

Міністерство освіти і науки України
Ужгородський національний університет

НАУКОВИЙ ВІСНИК
Ужгородського університету
Uzhhorod University SCIENTIFIC HERALD

Серія
Фізика
Series
Physics

Випуск **44**
Issue

2018

Журнал засновано у 1997 році та видається за рішенням
Редакційно-видавничої ради Ужгородського державного університету

Засновником журналу „Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика” є Ужгородський національний університет, фізичний факультет

Журнал включено до переліку наукових фахових видань з фізики, затвердженого Президією ВАК України

Редакційна колегія:

Професор, д.ф.-м.н. В.Різак (головний редактор), професор, д.ф.-м.н. П.Пуґа (заступник головного редактора), доцент, к.ф.-м.н. Н.Попович (відповідальний секретар) професори, д.ф.-м.н. Ю.Височанський, В.Лазур, І.Небола, О.Сливка, І.Студеняк, І.Шафраньош, доценти, к.ф.-м.н. П.Гуранич, М.Карбованець (Ужгородський національний університет), академік НАН України О.Шпеник (ІЕФ НАН України, м. Ужгород), професори, д.ф.-м.н. Ю.Баніс (Вільнюський університет), М.Зубек (Політехнічний університет, Гданськ, Польща), П.Копчанський (Інститут експериментальної фізики Словацької АН, м. Кошице), О.Фегер (Інститут фізики, Кошицький університет ім. Шафарика, Словаччина), В.Матолін (Карлів університет у Празі, Чехія), М.Краньчен (Університет Норд, Вараджін, Хорватія), А.Олеага (Університет країни Басків, м.Більбао, Іспанія), к.ф.-м.н. М.Вереш (Інститут фізики твердого тіла і оптики Вігнеровського фізичного дослідного центру Угорської академії наук, м. Будапешт), М.Гайфулін (Університет Лафборо, Велика Британія), Д.Орлов (Лундський університет, Швеція), Ю.Піґош (Токійський університет, Японія), В.Новосад (Аргонська національна лабораторія, США).

Відповідальний за випуск: Шевера І.В.

Редакція: Шевера І.В.

Тематика журналу „Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика”

охоплює:

фізику конденсованих систем,
ядерну фізику,
атомну та молекулярну фізику,
теорію поля та фізику елементарних частинок,
астрофізику,
фізичну електроніку,
прикладну фізику,
міждисциплінарну фізику та суміжні галузі науки, техніки,
історії фізики, хроніку, персоналії та бібліографію

**Рекомендовано до друку Вченою Радою
Ужгородського національного університету,
протокол № 12 від 20.12.2018 р.**

Адреса редакції:

вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000
Фізичний факультет УжНУ
e-mail: visnykuzhnufizyka@gmail.com

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації
Серія КВ № 7972, видане Державним комітетом телебачення і радіомовлення
від 09.10.2003 року

Ministry of Education and Science of Ukraine
Uzhhorod National University

**НАУКОВИЙ ВІСНИК
УЖГОРОДСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ**
Uzhhorod University SCIENTIFIC HERALD

Серія
Фізика
Series
Physics

Випуск **44**
Issue

2018

The journal was founded in 1997 and is published by
the Publishing Council of Uzhhorod National University

**The journal “Scientific Herald of Uzhhorod University. Series “Physics”
is founded by Faculty of Physics, Uzhhorod National University**

The journal is included in the list of scientific editions on Physics, approved by
the Higher Attestation Board of Ukraine

Editorial board:

Professor V.Rizak (Editor-in-Chief), Professor P.Puha (Deputy Editor-in-Chief), Associate Professor N.Popovich (Executive Secretary), Professors Yu.Vysochanskyi, V.Lazur, I.Nebola, O.Slyvka, I.Studeniak, I. Shafranyosh, Associate Professor P.Guranych, M. Karbovanec (Uzhhorod National University), Academician of Ukrainian National Academy of Science, Professor O. Shpenyk, (Institute of Electron Physics of Ukrainian National Academy of Science, Uzhhorod), Professors J.Banys (Vilnius University), M.Zubek (Gdańsk University of Technology, Poland), P.Kopchans'kyi (Institute of Experimental Physics of Slovak Academy of Science, Košice), V.Matolin (Charles University, Prague, Czech Republic), A.Feher (Pavol Jozef Šafárik in Košice, Slovak Republic), A.Oleaga (University of the Basque Country (UPV/EHU), Bilbao, Spain), M.Kranjčec (University North, Varaždin, Croatia), Associate Professor M.Verés (Institute for Solid State Physics and Optics, Wigner Research Centre for Physics of the H.A.S., Budapest, Hungary), Dr. Marat B. Gaifullin (Loughborough University, United Kingdom), Prof. Dmytro Orlov (Lund University, Sweden), PhD Yuriy Pihosh (The University of Tokyo, Japan), Senior Scientist Valentine Novosad (Argonne National Laboratory, USA). Editor of the issue: Prof. Maryan M.

Editorial notes by Shevera I. V.

The journal “Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics”

covers the topics:

condensed matter physics,
nuclear physics,
atomic and molecular physics,
field theory and elementary-particle physics,
astrophysics,
physical electronics,
applied physics,
interdisciplinary physics and adjacent fields of physics, engineering, history of physics,
chronicles, famous personalities and bibliography

**Recommended to publication by the Scientific Council
of Uzhhorod National University,
record № 12 from December 20th 2018**

The address of editorial board:

*Voloshyn Str. 54, Uzhhorod, 88000, Ukraine
Faculty of Physics Uzhhorod National University,
e-mail: visnykuzhnufizyka@gmail.com*

Certificate of State Registration of Printed Mass Media,
Series KV № 7972, issued by the State Committee of Radio and TV,
November 9th, 2003

ЗМІСТ

Л. Ю. ХАРХАЛІС, К. Є. ГЛУХОВ, Т. Я. БАБУКА, М. В. ЛЯХ, О. ДУЛКАЙ Динаміка конденсонних станів у шаруватих кристалах селеніду індію при пружних деформаціях	9
А. Ф. КАТАНИЦЯ, І. І. НЕБОЛА, І. П. СТУДЕНЯК Опис і фононні спектри кристалів типу $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$	23
Л. Ю. ХАРХАЛІС, О. О. КОРОЛЕВИЧ Особливості солітонних збуджень в кристалі In_4Se_3	30
В. В. БІЛАНІЧ, К. САСН, К. ФЛАСНВАРТ, В. С. БІЛАНІЧ, В. М. РІЗАК Дослідження процесів розм'якшення і кристалізації скловидного селену методом динамічного механічного аналізу	44
А. І. ПОГОДІН, М. І. КАЙЛА, М. Й. ФІЛЕП, О. П. КОХАН, І. П. СТУДЕНЯК Особливості кристалічної структури та механізм іонної провідності у твердих розчинах системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$	51
Д. І. БЛЕЦКАН, В. М. КАБАЦІЙ Фотолюмінесценція кристалічного і склоподібного тіогерманату свинцю	64
І. І. ТРИКУР, М. Ю. СІЧКА, І. Й. ЦЬОМА, В. М. РІЗАК Дослідження впливу детергенту тритон Х100 на властивості пурпурних мембран	75
Д. І. БЛЕЦКАН, І. П. СТУДЕНЯК, В. В. ВАКУЛЬЧАК Енергетична зонна структура, оптичні властивості і хімічний зв'язок кристалла $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$	82
Н. І. СВАТЮК, В. Т. МАСЛЮК, О. І. СИМКАНИЧ Радіологічний моніторинг, поняття: «радіаційна погода» та «радіаційна ідентифікація довкілля»	99
О. М. ПОП, К. С. ШАРОХІН, В. Т. МАСЛЮК, А. А. САЄНКО Гармонізація базових ядерних-фізичних констант в методі ядерного датування: стандартні множини нуклідів	109

В.О. БОРОВИК

Автоіонізація атома стронцію при збудженні $4p^6$ оболонки **118**

**Г. М. ГОМОНАЙ, В. І. РОМАН, Л. О. БАНДУРИНА,
О. І. ГОМОНАЙ, В. В. ЗВЕНИГОРОДСЬКИЙ, Ю. І. ГУТИЧ**

Припорогове збудження резонансної лінії $\lambda 132,2$ нм іона Pb^+ електронним ударом **126**

В. І. РОМАН, О. О. БОРОВИК

Електронне збудження квазіметастабільного стану $(4p^5 5s 5p)^4 S_{3/2}$ атома рубідію **136**

А. І. БУЛГАКОВА, А. М. ЗАВІЛОПУЛО

Мас-спектрометричні дослідження молекули глютаміну **141**

**О. В. СНИГУРСЬКИЙ, Л. Г. РОМАНОВА, О. В. ПАПП,
В. С. ВУКСТИЧ**

Мас-спектрометрія процесів дисоціативної іонізації молекул глютаміну **148**

**О. К. ШУАІБОВ, В. В. ДАНИЛО, О. Й. МИНЯ, А. О. МАЛІНІНА,
С. Ю. НЕЙМЕТ**

Наносекундний розряд в повітрі атмосферного тиску з екстонним внесенням парів заліза і міді в плазму та його застосування в нанотехнологіях **154**

В. В. ГУСТІ, Т. В. МАТЬОВКА

Програмно-апаратний комплекс для захисту RFID-міток банківських безконтактних платіжних карток на базі технологій PAYPASS (MASTERCARD) та PAYWAVE (VISA) від несанкціонованого зчитування **165**

CONTENT

L. Yu. KHARKHALIS, K. E. GLUKHOV, T. Ya. BABUKA, M. V. LYAKH, O. DULKAI Condenson states dynamics in the layered crystals of the indium selenides under elastic deformations	9
A. F. KATANYTSIA, I. I. NEBOLA, I. P. STUDENYAK Description and the basic spectrum of type crystals Cu_7GeS_5I	23
L. Yu. KHARKHALIS, O. O. KOROLEVYCH Peculiarities of soliton excitations in the In_4Se_3 crystal	30
V. V. BILANYCH, K. CSACH, K. FLACHBART, V. S. BILANYCH, V. M. RIZAK Investigation of the processes of softening and crystallization of glassy selenium by dynamic mechanical analysis method	44
A. I. POGODIN, M. I. KAYLA, M. Y. FILEP, O. P. KOKHAN, I. P. STUDENYAK Peculiarities of crystal structure and mechanism of ionic conductivity of solid solutions in system $Cu_6PS_5I-Cu_6AsS_5I$	51
D. I. BLETSKAN, V. M. KABATSIH Photoluminescence of crystalline and glassy lead thiogermanate	64
I. I. TRYKUR, M. Y. SICHKA, I. Y. TSOMA, V. M. RIZAK Study of the detergent triton X100 effect on the properties of purple membranes	75
D. I. BLETSKAN, I. P. STUDENYAK, V. V. VAKULCHAK Energy band structure, optical properties and chemical bonding of cu_7sis_5i crystal	82
N. I. SVATIUK, V. T. MASLYUK, O. I SYMKANICH Radiological monitoring, concept: "radiation weather" and "radiation identification of the environment"	99
O. M. POP, K. S. SHAROKHIN, V. T. MASLYUK, A. A. SAENKO Harmonization of basic nuclear-physical constants in the nuclear dating method: standard sets of nuclide	109

V.O. BOROVIK The $4p^6$ autoionization of strontium atom	118
A. N. GOMONAI, V. I. ROMAN, L. O. BANDURYNA, A. I. GOMONAI, V. V. ZVENIHORODSKY, YU. I. HYTYCH Near-threshold excitation of the $\lambda 132.2$ nm resonance line of the Tl^+ ion by electron impact	126
V. I. ROMAN, A. A. BOROVIK Electron-impact excitation of the $(4p^5 5s 5p)^4 S_{3/2}$ quasimetastable state in rubidium atom	136
A. I. BULHAKOVA, A. N. ZAVILOPULO Mass spectrometric research glutamine molecule	141
A. V. SNEGURSKY, L. G. ROMANOVA, A. V. PAPP, V. S. VUKSTICH Mass spectrometry of processes of dissociative ionization of glutamine molecules	148
O. K. SHUAIBOV, V. V. DANYLO, O. Y. MINYA, A. A. MALININA, S. YU. NEYMET Nanosecond discharge in atmospheric pressure air with ectonic introduction of iron and copper vapor in plasma and its application in nanotechnology	154
V. V. HUSTI, T. V. MATYOVKA Software complex for protection of rfid-tag of bank contactless payment card based on paypass (mastercard) and paywave (visa) technologies from unprecreated reading	165

УДК 538.9

PACS 71.20.–b, 71.38.–k, 71.20 Nr

DOI: 10.24144/2415-8038.2018.44.9-22

L.Yu. Kharkhalis¹, K.E. Glukhov¹, T.Ya.Babuka^{1,2}, M.V.Lyakh¹,

O. Dulkai¹

¹ Institute for Solid State Physics and Chemistry, Uzhgorod National University, 54 Voloshyn St., 88000 Uzhgorod, Ukraine

² Institute of Physics, Jan Dlugosz University in Czestochowa, Al. Armii Krajowej 13/15, 42200 Czestochowa, Poland, e-mail: lkharkhalis@gmail.com

CONDENSON STATES DYNAMICS IN THE LAYERED CRYSTALS OF THE INDIUM SELENIDES UNDER ELASTIC DEFORMATIONS

The conditions of self-consistent localized state formation connected with the interaction between an electron and the longitudinal acoustic phonon in the In_4Se_3 and $\beta\text{-InSe}$ crystals have been investigated. In the consequence of studying of the deformation influence on the dispersion law with the low-energy non-parabolicity the evolution of appearance or disappearance of the condenson states have been established. The main characteristics such as binding energy and localization radii of the condenson states are determined.

Keywords: indium selenides, dispersion law with low-energy non-parabolicity, homogeneous deformation, condenson states

1. Introduction

As it is known [1-3], the interaction between an electron and the longitudinal acoustic phonon in the homopolar crystals leads to the formation of self-consistent localized state called as condensons. The dispersion law is crucial in the phenomena of the charge carrier localization. For the first time we have shown that the charge inhomogeneity in the form of the “multicondenson drops” (early it was possible for only the one-dimensional materials) is realized in the layered In_4Se_3 crystal owing to its dispersion law with low-energy non-parabolicity and peak-like density of states of $E^{-1/4}$ type [4,5]. Today, the developed by us condenson state

concept for the In_4Se_3 crystal is used [8,9] for the explanation of its unique high thermoelectric figure of merit [10]. Considering the thermoelectric properties of the In_4Se_3 [8, 9] we experimentally corroborate the existence of the condenson states in this crystal. With results obtained in works [8, 9] it can be concluded that formation of the condenson state can be controlled by cationic (Sn) and anion (Te) substitution too.

It is of interest to investigate the charge carrier localization phenomenon in other InSe layered crystal where accordingly to our simulation [6, 7] its band structure can be considered as initial to the band structure of In_4Se_3 . As it follows from *ab initio* calculations of the energy spectra under pressure [6], the

shape of the top of the valence band of deformed β -InSe resembles the shape of the valence and conduction bands of the In_4Se_3 crystal in the k_x - direction of the Brillouin zone, that it is the result of an increase of negative coefficients of the squared power terms and the possible decrease of the coefficients of the four power terms of the k -vector components. Therefore, from this point of view, it is of interest to study the dynamics of the inhomogeneous states of the condensation type, their appearance or disappearance which connected with intensification or weakening of the low-energy non-parabolicity of the dispersion law owing to deformation induced by the external factors. In the second section of our work, the theory of the condensation state in In_4Se_3 crystal will be present. Investigation of the impact of deformation effects on the low-energy non-parabolicity of the dispersion law

and the condition of the condensation state formation are given in section 3. In section 4, investigation of the condensation states in the β -InSe crystal is shown. We summarize our results in section 5.

2. Theory of condensation states in the 3D – In_4Se_3 layered crystal

A crystal In_4Se_3 , in which it was founded the condensation related thermoelectric properties [8, 9], has the complicated structure composed of one-dimensional chains of In and non-flat warped two-dimensional ion-covalent layers In – Se [11, 12].

The dispersion law with the additional four power terms of the wave vector [4-6, 13], which describes the dispersion dependences in the vicinity of the forbidden energy gap (Fig.1a), has the form:

$$E(\vec{k}) = Ak_x^2 + Bk_y^2 + Ck_z^2 + A_1k_x^4 + B_2k_y^4 + C_3k_z^4 \quad (1)$$

Here quadratic term coefficients A, B, and C have the negative values.

Using equation (1), the especial condensation state in the framework of theory developed by Dejgen and Pekar [1] in this 3D-crystal was theoretically predicted. The condensation state is a kind of a polaron state,

where a conduction electron is localized in the region deformed by itself due to the deformational interaction between the electron and acoustic phonons. As it was shown in the continual and deformation potential approaches [4, 5] the energy functional can be written as

$$E(\Psi) = E_0(\Psi) - \tilde{A} \int |\Psi|^4 d^3\vec{r}, \quad (2)$$

Where

$$E_0(\Psi) = \int \left[A \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)^2 + B \left(\frac{\partial \Psi}{\partial y} \right)^2 + C \left(\frac{\partial \Psi}{\partial z} \right)^2 \right] d^3\vec{r} + \int \left[A_1 \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \right)^2 + B_1 \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} \right)^2 + C_1 \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right)^2 \right] d^3\vec{r} \quad (3)$$

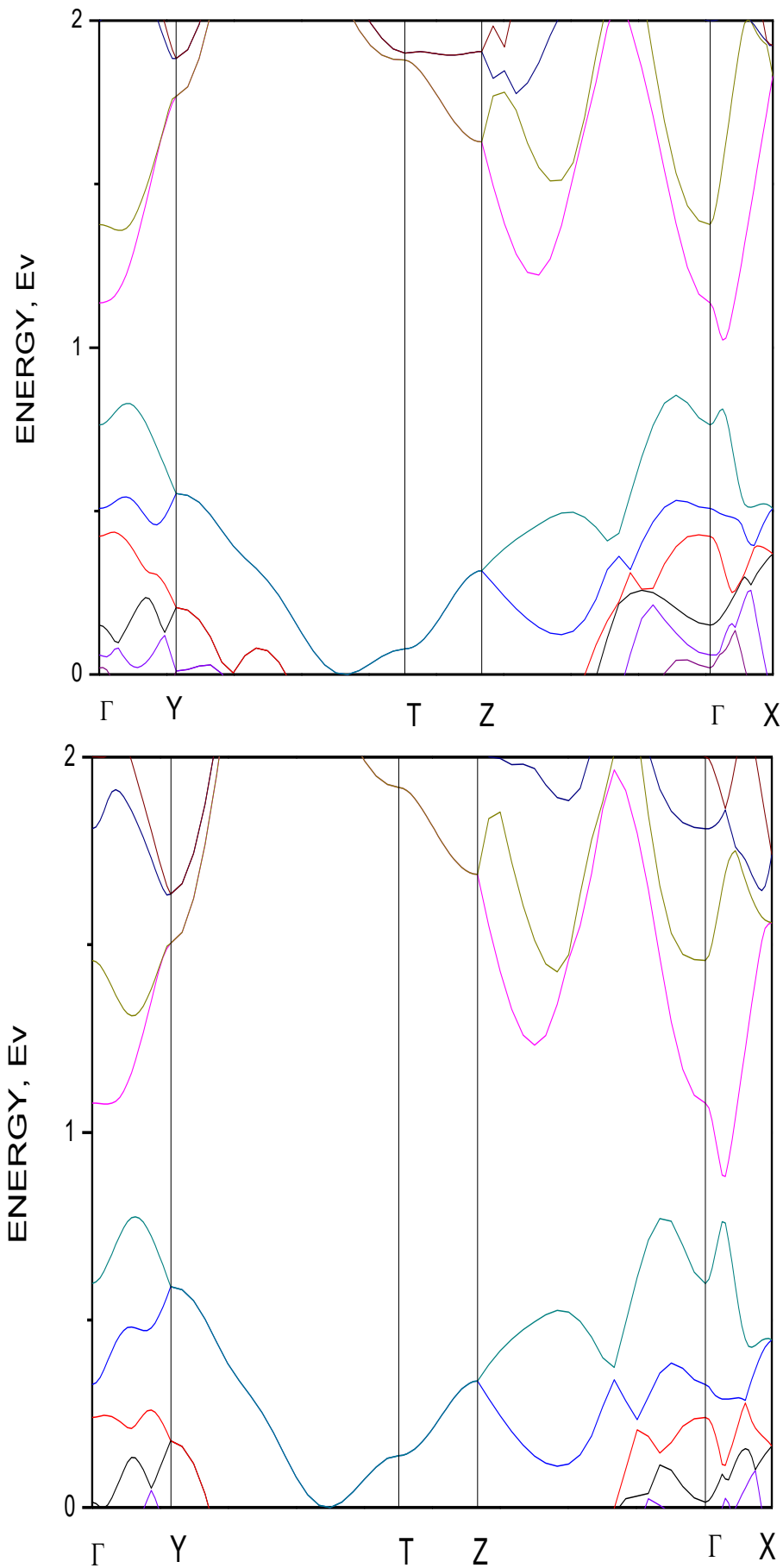


Fig.1. Energy structure fragments in the vicinity of the energy gap for the undeformed In_4Se_3 and for In_4Se_3 under pressure.

determines the kinetic energy of the charge carriers, the parameter \tilde{A} describes the electron-phonon interaction through the

deformation potential [4, 5]. At the checking of the probe function in the form:

$$\Psi(r) = \left(\frac{\mu\sqrt{2}}{(a_1 a_2 a_3)^{1/3}} \right)^{3/2} \exp \left[-\pi\mu^2 \left[\left(\frac{x^2}{a_1} \right)^2 + \left(\frac{y^2}{a_2} \right)^2 + \left(\frac{z^2}{a_3} \right)^2 \right] \right] \quad (4)$$

expression (2) leads to the appearance of the localized condensation states in the In_4Se_3

crystal. Localization radii r_c of these states are determined from the relationship:

$$\pi\mu \left(\frac{x^2}{a_1^2} + \frac{y^2}{a_2^2} + \frac{z^2}{a_3^2} \right)_{min} \quad (5)$$

Here a_1, a_2, a_3 are the lattice parameters, μ_{min} is a dimensionless variational parameter at which $E(\mu)$ has a minimum. The dispersion law coefficients and the electron-phonon interaction parameter insert the main contribution in μ_{min} and $E(\mu)$ correspondingly.

Our investigations of the band structures for the In_4Se_3 crystals indicate on the transformation of both the conduction band and valence band under pressure (Fig.1, b). In this case, in the next paragraph of our work, we will analyze the effect of the transformation of the dispersion law non-parabolicity under elastic deformation on the parameters of the condensation states in the In_4Se_3 crystal.

3. Impact of deformation effects on the low-energy non-parabolicity of the dispersion law and the condition of the condensation state formation in the In_4Se_3 crystal

It is noted that our first investigation of the deformation influence (namely, shear strain) on the dispersion law of the charge carriers in the vicinity of the energy gap for the In_4Se_3 crystal were carried out in [7, 15]. In the framework of the group-theoretical analysis together the Pikus' method of invariants [16] for the model of interacting bands in In_4Se_3 it was shown [7, 15], that the parabolic dispersion law in the $k_z (k_y)$ direction at the presence of the shear strains of ε_{xz} and ε_{xy} type ($\sim k^2$) which are non-diagonal components of the secular matrix $D(\vec{k}, \vec{\varepsilon})$, transformed into dispersion law with the low-energy non-parabolicity, that is favorable for the realization of the condensation states. We also have shown [17] that with taking into consideration of the uniaxial strain the tensor components $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}$ and ε_{zz} can be led to the change of already existed low-energy non-parabolicity of the dispersion law of electrons and holes of the In_4Se_3 crystal:

$$E(\vec{k}, \varepsilon) = E_0 + Ak_x^2 + Bk_y^2 + Ck_z^2 + A_1k_x^4 + B_1k_y^4 + C_1k_z^4 + b_{xx}\varepsilon_{xx} + b_{yy}\varepsilon_{yy} + b_{zz}\varepsilon_{zz} \quad (6)$$

To determine the components of the dispersion law (6) and deformation potential tensor components b_{ij} the calculations of the band structure of both the undeformed and deformed In_4Se_3 crystal was performed by us.

As it is known, the additional potential energy is obtained from the comparison of the energies corresponding to the initial localization of the conduction band minimum and the valence band maximum and their localization after crystal stresses:

$$E(P) = E_0 + \sum_{i,j} b_{ij}^n \varepsilon_{ij} \quad (7)$$

The dispersion law coefficients (6), obtained by means of the approximation method of the dispersion relations in the vicinity of the main extreme of the conduction and valence bands

in the Γ -X, Γ -Y and Γ -Z directions of the Brillouin zone, and calculated deformation potentials in the Tables 1 and 2 are presented.

Table 1

Parameters of the dispersion law (6) for undeformed and deformed In_4Se_3 crystal

Γ -X		Γ -Y		Γ -Z	
$A_v, eV \cdot \text{\AA}^2$	50.896	$B_v, eV \cdot \text{\AA}^2$	15.155	$C_v, eV \cdot \text{\AA}^2$	8.0284
A_c	-109.307	B_c	7.455	C_c	19.039
$A_{1v}, eV \cdot \text{\AA}^4$	-16562.624	$B_{1v}, eV \cdot \text{\AA}^4$	-1040.081	$C_{1v}, eV \cdot \text{\AA}^4$	-212.060
A_{1c}	26143.619	B_{1c}	452.512	C_{1c}	-110.786
ε_{xx}					
$A_v, eV \cdot \text{\AA}^2$	41.737	$B_v, eV \cdot \text{\AA}^2$	13.696	$C_v, eV \cdot \text{\AA}^2$	7.678
A_c	-101.432	B_c	8.985	C_c	19.708
$A_{1v}, eV \cdot \text{\AA}^4$	-14901.927	$B_{1v}, eV \cdot \text{\AA}^4$	-1053.350	$C_{1v}, eV \cdot \text{\AA}^4$	-201.482
A_{1c}	25002.791	B_{1c}	390.281	C_{1c}	-122.319
ε_{yy}					
$A_v, eV \cdot \text{\AA}^2$	37.777	$B_v, eV \cdot \text{\AA}^2$	11.098	$C_v, eV \cdot \text{\AA}^2$	5.242

A_c	-104.734	B_c	5.736	C_c	17.325
$A_{1v}, eV \cdot \text{Å}^4$	-14967.350	$B_{1v}, eV \cdot \text{Å}^4$	-897.879	$C_{1v}, eV \cdot \text{Å}^4$	-172.166
A_{1c}	25912.379	B_{1c}	552.432	C_{1c}	-99.321
ε_{zz}					
$A_v, eV \cdot \text{Å}^2$	66.645	$B_v, eV \cdot \text{Å}^2$	16.305	$C_v, eV \cdot \text{Å}^2$	9.097
A_c	-115.848	B_c	6.038	C_c	18.473
$A_{1v}, eV \cdot \text{Å}^4$	-18634.322	$B_{1v}, eV \cdot \text{Å}^4$	-1028.489	$C_{1v}, eV \cdot \text{Å}^4$	-232.799
A_{1c}	26639.291	B_{1c}	474.299	C_{1c}	-88.287

Table 2

Deformation potentials for the In_4Se_3 crystal

b_{xx}^v, eV	b_{xx}^c, eV	b_{yy}^v, eV	b_{yy}^c, eV	b_{zz}^v, eV	b_{zz}^c, eV
-0.242	0.190	2.870	0.916	-2.396	-1.585

Table 3

Condenson parameters for undeformed and deformed In_4Se_3 crystal

	$\varepsilon = 0$	ε_{xx}	ε_{yy}	ε_{zz}
E_b, eV	-0.021	-0.017	-0.021	-0.026
$r_c^0, \text{Å}$	128.0	133.5	128.3	122.8
μ_{\min}	0.040	0.038	0.040	0.042

In a consequence of the performed calculations, it was founded that the coefficients of both quadratic and four power

terms of the k -vector components in the dispersion law (6) for electrons and holes under uniaxial deformations essentially

change. Besides the decrease of the displaced extreme depth for the conduction band in the Γ -X direction under uniaxial stresses along [100] and [010] directions and the enhancement of the extreme depth along [001] take place.

Using obtained coefficients, in the framework of the continuum and deformation potentials approaches on the basis of relationships (2)-(5) and (6) we determined the parameters of condenson states (see Table 3).

4. Investigation of the condenson states in the β -InSe crystal

As it follows from our earlier investigations [6], dispersion law with the four power terms of the k -vector components is not a unique one which characterizes only the In_4Se_3 crystal. Dispersion law with low-energy non-parabolicity and the abnormal anisotropy takes place in the deformed InSe crystal for β and γ - modifications too [6,18-21]. In [5] we performed the calculations of the band

structure of both the undeformed and deformed β -InSe crystal and obtained the analytical dependence of the type (1) which describes the dispersion relations in the vicinity of the energy gap along main Γ -K, Γ - M and Γ -A directions in Brillouin zone of the hexagonal system. It was shown [6] the low-energy non-parabolicity in the β -InSe crystal under hydrostatic pressure becomes more expressively similar to one in the In_4Se_3 crystal. It suggests the similarity of the dispersion laws for charge carriers in the In_4Se_3 and in the deformed γ -InSe and β -InSe crystals. Such dispersion law allows us to produce the specific condenson states due to the electron-phonon interaction in the β -InSe layered crystal.

The dispersion relation in the form (1) for the β -InSe layered crystal is confirmed too by the means of the investigations of the dispersion law in the vicinity of the Brillouin zone center in the framework of the Pikus' method of invariants [16]:

$$E(\vec{k}, \varepsilon) = E_0 + A(k_x^2 + k_y^2) + Bk_z^2 + C(k_x^2 + k_y^2)^2 + Dk_z^4 + a(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + b\varepsilon_{zz} \quad (8)$$

The obtained coefficients of the dispersion law and the values for the

parameters of deformational potentials in Tables 4, 5 are presented.

Table 4.

Dispersion law parameters for undeformed and deformed β -InSe crystal [17, 22]

Γ -A		Γ -M	
$B_v, eV \cdot \text{\AA}^2$	-64.696	$A_v, eV \cdot \text{\AA}^2$	-2.322
B_c	61.069	A_c	27.348
$D_v, eV \cdot \text{\AA}^4$	4501.849	$C_v, eV \cdot \text{\AA}^4$	-5.179

D_c	-4515.058	C_c	-262.789
ε_{xx}			
$B_v, eV \cdot \overset{0}{A^2}$	-69.639	$A_v, eV \cdot \overset{0}{A^2}$	-1.898
B_c	66.223	A_c	30.907
$D_v, eV \cdot \overset{0}{A^4}$	5564.173	$C_v, eV \cdot \overset{0}{A^4}$	-17.549
D_c	-5561.285	C_c	-264.913
ε_{zz}			
$B_v, eV \cdot \overset{0}{A^2}$	-62.428	$A_v, eV \cdot \overset{0}{A^2}$	-1.849
B_c	58.930	A_c	39.872
$D_v, eV \cdot \overset{0}{A^4}$	4104.599	$C_v, eV \cdot \overset{0}{A^4}$	-31.758
D_c	-4121.515	C_c	-451.889

Table 5

Deformation potentials for the β -InSe layered crystal

b_{xx}^v, eV	b_{xx}^c, eV	b_{zz}^v, eV	b_{zz}^c, eV
1.087	7.049	-14.298	-3.326

In considered case of the interaction between an electron and the longitudinal acoustic

phonon and using of the dispersion law (8) the energy functional can be written as

$$\begin{aligned}
 E_0[\Psi, u] = & \int \left[A \left(\left(\frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial y} \right)^2 \right) + B \left(\frac{\partial \Psi}{\partial z} \right)^2 \right] d^3 \vec{r} + \int \left[C \left(\left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \right)^2 + \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} \right)^2 \right) + D \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right)^2 \right] d^3 \vec{r} + \\
 & + \int \left[2C \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \right) \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} \right) \right] d^3 \vec{r} + \int \sum_{ij} b_{ij} u_{ij} |\Psi|^2 d^3 \vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad (9)
 \end{aligned}$$

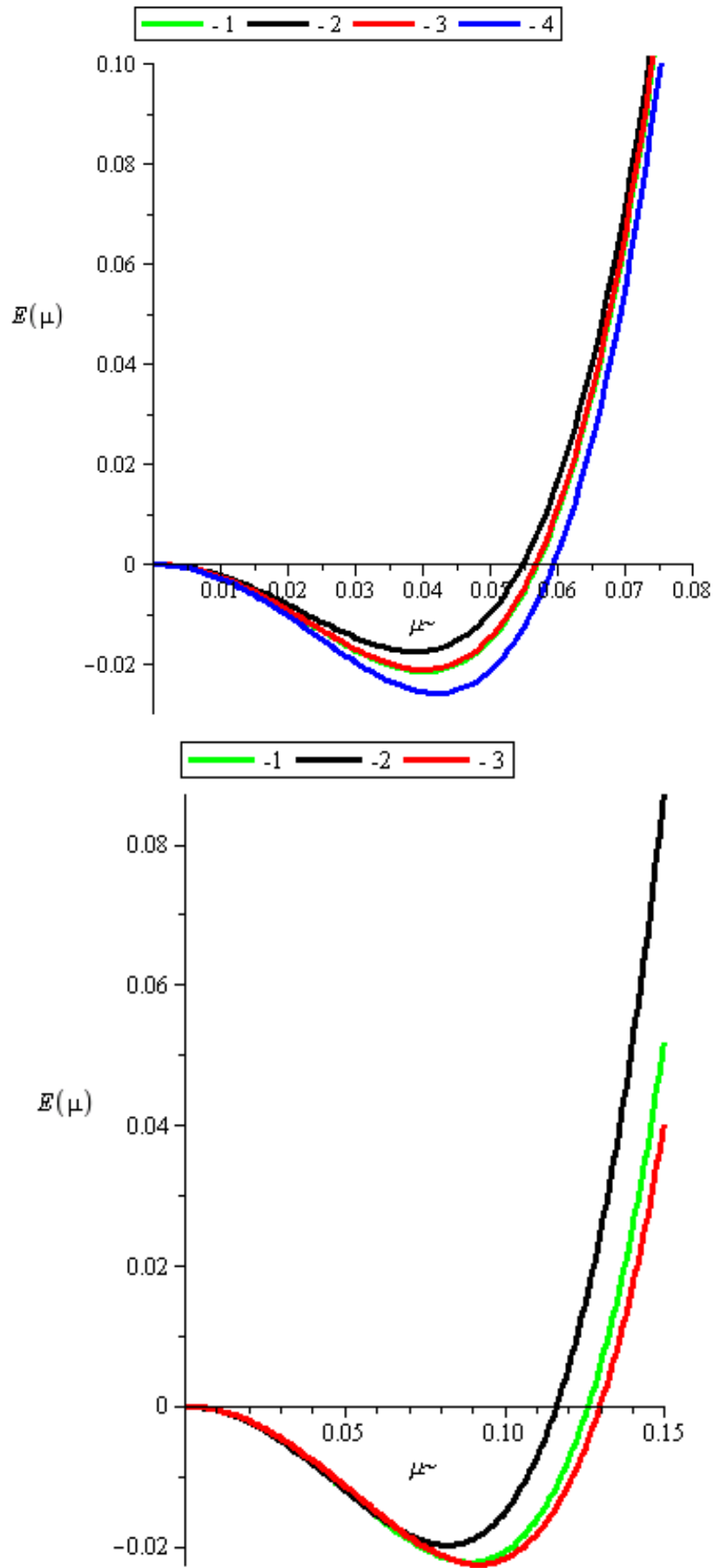


Fig.2. Functional dependences $E(\mu)$ for the undeformed and deformed In_4Se_3 and $\beta\text{-InSe}$ crystals.

Substituting the parameters A , B , C and D of the dispersion law from the Tabl. 4 in the equations (9), we obtain the condenson parameters for the β -InSe crystal (Table 6). Here the integration in (9) is performed over the Brillouin zone for the hexagonal lattice. For this purpose, we adapt the following values of the elastic tensor components: $C_{11} = C_{22} = 73.0$ GPa, $C_{12} = 27.0$ GPa, $C_{13} = 30.0$ GPa, $C_{33} = 36.0$ GPa [23].

As it follows from our evaluations the condenson states (“electron + lattice

deformation”) are not formed at given parameters of the dispersion law (8). However, the localized states of “hole+lattice deformation” type can be realized in the β -InSe crystal (Fig 2b).

The dependences for the localized electron energy for In_4Se_3 crystal (Fig. 2a) and the localized holes energy for InSe (Fig. 2b) versus the variational parameter μ have the forms.

Table 6

Localized states parameters for the holes in undeformed and deformed β -InSe crystal

	$\varepsilon = 0$	ε_{xx}	ε_{zz}
E_b, eV	-0.022	-0.0198	-0.023
$r_c^0, \text{\AA}$	41.21	44.71	40.10
μ_{\min}	0.089	0.082	0.092

Thus, as it follows from Tables 3 and 6, binding energy E_b for the condensons changes in dependence on uniaxial deformations. More stable condenson states in the In_4Se_3 crystal occur in the presence of the stress along the strong bond (at ε_{zz}). On the contrary, the binding energy decrease at the action of the uniaxial stress along the weak bond [100] (normally to the layers) that can be led to the disappearance of the condenson states. In the β -InSe crystal the binding E_b is smaller in the presence of the axial deformations along the Γ -M direction. The radii r_c of the condenson state localization are bigger for In_4Se_3 than for β -InSe crystal.

5. Conclusion

Basing on the first-principles

calculations of the band structures under the pressure effect for the layered crystals of the indium selenides, characterized by unusual dispersion with the low-energy non-parabolicity, one concludes that the existing potential relief in both the conduction and valence bands for the In_4Se_3 and β -InSe crystals can be changed owing to the insignificant stresses when the spectrum transformation is observed. In favor of later there are testified the valuations of the coefficients of the quadratic and four power terms of the wave vector components in the dispersion laws (6) and (8) for the electrons and holes, and also the calculations of the effective masses [17, 22] and the main characteristics (binding energy and localization radii) of the condenson states under elastic deformation.

Thus, our obtained results show that the charge inhomogeneity regions in the form of

the condensation, which takes place in the In_4Se_3 and $\beta\text{-InSe}$ three-dimensional semiconductors can be changed in the presence of the stresses. It explains why in the undeformed $n\text{-InSe}$ hexagonal crystal, where according to our investigations the condensation states are not realized, the high thermoelectric efficiency similar to the In_4Se_3 crystal [24] has been not achieved. However, as it follows from [24], the increase of the dimensionless figure of merit for the heterostructure $\text{InSe}/\text{In}_4\text{Se}_3$ was discovered owing to the essential decrease of

the thermal conductivity. In our opinion this fact can be connected with the charge carriers scattering on the self-consistent localized states. One waits that the lattice mismatch strains can appear in the result of the formation of this heterostructure. It leads to the significant changing of the electron structure and to the occurrence of the favorable conditions for the condensations accordingly. Our studies can be useful for the question solution of the further enhanced thermoelectricity in the indium selenides.

REFERENCES

1. Deigen M.F., Pekar S. I. (1951), "About the electron state of conductivity in the ideal homopolar crystal", [O sostojanii elektrona provodivosti v idealnom homeopolarnom kristalle"], Zh. Eksp. Teor. Fiz, V. 21(7), pp. 803-808.
2. Kochelap, V.A., Sokolov V.N., Vengalis B.Yu. (1984), Phase Transitions in Semiconductors with Deformational Electron-Phonon Coupling, [Fazovyie perekhody v poluprovodnikakh s deformatsionnoy elektron-fononnym vzaimodejstviem], Naukova dumka, Kiev.
3. Kibis O.V. (1995), "Condensation formation in the quasidimensional layers of the hole semiconductors" ["Obrazovanie kondensonov v kvazidvumernykh sloyakh dyrochnykh poluprovodnikov"], Semiconductors, No. 1, 29, pp. 125- 132.
4. Bercha D.M., Kharkhalis L.Yu., Bercha A.I., Sznajder M. (1997), "Low-energy nonparabolicity and condensation states in In_4Se_3 crystals", ["Nizkoenergeticheskaja neparabolichnostj I kondensonnije sostoyania v kristallakh In_4Se_3 "], Semiconductors, No.11, 31, pp. 1299-1303.
5. Bercha D.M., Kharkhalis L.Yu., Bercha A.I., Sznajder M. (1997), "Band Structure and Condensation States in In_4Se_3 Crystals", Phys. Stat. Sol (b), 203, pp. 427 - 440.
6. Sznajder M., Rushchanskii K.Z., Kharkhalis L.Yu., Bercha D.M. (2006), "Similarities of the band structure of In_4Se_3 and InSe under pressure and peculiarities of the creation of the band gap", Phys. Stat. Sol. (b), No.3, 243, pp. 592–609.
7. Bercha D.M., Kharkhalis L.Yu., Sznajder M., Rushchanskii K. Z., Slipukhina I.V. (2008), "Consequences of low-energy non-parabolicity of the dispersion laws for physical parameters and manifestation of new effects in strongly anisotropic crystals", ["Naslidky nizkoenergetychnoi neparabolichnosti zakoniv dispersii dlja fizychnykh parametriv ta proyave novykh efektiv u silno anizotropnykh kristalakh"], Journal of Physical

- Studies, V.12 (4), pp. 4604-1- 4604-6.
8. Lim Y.S., Jeong M., Seo W.-S., Lee J.-H., Park C.H., Sznajder M., Kharkhalis L.Yu., Bercha D.M., Jang J. (2013), “Condensation state and its effects on thermoelectric properties in In_4Se_3 ”, *J.Phys.D.: Appl.Phys.*, 46, pp. 275304-275308.
 9. Jeong M., Lim Y.S., Seo W.-S., Lee J.-H., Park Ch.-H., Sznajder M., Kharkhalis L.Yu., Bercha D.M., Yang J. (2013), “Condensation-related thermoelectric properties and formation of coherent nanoinclusions in Te-substituted In_4Se_3 ”, *Journ. of Materials Chemistry A.*, 1, pp. 15342-15347.
 10. Rhyee J.-S., Lee K.H., Lee S.M., et al. (2009), “Peierls distortion as a route to high thermoelectric performance in $\text{In}_4\text{Se}_{3-2d}$ ”, *Nature*, No.18, 459, pp. 965-968.
 11. Hogg J.H.C., Sutherland H.H., Williams D.J. (1971), “Crystallographic Evidence for the existence of the phases In_4Se_3 and In_4Te_3 which contain the homonuclear triatomic cation $(\text{In}_3)^{5+}$ ”, *Chem. Commun.*, No 23, pp. 1568-1569.
 12. Hogg J.H.C., Sutherland H.H., Williams D.J. (1973), “The crystal Structure of In_4Se_3 ”, *Acta Crystallogr.*, No. 8, B.29, pp. 1590-1593.
 13. Bercha D.M., Mitin O.B., Kharkhalis L.Yu., Bercha A.I. (1995), “Nature of the band spectrum peculiarities of the In_4Se_3 crystal”, [“Priroda osobennostej zonnogo spectra kristalla In_4Se_3 ”], *Physics of the Solid States*, No. 11, 37, pp. 3233-3240.
 14. Sznajder M., Lim Y.S., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Bercha D.M. (2012), “Parameters of an unique condensation state in the structure of the In_4Se_3 crystal”, *Acta Physica Polonica A.*, No. 6, 122, pp. 1115 – 1117.
 15. Slipukhina I.V., Kharkhalis L.Yu., Bercha D.M. (2006), “Influence of shear strains and interstitial impurities on the dispersion laws of In_4Se_3 layered crystals”, [“Vplyv zsvnykh deformacij I domishok vprovadzhennya na zakony dyspersii sharuvatykh krystaliv In_4Se_3 ”] *Uzhgorod University Scientific Herald. Series Physics*, No. 19. pp.14-19.
 16. Bir G.L., Pikus G.E. (1972), *Symmetry and deformational effects in semiconductors*, [Simmetrija i deformacionnye effecty v poluprovodnikakh], Nauka, Moscow, 584 p.
 17. T.Ya.Babuka, K.E. Glukhov. (2016), “Investigation of the energy and structural parameters of strained $(\beta\text{-InSe})_n/(\text{In}_4\text{Se}_3)_m$ superlattices”, *Superlattices and Microstructures*, pp. 1-10
 18. Olguin D., Cantarero A., Ulrich C., et al. (2003), “Effect of pressure on structural properties and energy band gaps of $\beta\text{-InSe}$ ”, *Phys.Stat.Sol. (b)*, No. 2, 235, pp. 256 - 463.
 19. G. da Costa P., Dandrea R.G., Wallis R.F., Balkanski M. (1993), “First principles study of the electronic structure of $\gamma\text{-InSe}$ and $\beta\text{-InSe}$ ”, *Phys. Rev. B.*, No. 19, 48, pp. 14135-14141.
 20. Segura A., Manjon F.J., Errandonea D., et al. (2003), “Specific features of the electronic structure of III-VI layered semiconductors: recent results on structural and optical measurements under pressure and electronic structure calculations”, *Phys.Stat.Sol (b)*, No.2, 235, P. 267.

21. Manjon F.J., Errandonea D., Segura A., et al. (2001), “Experimental and theoretical study of band structure of InSe and In_{1-x}Ga_xSe (x<0.2) under high: direct to indirect crossovers” Phys. Rev. B., 63, pp. 125330-1-125330-12.
22. Babuka T.Ya., Gukhov K.E. (2014), “Modeling of the energy states of the strain heterostructures on the base of β -InSe/In₄Se₃”, [Modelyuvannya energetychnykh staniv v napruzhenykh heterostrukturakh na osnovi β -InSe/In₄Se₃], Uzhgorod University Scientific Herald. Series Physics., No. 36, pp. 7-12.
23. Belen’kii, G.L., Salaev E.Yu., Suleimanov, R.A. (1988), “Deformation effects in layer crystals”, Advances in Physical Sciences, [“Deformatsionnie yavlenia v sloistykh kristallakh ”], Sov. Phys. Usp., V. 31, No. 5, pp. 434–455.
24. Lee M.H., Rhyee J.S., Vaseem M., et al. (2013), “Thermoelectric properties of SrTiO₃ nano-particles dispersed indium selenide bulk composites”, Applied Physics Letters., 102, pp. 223901-1-223901-4.

Стаття надійшла до редакції 15.10.2018.

Л.Ю. Хархалис¹, К.Е. Глухов¹, Т.Я. Бабука^{1,2}, М.В. Лях¹, О. Дулкай¹

¹ Ужгородский национальный университет, 54, ул. Волошина, 88000 Ужгород, Украина

² Институт физики, Университет им. Яна Длугоша в Ченстохове, ал. Армии Крайовой, 13/15, 42200 Ченстохова, Польша

ДИНАМИКА КОНДЕНСОННЫХ СОСТОЯНИЙ В СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ СЕЛЕНИДА ИНДИЯ ПРИ УПРУГИХ ДЕФОРМАЦИЯХ

Исследованы условия возникновения самосогласованных локализованных состояний, обусловленных взаимодействием электронов с деформацией решетки, в селенидах индия In₄Se₃ и β -InSe и проанализировано влияние на них упругих деформаций. В результате установлена эволюция появления или исчезновения конденсонных состояний и определены их основные характеристики (энергию связи и радиус конденсона).

Ключевые слова: Селениды индия; Закон дисперсии с низкоэнергетической непараболичностью; Упругая деформация; Конденсонные состояния

Л.Ю. Хархаліс¹, К.Є. Глухов¹, Т.Я. Бабука^{1,2}, М.В. Лях¹, О. Дулкай¹

¹Інститут фізики і хімії твердого тіла, Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

²Інститут фізики, Університет імені Яна Длугоша в Ченстохові, 42200 Ченстохова, ал. Армії Крайової, 13/15, Польща

ДИНАМІКА КОНДЕНСОННИХ СТАНІВ У ШАРУВАТИХ КРИСТАЛАХ СЕЛЕНІДУ ІНДІЮ ПРИ ПРУЖНИХ ДЕФОРМАЦІЯХ

Досліджено умови виникнення самоузгоджених локалізованих станів, зумовлених взаємодією електронів з деформацією ґратки, в селенідах індію In_4Se_3 і $\beta\text{-InSe}$ та проаналізовано вплив на них пружних деформацій. У результаті встановлена еволюція появи або зникнення конденсонних станів і визначені їхні основні характеристики (енергію зв'язку та радіус конденсона).

Ключові слова: Селеніди індію; Закон дисперсії з низькоенергетичною непараболічністю; Пружна деформація; Конденсонні стани

© Ужгородський національний університет

УДК: 548.3

PACS: 61.66.Fn

DOI: 10.24144/2415-8038.2018.44.23-29

А.Ф. Катаниця, І.І. Небола, І.П. Студеняк

Ужгородський національний університет, 54, вул. Волошина, 88000, Ужгород,

e-mail: ivan.nebola@uzhnu.edu.ua

ОПИС І ФОНОННІ СПЕКТРИ КРИСТАЛІВ ТИПУ $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$

Розглянута кристалічна структура типу $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ і проведено її надпросторовий опис, розглядаючи останню як природну надгратку. Приведено повний (3+3)-мірний базис, сукупність векторів модуляції та масових модуляційних функцій. Проведено розрахунок дисперсії фононного спектру, наведено дисперсійні залежності фононного спектру у високосиметричних напрямках ($\Gamma - X - M - R - \Gamma - M$) зони Бріллюена кристалу $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$.

Ключові слова: аргіродити, кристалічна структура, надгратка, надпросторова симетрія, фононний спектр, Maple.

Вступ

Суперіонні провідники (СП) успішно використовуються для розробки іонно-селективних електродів [1], високотемпературних нагрівних елементів [2], інтеграторів, генераторів з автоматичною розгорткою і т.д. [3]. Крім того, залишаються актуальними розробки, направлені на покращення параметрів акумуляторних батарей, паливних комірок, газових сенсорів та інших електрохімічних пристроїв [1-5]. Потенційно перспективними СП є різні

представники сімейства аргіродитів, включаючи сполуку $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$, моделювання й дослідження властивостей якої лягли в основу даної роботи.

Кристалічна структура сполуки $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$

Дослідження кристалічної структури високотемпературної фази сполуки $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ було розпочато у роботі [6], де наведено параметри ґратки, координати атомів, заселеність, кути і відстані, що характеризують розміщення атомів у

кристалічній ґратці. Аналіз кристалічної структури сімейства аргіродиту вказує на значну зміну заселеності ряду кристалографічних позицій.

У роботах [7, 8] для розрахунку значень фононних частот кристалу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ була вибрана модель кристалічної структури із деякою зміною координат атомів і їх заселеності, що приводить останню до структури з природньою надґраткою і нульовою заселеністю позиції $\text{Cu}(2)$, (всі кристалічні позиції моделі приведені в таблиці 1). Така модель кристалічної структури дозволила

провести розрахунки методом *ab initio* значень фононних частот в точці Γ [7] і дисперсійних залежностей фононного спектру по зоні Бріллюена [8].

Така модель кристалічної структури, слідуючи [8-11], може бути описана, як окупаційно-модульована гранецентрована кубічна (ГЦУ) надґратка $((8a, 8a, 0), (8a, 0, 8a), (8a, 8a, 0))$. Для цього використаємо $(3+3)$ - мірний простір з базисами прямого і оберненого простору в метриці гранецентрованої (ГЦК) $((a, a, 0), (a, 0, a), (a, a, 0))$:

$$\begin{aligned}
 a_1 &= (a, a, 0, 1/8b, -1/8b, 0); & a_1^* &= (-\pi/a, \pi/a, \pi/a, 0, 0, 0); \\
 a_2 &= (a, 0, a, -1/8b, 0, -1/8b); & a_2^* &= (\pi/a, -\pi/a, \pi/a, 0, 0, 0); \\
 a_3 &= (a, a, 0, 0, b, -1/8b, 1/8b); & a_3^* &= (\pi/a, \pi/a, -\pi/a, 0, 0, 0); \\
 a_4 &= (0, 0, 0, 0, b, b); & a_4^* &= (-1/8\pi/a, 1/8\pi/a, 1/8\pi/a, -\pi/b, \pi/b, \pi/b); \\
 a_5 &= (0, 0, 0, b, 0, b); & a_5^* &= (1/8\pi/a, -1/8\pi/a, 1/8\pi/a, \pi/b, -\pi/b, \pi/b); \\
 a_6 &= (0, 0, 0, b, b, 0). & a_6^* &= (1/8\pi/a, 1/8\pi/a, -1/8\pi/a, \pi/b, \pi/b, -\pi/b).
 \end{aligned} \tag{1}$$

Використовуючи базиси (1), були згенеровані сукупності 512 позицій надґратки та 512 векторів модуляції \mathbf{q}_i

Для тривимірної проекції структури:

$$M(n, 0) = \sum_{l=1}^L \rho_l(\mathbf{q}_l, 0) \sum_{m=1}^G e^{i(\mathbf{q}_l, \mathbf{m}^n)}$$

де $M(n, 0)$ – маса атома в позиції n , ($\Delta n = 0$), l – задає номер зірки, L – кількість зірок, \mathbf{m} – номер вектора зірки, G – розмірність зірки l .

Це дозволяє записати систему рівнянь

для визначення амплітуд функції масової модуляції $\rho_i(\mathbf{q}_i, \mathbf{b}^*)$ [8].

Дисперсійні криві фононних спектрів складних кристалів визначаються як розв'язки матричного рівняння при умові рівності нулю визначника [8,13]:

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} - \omega^2 \rho_{(i-j)} \delta_{\alpha\beta} = 0 \tag{3}$$

де $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)$ – динамічні матриці одноатомного ГЦК кристалу, визначені у $\mathbf{k} + \mathbf{q}_i$ точці зони Бріллюена ($i = 1, 2, \dots, 512$)

згідно [8,132]:

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i) = \sum \alpha_n (n \neq 0) n_\alpha n_\beta (1 - e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i) \cdot \mathbf{n}}) \quad (4)$$

$\alpha, \beta - x, y, z, \mathbf{k} -$ хвильовий вектор, $\mathbf{q}_i -$

вектори модуляції, $\rho_i(\mathbf{q}_i, \mathbf{b}^*)$ амплітуди функції масової модуляції задані для модуляційних векторів $\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j$ а α_n силова постійна між 0 і n сусідом, $n_\alpha, n_\beta -$ проєкції вектора \mathbf{n} на осі α, β .

Таблиця 1.

Кристаліграфічні позиції атомів у моделі кристалічної структури Cu₇GeS₅I

Атом	Заселеність згідно [6]	Координати згідно [6]	Координати згідно нашої роботи	Заселеність згідно нашої роботи
Cu1	0.77(1)	(0.0246(1), 0.25, y)	(0,1/4,y)	1
Cu2	0.197(6)	(-0.011(1), 0.1762(8), y)		0
S1	1	(0.6265(1), x, x)	(5/8,x,x)	1
I2	0.055(6)	(0.25, x, x)	(1/2,x,x)	0
S2	0.945	(0.25, x, x)	(1/2,x,x)	1
I3	0.947(9)	(0, x, x)	(0,x,x)	1
S3	0.053	(0, x, x)		0
Ge	1	(0, 0.5, x)		1
Cu2 _d		(0.0116, 0.1917, y)	(0,3/16,y)	1/12

Висновки

Розрахунок фононних спектрів проводився в програмному середовищі Maple. Розраховані значення фононних частот в точці Г зони Бріллюена задовільно співпадають з експериментальними даними, отриманими за результатами досліджень

Раманівського розсіювання світла. Це свідчить про порівняння експериментальних та розрахункових частот високочастотних мод (408 см⁻¹ - експеримент та 418 см⁻¹ - розрахунок, 317 см⁻¹ і 269 см⁻¹ - експеримент та 312 см⁻¹ і 268 см⁻¹ - розрахунок). Силкові постійні вибиралися в межах десятків Н/м.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Huggins R.A. Some non-battery applications of solid electrolytes and mixed conductors // *Solid State Ionics*. – 1981. – V.5. – P. 15-20.
2. Yugami H., Ishigame M. Fundamental Physics and Promising Applications of Superionic Conductors // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1993. – V.32., Pt.1., No.2. – P.853-859.
3. УкшеЕ.А., ВершининН.Н., Малов Ю.И. Функциональные элементы твердотельной электроники на суперионных проводниках // *Зарубежная радиоэлектроника*. – 1982. – №7. – С.53-67.
4. Linford R.G., Hackwood S. Physical techniques for the study of solid electrolytes // *Chem Rev.* – 1981. – V.81, No.4. – P.327-364.
5. Julien C. Technological application of solid state ionics // *Mater. Sci. Eng.: B*. – 1990. – V.6, No.1. – P.9-28.
6. Aizu K. Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric and Ferroelastic Crystals // *Phys. Review B*. – 1970. – V.2, No.3. – P. 754-772.
7. Studenyak I.P., Rushchanskii K.Z., Buchuk R.Yu., Stephanovich V.O. Phonon spectra of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ superionic ferroelastic: experimental and theoretical studies // *Condensed Matter Physics* – 2007. – V.10. – No.1(49). – P.11-16.
8. I.I. Nebola, A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, A.F. Katanytsia, I.P. Studenyak, I.M. Shkyrta Model research of phonon spectra of argyrodites family // *Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics*, 21 (2), P. 134-138 (2018).
9. De Wolf P.M. Symmetry operations for displacively modulated structures. // *Acta Crystallogr. (A)*. – 1977. – V.33, No.3. – P.493-497.
10. Janssen J. On the lattice dynamics of incommensurate crystal // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1979. – V.12., No.24. – P.5381-5392.
11. Небола И.И., Хархалис Н.Р., Копцик А.В. Дисперсия фононного спектра сложных кристаллов типа NaCl в коцепции сверхпространственной симметрии // *ФТТ*. – 1987. – Т.29, № 11. – С. 3223–3232.
12. Ансельм А.И., Введение в теорию полупроводников, Изд. 2-е. – М.: Наука, 1978. – 616 с.

Стаття надійшла до редакції 11.11.2018.

А.Ф. Катаниця, І.І. Небола, І.П. Студеняк

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54,

e-mail: ivan.nebola@uzhnu.edu.ua

ОПИСАНИЕ И ФОНОННЫЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛОВ ТИПА $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$

Рассмотрена кристаллическая структура $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ и проведено ее надпространственное описание, рассматривая последнюю как естественную сверхрешетку. Приведены полный (3 + 3) -мерный базис, совокупность векторов модуляции и массовых модуляционных функций. Проведен расчет дисперсии фононного спектра, получены дисперсионные зависимости фононного спектра в высокосимметрических направлениях (Γ - X - M - R - Γ - M) зоны Бриллюэна кристалла $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$.

Ключевые слова: аргиродиты, кристаллическая структура, сверхрешётка, надпространственная симметрия, фононный спектр, Maple.

A.F. Katanytsia, I.I. Nebola, I.P. Studenyak

Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

DESCRIPTION AND THE BASIC SPECTRUM OF TYPE CRYSTALS $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$

The crystalline structure of the $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ type is considered and its supra-spatial description is described, considering the latter as a natural superlattice. The complete (3 + 3) -mean basis, a set of modulation vectors and mass modulation functions are given. The dispersion of the phonon spectrum is calculated, and the dispersion dependences of the phonon spectrum in highly symmetric directions (Γ - X - M - R - Γ - M) of the Brillouin zone of the given crystal.

Key words: argyroid, crystalline structure, superposition, over spatial symmetry, phonon spectrum, Maple.

Introduction: The compound $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ relates to a large family of complex

chalcogenides, which crystallize in the structures of argillaceites. At ambient temperature, the crystals under investigation are characterized by high symmetry: cubic sinongion, spatial group $F - 43m$. The main feature of copper-bearing argillites is the high solid-state ion conductivity of $Cu +$ ions, which makes it possible to use these argilloid crystals as functional electronic materials.

Purpose: The main goal of this work was to develop a program suitable for theoretical calculation of the phonon spectra of Cu_7GeS_5I argillites and to carry out appropriate calculations (within the concept of superspace symmetry).

Methods: In the present work, the crystalline structure of Cu_7GeS_5I argillites was analyzed and described using the superspace symmetry concept.

Results: A program working in the Maple environment is developed and is suitable for theoretical calculation of the phonon spectra of Cu_7GeS_5I argillate crystals. Phonon spectra were calculated and presented for the model phases of Cu_7GeS_5I . The eigenvalues of the generalized dynamical matrix are found and the dispersion dependences for the directions of the Brillouin zone $\Gamma - X - M - R - \Gamma - M$ are constructed.

Keywords: argyrodites, crystal structure, protocystal, phonon spectrum, Maple.

REFERENCES

1. Huggins R.A. Some non-battery applications of solid electrolytes and mixed conductors // *Solid State Ionics*. – 1981. – V.5. – P. 15-20.
2. Yugami H., Ishigame M. Fundamental Physics and Promising Applications of Superionic Conductors // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1993. – V.32., Pt.1., No.2. – P.853-859.
3. Ukshe E.A., Vershinin N.N., Malov Yu.I. Functional elements of solid-state electronics on superionic conductors // *Foreign Radioelectronics*. – 1982. – No.7. – P.53-67.
4. Linford R.G., Hackwood S. Physical techniques for the study of solid electrolytes // *Chem Rev.* – 1981. – V.81, No.4. – P.327-364.
5. Julien C. Technological application of solid state ionics // *Mater. Sci. Eng.: B*. – 1990. – V.6, No.1. – P.9-28.
6. Aizu K. Possible Species of Ferro-magnetic, Ferroelectric and Ferroelastic Crystals // *Phys. Review B*. – 1970. – V.2, No.3. – P. 754-772.
7. Studenyak I.P., Rushchanskii K.Z., Buchuk R.Yu., Stephanovich V.O. Phonon spectra of Cu_6PS_5Br superionic ferroelastic: experimental and theoretical studies // *Condensed Matter Physics* – 2007. – V.10. – No.1(49). – P.11-16.
8. I.I. Nebola, A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, A.F. Katanytsia, I.P. Studenyak, I.M. Shkyrta Model research of phonon spectra of argyrodites family // *Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics*, 21

- (2), P. 134-138 (2018).
9. De Wolf P.M. Symmetry operations for displacively modulated structures. // Acta Crystallogr. (A). – 1977. – V.33, No.3. – P.493-497.
 10. Janssen J. On the lattice dynamics of incommensurate crystal // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1979. – V.12., No.24. – P.5381-5392.
 11. Nebola I.I., Kharkhalis N.R., Koptsik A.V. Dispersion of the phonon spectrum of complex crystals of the NaCl type in the concept of superspace symmetry // ФТТ. – 1987. – Т.29, № 11. – P. 3223–3232.
 12. Anselm A.I. , Introduction to the theory of semiconductors, Ed. 2nd. - М .: Science,1978. – 616 P.

© Ужгородський національний університет

УДК: 538.9

PACS: 71.20.-b, 71.38.-k, 71.20 Nr, 05.45.Yv, 47.35.Fg

DOI: 10.24144/2415-8038.2018.44.30-43

L.Yu. Kharkhalis, O.O. Korolevych

Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

e-mail: lkharkhalis@gmail.com

PECULIARITIES OF SOLITON EXCITATIONS IN THE In_4Se_3 CRYSTAL

We present new investigations of the spatially localized excitations of soliton type in the framework of the nonlinear Schrodinger equation. It is shown that the fourth - order effects are crucial for the formation of solitary waves in the layered In_4Se_3 crystal. The balance between the higher order dispersive terms and nonlinearity, induced by lattice deformation, may lead to the different spatial localized excitations. They can be stable or unstable depending on the parameters of the dispersion law and the wave vector region. It is found that one- soliton and multisoliton solutions can be realized in the In_4Se_3 crystal. The parameters of soliton excitations (energy, amplitude, velocity) have been determined. The time evolution of soliton was investigated too.

Keywords: Dispersion law with low-energy non-parabolicity; Fourth-order dispersive nonlinear Schrodinger equation; Soliton excitation

Introduction

Nowadays there are different equations types for the investigation of the soliton excitations in the nonlinear systems. As it is known the Davydov' soliton theory was more widely developed for the one-dimensional (quasi-dimensional) structures [1, 2] where electron-phonon interaction is essential. Solitons as solitary spatial localized excitations were successively used for the explanations of many physical and chemical phenomena, in particular, the phenomena related to the energy transfer in the biological systems. Bisoliton model of the high-temperature superconductivity and the existence of the nonlinear waves, connected with the electron-phonon interaction in the layered crystal [3], were also based on the simple models of the one-dimensional molecular crystal. However, the autolocalized state of soliton type can be formed in the anisotropic two-dimensional structures at the definite physical parameters too [4].

Traditionally, solitons in the condensed state physics are studied on the base of the nonlinear Schrodinger equation with the spatial two-order derivatives. But there are the real systems where the integral dynamical

equations don't give the adequate description of the physical characteristics, for instance, prediction of the ultrashort optical pulses in solid-state lasers, optical solitons in Kerr'law media, solitons in plasma, optical solitons in the fibers [5-7]. For their explanations, it is necessary to modify the nonlinear Schrodinger equation by the means of the inclusion of higher-order dispersion terms.

It is of considerable interest to study the nonlinear mechanics of the solitary waves in the discrete atomic systems where the frequency contains the higher orders of the wave vector components that results in the occurrence of the spatial fourth-order derivatives in the nonlinear Schrodinger equation. The peculiarities of dynamical solitons in such nonlinear systems were considered in the papers by Kosevich [8, 9]. The magnetic solitons within differential equation with fourth -order term were also investigated in [10].

It is shown that the higher dispersive effects may cause significant qualitative changes in the dynamics of nonlinear structures. From this point of view, it is of interest to investigate the soliton excitations in the layered In_4Se_3 crystal, for which the nonlinear Schrodinger equation with the

fourth-order dispersion takes place owing to the nonstandard dispersion law for charge carriers [11-15]. Moreover, explanation of the inherent in this crystal dynamical disordering is related with the electron-phonon interaction and possibility of the nonlinear wave realization in the normal to layers direction [16].

As it is known the In_4Se_3 semiconductor is a unique three-dimensional periodic system with the interesting physical properties [17-19]. The interaction between an electron and the longitudinal acoustic phonon leads to the localized electron state in the form of condensation in this crystal [11, 20]. As opposed to polar or ionic crystals, the condensation states being the analogs excitations of polarons arise, according to the theory by Deigen and Pekar, in homopolar dielectrics [21]. In other three-dimensional crystals whose charge carriers are described by ordinary parabolic dispersion law, the condensation state cannot arise. The condition for the condensation states is fulfilled in 3D- In_4Se_3 crystal due to its peculiar dispersion law for charge carriers, which contains the second and fourth order components of the wave vectors, and to the peak-like density of electron states [11]. In the first time, the concept of condensation states in the three-dimensional In_4Se_3 crystal was used for the explanation of the high thermoelectric performance [22,23], which appeared to be larger than 1.4 at 705 K [18]. Experimental investigations of the charge and thermic

transport suggest the existence of the condensation states in the In_4Se_3 layered crystal [22, 23].

It is noted that the dispersion law with low-energy non-parabolicity is also used for an explanation of some peculiarities of the kinetic [24] and optical [15,25] properties in the In_4Se_3 crystal. In the [26] the scattering of the waves by the planar defects in the semiconducting crystals utilized the model dispersion law has been studied. Due to the space dispersion, a new effect of the wave total reflection from the interfaces has been founded. It allows considering the In_4Se_3 crystal as a promising material for chalcogenide waveguides.

In the present study, we study the possibilities of the appearance of the different spatial localized excitations of soliton type and analyze their spatial and time evolutions in the In_4Se_3 crystal.

Hamiltonian system in the continual approach and the nonlinear Schrodinger equation with fourth-order dispersion

As it is followed from long-time our investigations [11-15], the dispersion law for the charge carriers in the In_4Se_3 crystal in the vicinity of the band gap is characterized by the low-energy non-parabolicity connected with opposite sign of the coefficients at the second and fourth order components of the wave vectors:

$$E(\vec{k}) = -\alpha_1 k_x^2 - \alpha_2 k_y^2 - \alpha_3 k_z^2 + \beta_1 k_x^4 + \beta_2 k_y^4 + \beta_3 k_z^4 \quad (1)$$

where $\beta_i \gg \alpha_i$, $i = 1, 2, 3$. As follows from (1), for the smallest wave vector \vec{k} (to the $k_0 = \pm(\alpha_i / 6\beta_i)^{1/2}$ point) the region of the negative curvature is observed in the vicinity of the Brillouin zone center, and the parabolicity is restored with an increase of \vec{k} . The absolute extrema are displaced in the $k_{0m} = \pm(\alpha_i / 2\beta_i)^{1/2}$ points and depth of the band minimum is determined by the expression $E_m = -\alpha_i^2 / 4\beta_i$. Owing to such complicated energy, dependence on the wave

vectors the different energy ranges can be utilized for the investigation of the soliton excitations in the In_4Se_3 crystal.

Let us write the Hamiltonian for the system taking into account the interaction energy between the electron and local deformation. It is assumed that the local deformational interaction is strong and the particle movement is accompanied by the displacement atoms from the equilibrium position. Then local displacement is the potential well which holds the electron.

Following to Davydov's theory [1, 2] in the continual approach Hamiltonian has the

form:

$$H = H_{el} + H_{el-def} + H_{pot} + H_{kin} \quad (2)$$

where

$$H_{el} = \int \Psi^*(\vec{r}, t) (\alpha_i \nabla^2 + \beta_i \nabla^4) \Psi(\vec{r}, t) d^3\vec{r},$$

$$H_{el-def} = - \int \sum_{ij} b_{ij} \varepsilon_{ij} |\Psi|^2 d^3\vec{r},$$

$$H_{pot} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \lambda_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl}, \quad H_{kin} = \frac{1}{2} M \sum_i \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} \right)^2.$$

Here b_{ij} are components of the deformation potential tensor, λ_{ijkl} are the elastic moduli, M is a mass atom, u_i is the displacement of i -atom, $\frac{\partial u_i}{\partial t}$ is the velocity of i -atom,

$$\varepsilon_{ij} = -a_i \frac{\partial u_i}{\partial x_j}, \quad \varepsilon_{kl} = -a \frac{\partial u_k}{\partial x_l} \quad \text{are}$$

deformation tensor components. Utilizing (2), a functional $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ has the form:

$$E\{\Psi, \rho(x, t)\} = \int \left[-\alpha_i (\nabla \Psi)^2 + \beta_i (\nabla^2 \Psi)^2 - \sum_{ij} b_{ij} \varepsilon_{ij} |\Psi|^2 + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \lambda_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} + \frac{1}{2} M \sum_i \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} \right)^2 \right] d^3\vec{r} \quad (3)$$

Variating (3) on Ψ -function and then on u_i -displacement we obtain two equations, which

determine the electron localized states in the In_4Se_3 crystal:

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \alpha_i \nabla_i^2 - \beta_i \nabla_i^4 + \sum_i b_i \varepsilon_i \right] \Psi = 0,$$

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \sum_k \lambda_{ik} \frac{a^2}{M} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_i \partial x_k} \right) + \frac{b_i a}{M} \frac{\partial}{\partial x} |\Psi|^2 = 0. \quad (4)$$

In the new coordinate system $\xi = (x - vt) / a$, $\eta = y / b$, $\zeta = z / c$ (a, b, c are the lattice parameters of the In_4Se_3 crystal, v is the velocity of the excitation

spreading along the definite direction, for instance, x -direction) the second equation of (4) will be described by the expressions:

$$\left(\frac{v^2}{a^2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - \frac{V_{01}^2}{a^2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \right) \varepsilon_1 + \frac{b_1}{Ma} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} |\Psi|^2 = 0,$$

$$\begin{aligned}
 &-\frac{V_{02}^2}{b^2} \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} \varepsilon_2 + \frac{b_2}{Mb} \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} |\Psi|^2 = 0, \\
 &-\frac{V_{03}^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} \varepsilon_3 + \frac{b_3}{Mc} \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} |\Psi|^2 = 0.
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

Here $V_{01}^2 = \frac{\lambda_{11} a^2}{M}$, $V_{02}^2 = \frac{\lambda_{22} b^2}{M}$,
 $V_{03}^2 = \frac{\lambda_{33} c^2}{M}$ are the sound longitudinal

velocities in the general directions. From (5) it is easy to determine $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ and ε_3 , which are equal to

$$\varepsilon_1 = \frac{b_1}{a^2 \lambda_{11} \left(1 - \frac{v^2}{V_{01}^2}\right)} |\Psi|^2, \quad \varepsilon_2 = \frac{b_2}{b^2 \lambda_{22}} |\Psi|^2, \quad \varepsilon_3 = \frac{b_3}{c^2 \lambda_{33}} |\Psi|^2.$$

Substituting these expressions into the first equation of (4), we obtain the nonlinear

Schrodinger equation with the spatial fourth-order derivatives:

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \alpha_i \nabla_i^2 - \beta_i \nabla_i^4 + G |\Psi|^2 \right] \Psi = 0
 \tag{6}$$

where $G |\Psi|^2 = \sum_i b_i \varepsilon_i$ and $G = \sum_i \frac{b_i^2}{a_i^3 \lambda_{ii}}$ (for $v \ll V_{01}$) is the media nonlinearity parameter connected with the electron-phonon interaction. According to our valuation on the basis of known parameters of the deformation potential $b_i = 10 \text{ eV}$ and the generalized elastic moduli $\lambda = 1.5 \cdot 10^{29} \text{ eV/m}^3$ [11], for the In_4Se_3 crystal, the nonlinearity parameter is

equal to the $G = 1 \text{ eV}$.

Numerical simulation of the soliton excitations in the In_4Se_3 crystal

For the numerical investigations of the nonlinear equation with the fourth-order dispersion, the different solitary wave ansatz has been proposed [5, 27]. In our investigation we shall adopt the ansatz solution in the form:

$$\Psi(x, t) = \Phi(x, t) e^{i(kx - \omega t)}
 \tag{7}$$

where

$$\Phi = \frac{A}{ch^2 B(x - vt)}.
 \tag{8}$$

Let us illustrate further (similar to [27]) that considered functions can be described the soliton solutions of nonlinear Schrodinger equation in the spatial derivatives (6). The

successive substitution (7) and (8) in equation (6) leads to a system of the three equations which allows determining the parameters of soliton excitations:

$$\left\{ (E + \alpha k^2 - \beta k^4) + 4B^2(-\alpha + 6\beta k^2) - 16\beta B^4 \right\} \frac{A}{ch^2 B(x-vt)} = 0,$$

$$\left\{ -6(-\alpha + 6\beta k^2) + 120\beta B^2 \right\} \frac{AB^2}{ch^4 B(x-vt)} = 0, \quad (9)$$

$$\left(-120\beta B^4 + GA^2 \right) \frac{A}{ch^6 B(x-vt)} = 0.$$

As follows from (9) soliton energy is defined by the expression:

$$E = -\alpha k^2 + \beta k^4 - 4B^2(-\alpha + 6\beta k^2 - 4\beta B^2) \quad (10)$$

and amplitude, frequency is described by the relationships accordingly:

$$A = \sqrt{\frac{120\beta B^4}{G}}, \quad B = \sqrt{\frac{-\alpha + 6\beta k^2}{20\beta}}. \quad (11)$$

The soliton velocity is determined as

$$v = -2\alpha k + 4\beta k^3 - 16B^2\beta k. \quad (12)$$

Using (11) and (12), the dependencies

$$\psi(x,t) = \frac{A}{ch^2 B(x-vt)} e^{i(kx-wt)} \quad \text{for the}$$

different parameters of the dispersion law (1) at the different wave vector and time values are presented in Fig.1-5. The parameters of dispersion law (1) are taken from papers [12, 13,15].

As it is shown in Fig.1 the soliton solutions in the considered energy range with the negative curvature are absent. The period of this function depends on the dispersion law parameters (1).

We also obtained the functional dependence $\psi(x)$ for the energy range, where terms at the different order of the wave vector components in the dispersion law (1) are nearly equal (Fig.2).

The damping oscillatory shape with the separated peaks in the distance is the important feature of the considered function dependencies, similar to ones found by Kawahara [28]. As it is marked in [28] such solution containing more than one peak can be considered as bound states of the soliton, and the soliton was called “multisoliton”. At the energy corresponding to the displaced extremum minima in the energy spectrum of the In₄Se₃ crystal, the solution of the (6) is one soliton (Fig.3). The time dynamics of solitons is presented in Fig.4 (a-d). As follows from these figures, the both the soliton movement and the change of its amplitude take place. Fig. 5 demonstrates the dependence of the function $\psi(k, x)$ on the wave vector ($k = 0 \div 0.25$) for the dispersion law parameters $\alpha_2 = 13$ eV, $\beta_2 = 888$ eV.

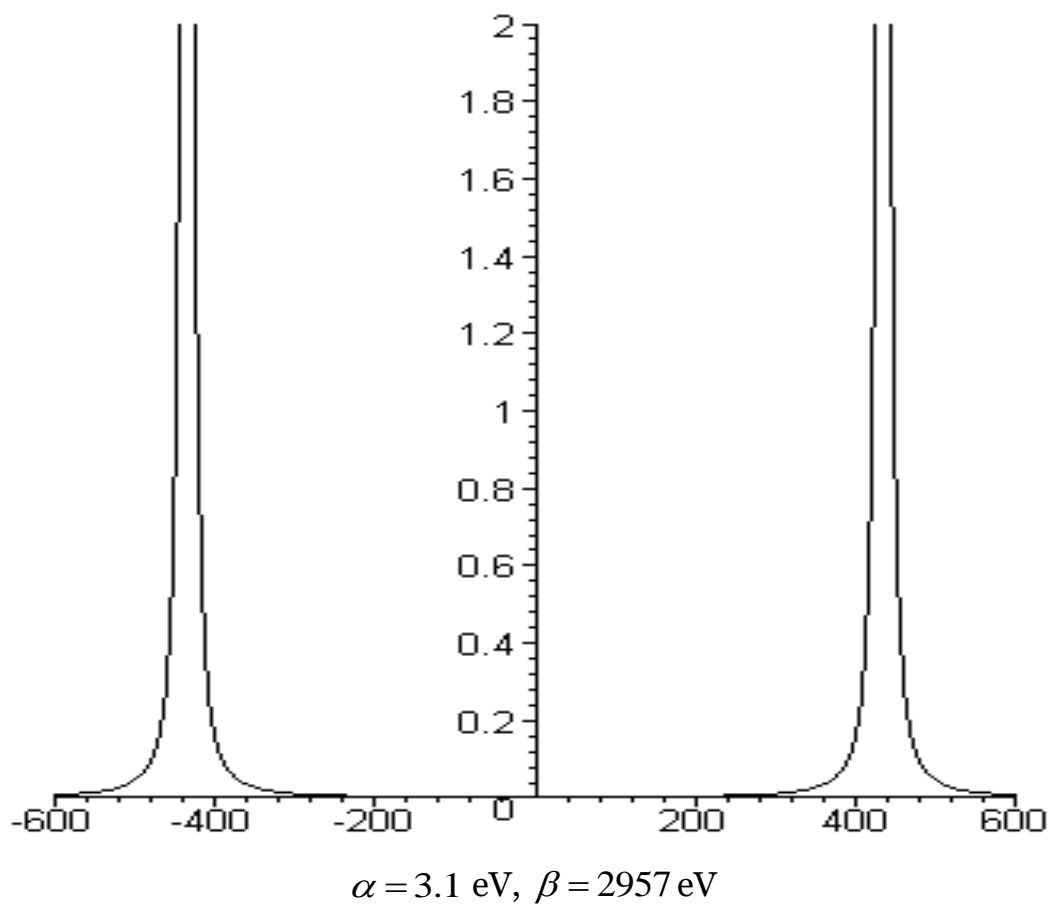
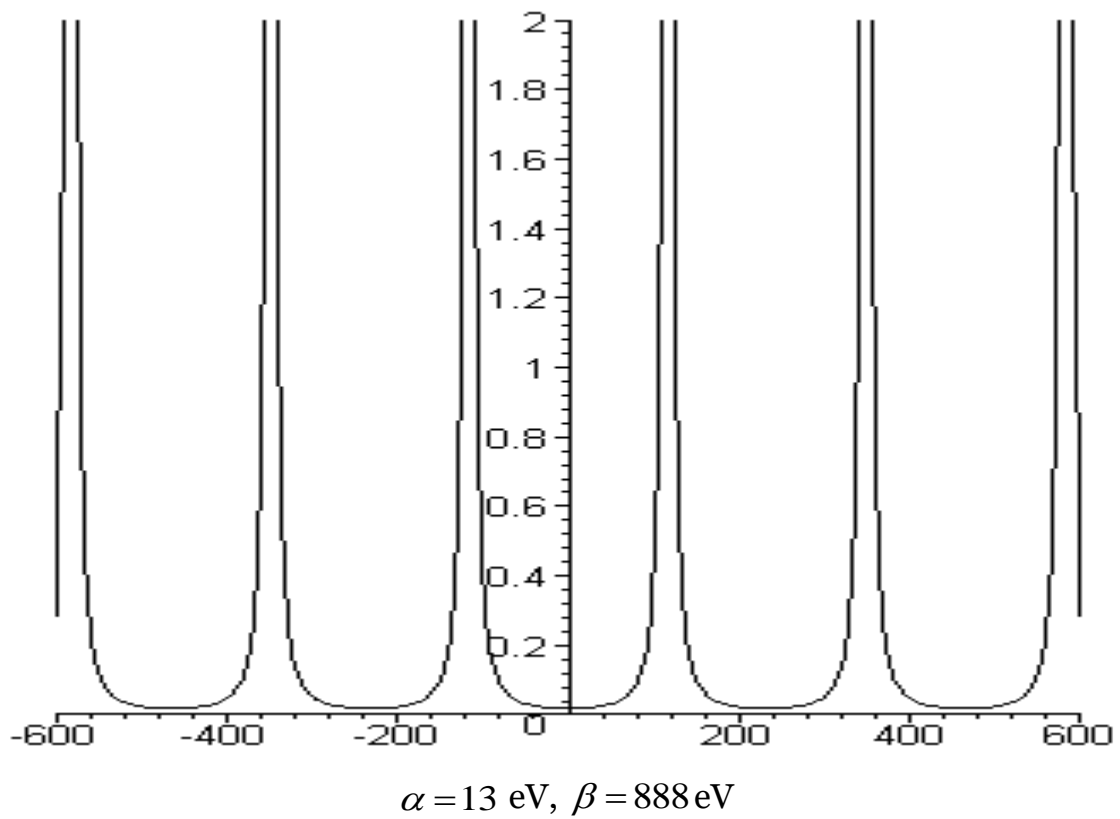
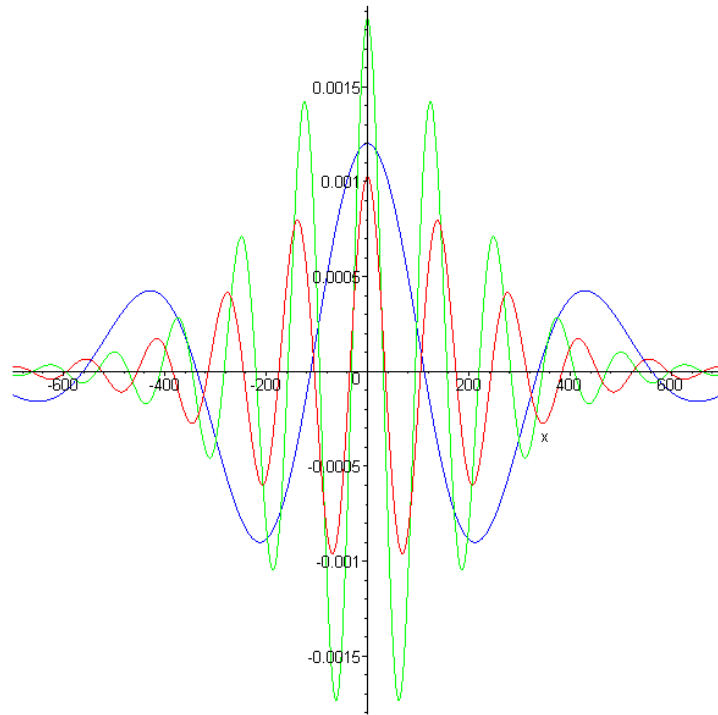
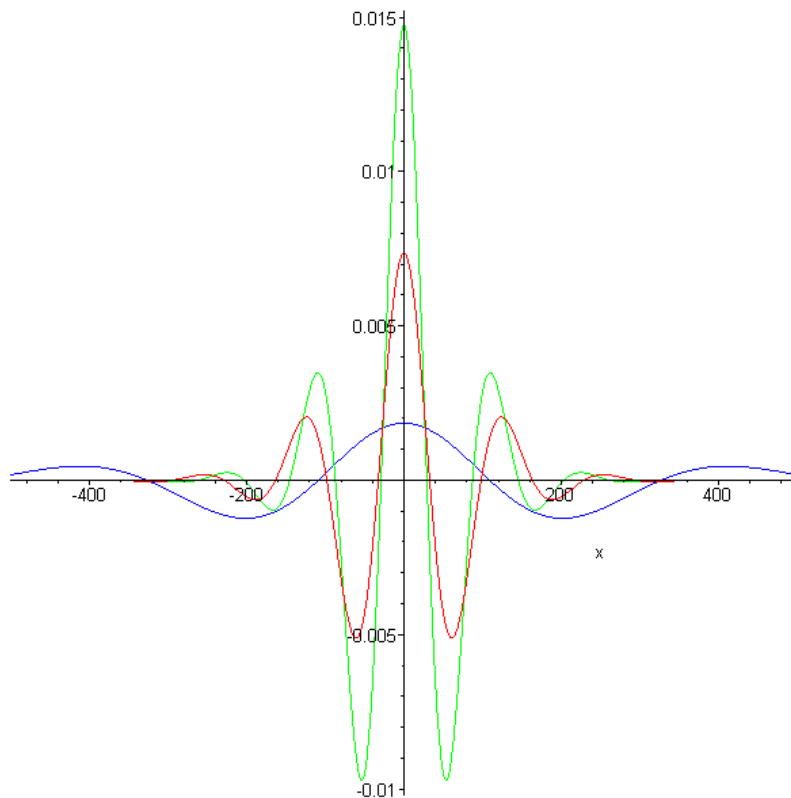


Fig. 1. The function $\psi(x) = \frac{A}{\text{ch}^2 Bx}$ in the range of the negative curvature ($k = \sqrt{\frac{\alpha}{8\beta}}$)



a) in the vicinity of the change of the energetic spectrum curvature (etc., in the vicinity of the $k_0 = \pm(\alpha_i / 6\beta_i)^{1/2}$ point)



b) at $k = \sqrt{\frac{\alpha}{5\beta}}$

Fig. 2. Function $\psi(x)$ for the different parameters of the dispersion law (1) ($\alpha_1 = 5.7\text{eV}$, $\beta_1 = 479\text{eV}$ – red line; $\alpha_2 = 13\text{eV}$, $\beta_2 = 888\text{eV}$ – green line; $\alpha_3 = 3.1\text{eV}$, $\beta_3 = 2957\text{eV}$ – blue line)

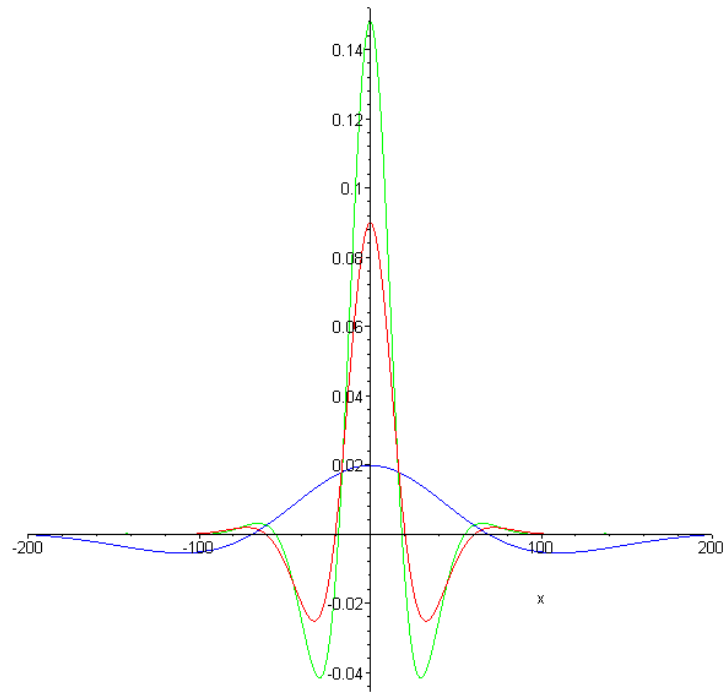
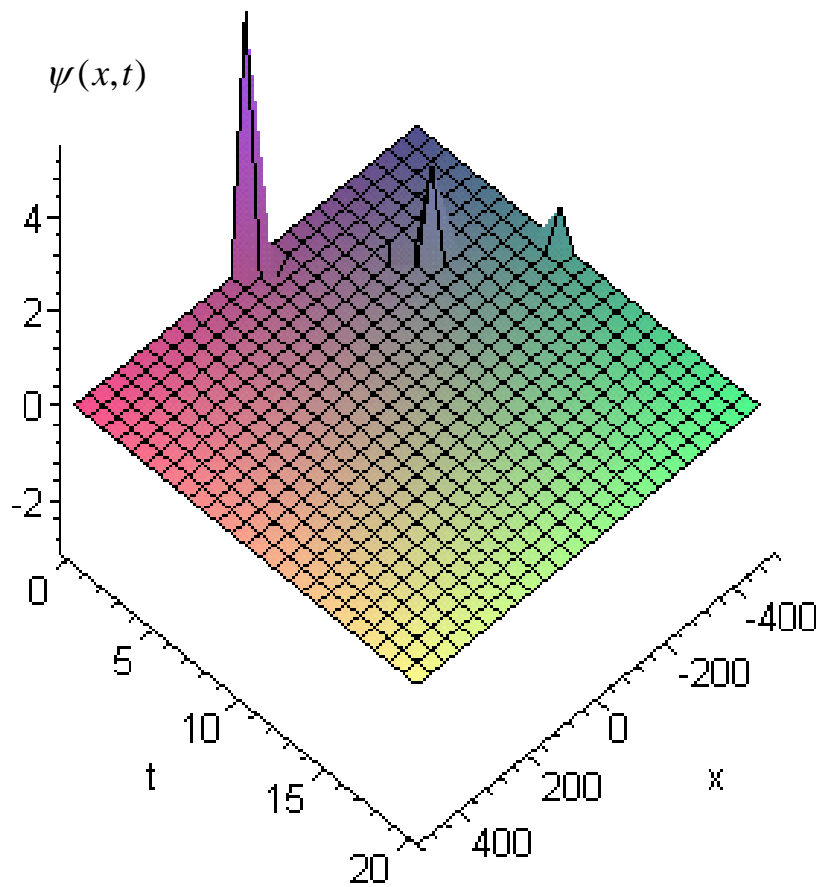
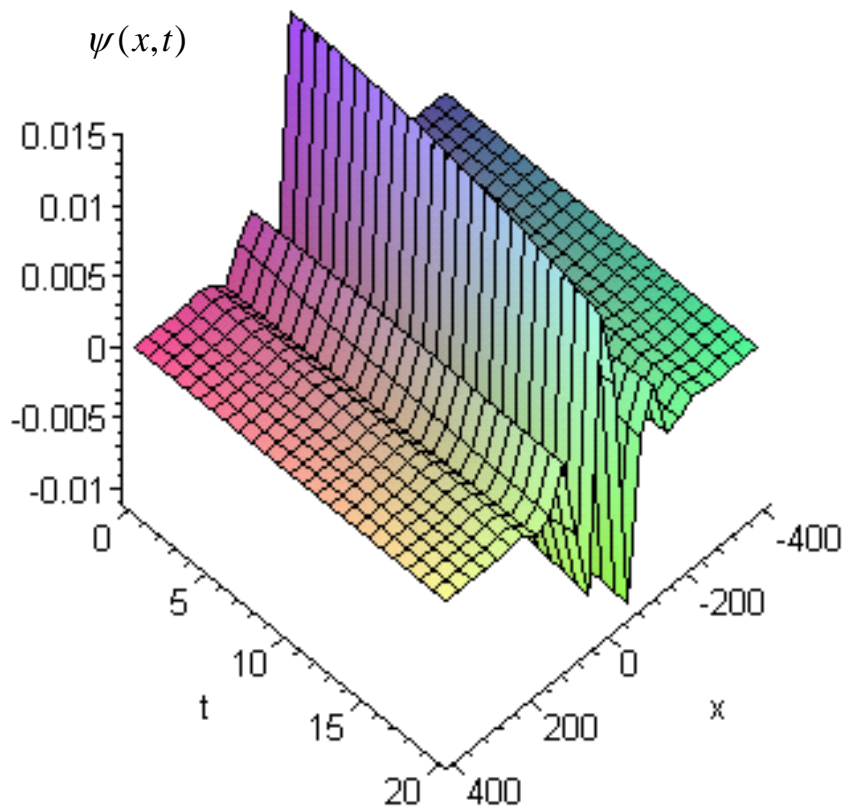


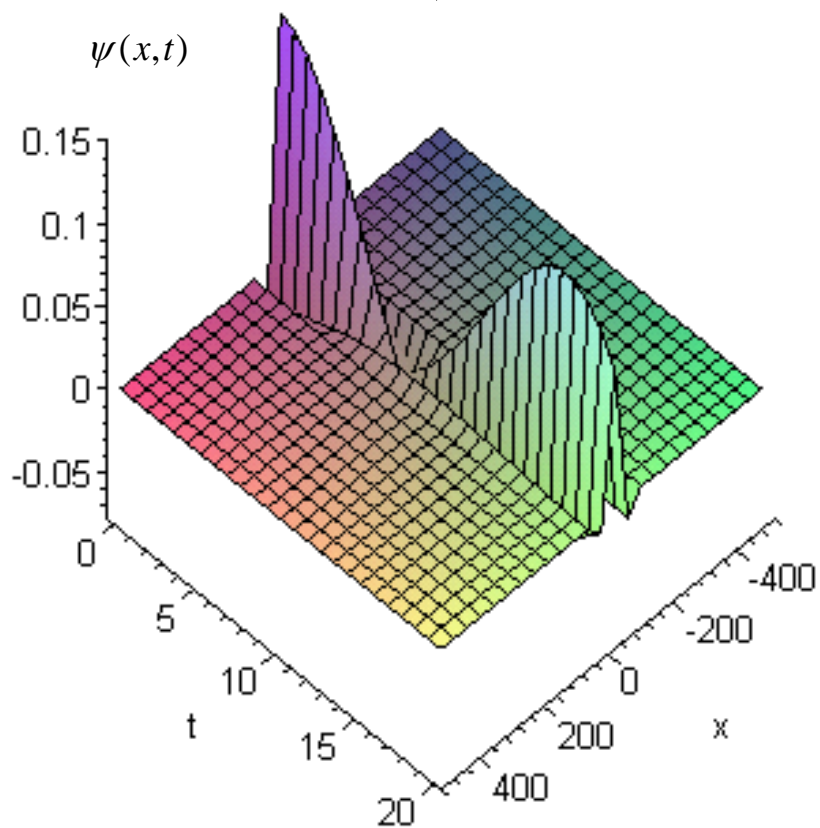
Fig. 3. Function $\psi(x)$ at the different parameters of the dispersion law (1) in the $k = \sqrt{\frac{\alpha}{2\beta}}$ point/



a) $k = \sqrt{\frac{\alpha}{8\beta}}$



b) $k = \sqrt{\frac{\alpha}{5\beta}}$



c) $k = \sqrt{\frac{\alpha}{2\beta}}$

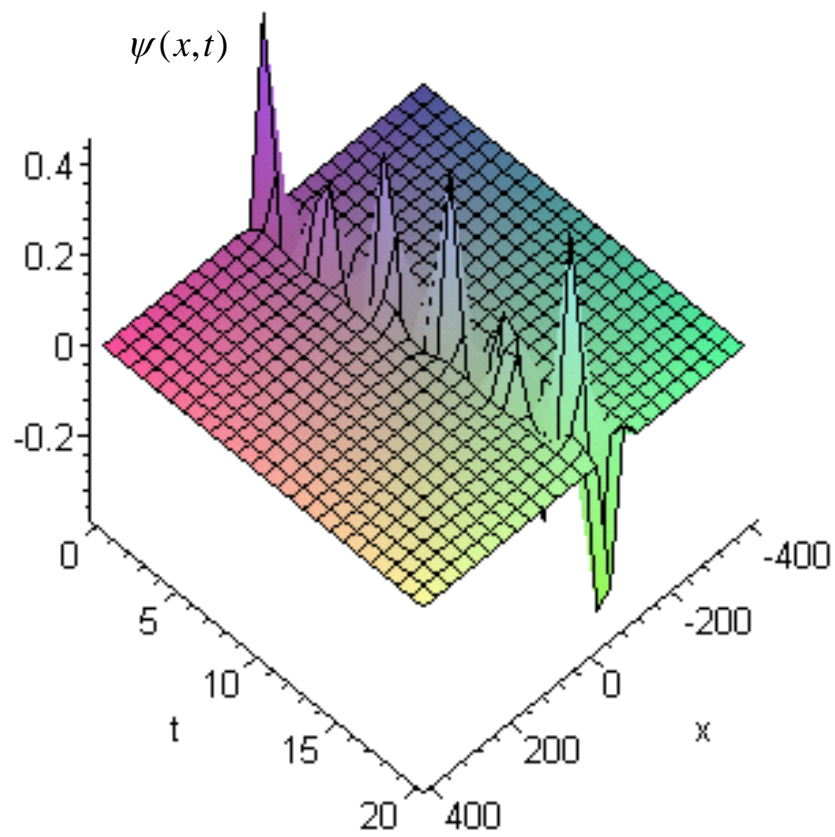
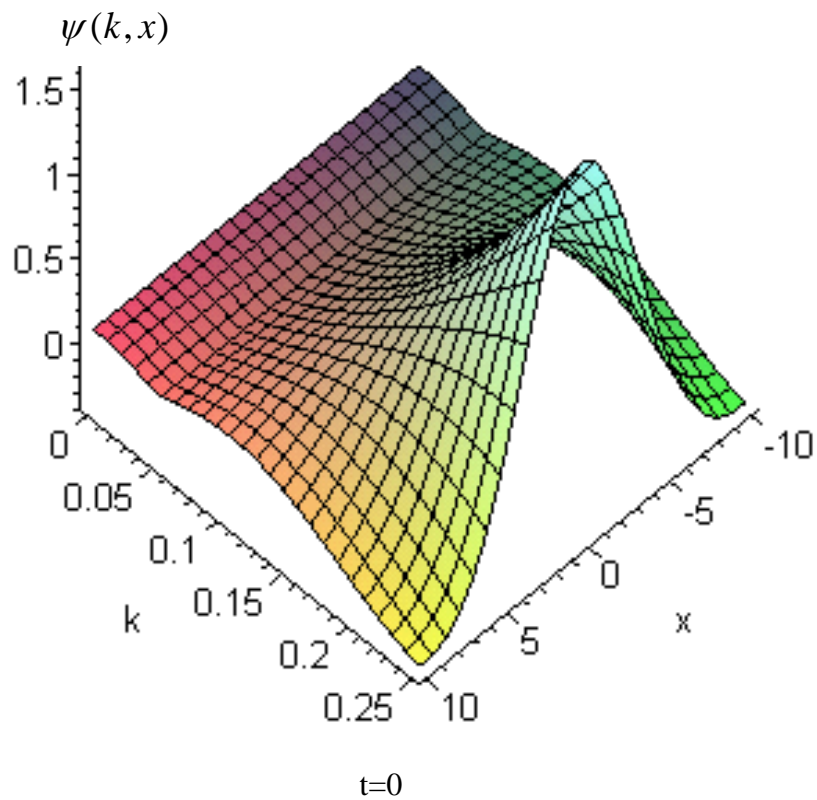


Fig. 4. The function distribution $\psi(x, t)$ at the definite wave vector value.



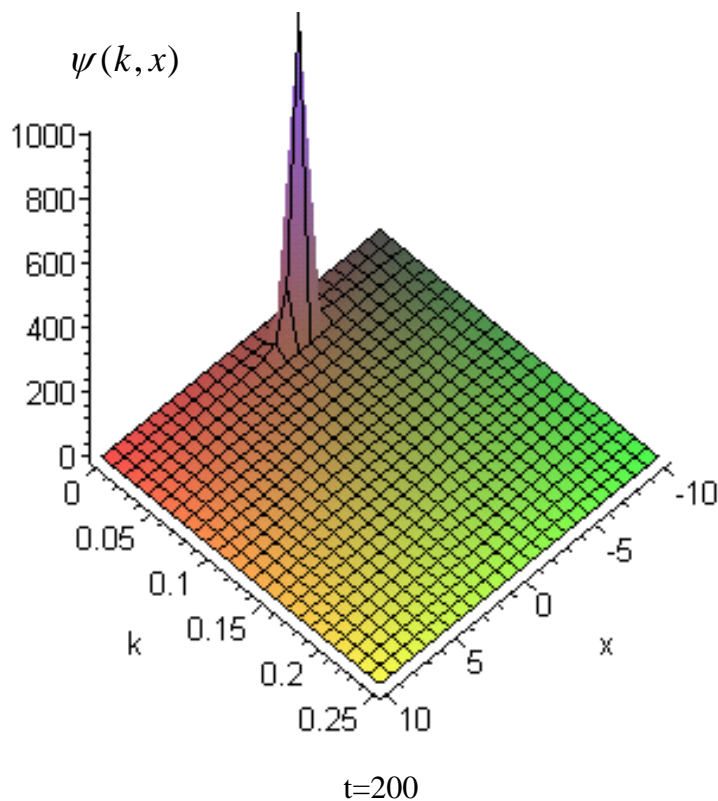


Fig. 5. Function dependence $\psi(k, x)$ on the wave vector ($k = 0 \div 0.25$) at the dispersion law parameters $\alpha_2 = 13$ eV, $\beta_2 = 888$ eV.

Conclusion

Thus, the performed numerical investigations of the nonlinear Schrodinger equation with the fourth-order dispersion obtained on the base of the dispersion law with the low-energy non-parabolicity show that the different type of the soliton excitations can be realized in the In_4Se_3 crystal: from one soliton to multisoliton. The theoretical predictions of the stable solitary waves were made for a large

number of the variations of the wave vector and the dispersion law parameters.

Since there is a possibility to change these parameters and also the intensity of the electron-phonon interaction by means of the external factors (pressure or impurities) [20, 22, 23], the possibility of the controlled solitary wave's propagation (different width, shape, and height) occurs. It discovers the new perspective applications for the In_4Se_3 crystal, for instance, in the nonlinear optics.

REFERENCES

1. Davydov A.S. (1988), "Solitons on molecular systems". [Solitony v molekuliarnykh sistemakh], Book: Izd. Naukova Dumka, Kiev, 304p.
2. Davydov A.S., Kislukha N.I. (1976) "Solitons in one-dimensional molecular chains", [Solitony v odnomernykh molekuliarnykh tsepiakh], Zh. Exsp. Teor. Fiz., V. 71, pp.1090-1098.
3. Phatisena S. (2006), "Soliton and bisoliton model for pairing mechanism of high-temperature superconductivity. Suranaree", J. Sci. Technol., V. 13, No 3, pp.251-257.
4. Brizhik L., Piette B., Zakrzewski W.J.(2001), "Electron self-trapping in anisotropic two-dimensional lattices: Numerical simulation", Ukr. Fiz.Zh.,

- V.46, No4, pp. 503-511.
5. Biswas A., Milovic D. (2009), "Optical solitons in a power law media with fourth order dispersion", *Commun. Nonlinear Sci Numer Simulat.*, V. 14, pp. 1834-1837.
 6. Hook A., Karlsson M. (1993), "Ultrashort solitons at the minimum-dispersion wavelength: effects of fourth-order dispersion", *Optics Letters*, V. 18, No 17, pp. 1388-1390.
 7. Buryak A.V. (1995), "Stationary soliton bound states existing in resonance with linear waves", *Phys.Rev.E*, V. 52, No 1, pp. 1156-1163.
 8. Kosevich A.M., Savotchenko S.E. (1999), "Peculiarities of the dynamics of one-dimensional discrete systems with interaction of not only the neighbors and the role of high dispersion in soliton dynamics", *Low Temperature Physics*, V. 25, No 7, pp. 550-557.
 9. Kosevich A.M. (2000), "Properties of dynamic solitons of nonlinear systems which are defined by linearized equation", ["Svojstva dinamicheskikh solitonov nelinejnykh sistem, opredeliaemie linearizovannym uravneniem"], *Low Temperature Physics*, V. 26, No 6, pp. 620-625.
 10. Ivanov B.A., Kosevich A.M. (1983), "About stable three-dimensional solitons of small amplitude in magnetics", ["Ob ustojchivykh trekhmernykh solitonakh maloj amplitudy v magnetikakh"], *Low Temperature Physics*, V. 9, No 8, pp. 845-850.
 11. Bercha D.M., Kharkhalis L.Yu., Bercha A.I., Sznajder M. (1997), "Band Structure and Condensation States in In_4Se_3 Crystals", *Phys. Stat. Sol (b)*, V. 203, pp. 427 – 440.
 12. Sznajder M., Bercha D.M., Kharkhalis L.Yu. (1997), "Band structure and the model of a disorder in the In_4Se_3 crystal", *Opto -Electr. Rev.*, V.5, No 2, pp. 123-128.
 13. Bercha D.M., Sznajder M., Bercha A.I., Kharkhalis L.Yu. (1998), "The In_4Se_3 crystal as a three-dimensional imitative model of phenomena in one-dimensional crystals", *Acta Physica Polonica A*, V. 94, No2, pp. 250-254.
 14. Sznajder M., Rushchanskii K. Z., Kharkhalis L. Yu., Bercha D.M. (2006), "Similarities of the band structure of In_4Se_3 and InSe under pressure and peculiarities of the creation of the band gap", *Phys. Stat. Sol. (b)*, V.243 (3), pp. 592–609.
 15. Bercha D.M., Kharkhalis L.Yu., Sznajder M., Rushchanskii K. Z., Slipukhina I.V. (2008), "Consequences of low-energy non-parabolicity of the dispersion laws for physical parameters and manifestation of new effects in strongly anisotropic crystals", ["Naslidky nizkoenergetychnoi neparabolichnosti zakoniv dispersii dlia fizychnykh parametriv ta proyave novykh efektiv u silno anizotropnykh krystalakh"], *Journal of Physical Studies*, V.12 (4), pp. 4604-1- 4604-6.
 16. Logvinenko A.A., Spitkovskii I.M., Stakhira I.M. (1974), "Peculiarities of the atom interactions in the layered crystals", ["Osobennosti vzaimodejstvij atomov v sloistykh kristallakh"], *Phys. Sol.State*, V. 16 (9), pp.2743-2745.
 17. Ezzeldien M., Zied M. A., Gamal G. A. (2015), "Peculiarities of the anisotropic properties of electrical conductivity and Hall mobility of In_4Se_3 crystals", *Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology (JMEST)*, V.2 (7), pp. 1802-1806.
 18. Rhyee J.-S., Lee K. H., Lee S. M., Cho E., Kim S. I., Lee E., Kwon Y. S., Shim J. H. and Kotliar G. (2009), "Peierls distortion as a route to high thermoelectric performance in $\text{In}_4\text{Se}_{3-\delta}$ crystals", *Nature*, V.459, pp. 965-968.
 19. Bodak O.I., Orischin Yu.M., Savchin V.P. (1980), "Anisotropy of the X-rays scattering by the In_4Se_3 layered crystal", ["Anizotropija rassejania rentgenovskikh luchey sloistym kristallom In_4Se_3 "], *Kristallografiya*, V. 25 (3), pp. 628–629.
 20. Sznajder M., Lim Y.S., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Bercha D.M. (2012), "Parameters of an unique condensation state in the structure of the In_4Se_3 crystal", *Acta Physica Polonica A*,

- V.122 (6), pp. 1115 –1117.
21. Deigen M.F., Pekar S. I. (1951), "About the electron state of conductivity in the ideal homopolar crystal", [O sostojanii elektrona provodivosti v idealnom homeopolarnom kristalle"], Zh. Eksp. Teor. Fiz, V. 21(7), pp. 803-808.
 22. Lim Y.S., Jeong M., Seo W.-S., Lee J.-H., Park C.H., Sznajder M., Kharkhalis L.Yu., Bercha D.M., Jang J. (2013), "Condensation state and its effects on thermoelectric properties in In_4Se_3 ", J.Phys.D.:Appl.Phys, V. 46, pp. 275304-275308.
 23. Jeong M., Lim Y.S., Seo W.-S., Lee J.-H., Park Ch.-H., Sznajder M., Kharkhalis L.Yu., Bercha D.M., Yang J. (2013), "Condensation - related thermoelectric properties and formation of coherent nano-inclusions in Te-substituted In_4Se_3 ", Journ. of Materials Chemistry A, 2013, V.1, pp. 15342-15347.
 24. Savchin V.P., Stakhira I.M., Demkiv L.S. (2003), "Electrical conductivity and Hall coefficient of layered crystal In_4Se_3 ", ["Elektroprovodimostj i koefitsient Holla v sloistom kristalle In_4Se_3 "], Journal of Physical Studies, V. 7(3), pp.318-323.
 25. Bercha D.M., Glukhov K.E., Sznajder M. (2011), "Gain Spectrum for the In_4Se_3 Crystal with a Non-standard Dispersion Law of Charge Carriers", Acta Physica Polonica A, V.119(5), pp. 720-722.
 26. Savotchenko S.E. (2000), "Quasi-localized state and peculiarities of resonance scattering of particles on defects in semiconductor crystals with band spectrum structure", ["Kvazilokalnie sostojania i osobennosti rezonansnogo rassejania chastic defektami v poluprovodnikovyx kristallakh, obladayucshikh zonnoj strukturoj energeticheskogo spektra"], Low Temperature Physics, V. 34 (11), pp. 1333-1338.
 27. Palacios S.L.(2004), "Two simplest ansatzs for obtaining exact solutions of high dispersive nonlinear Schrodinger equations", Chaos, Solitons and Fractals, V.19, pp. 203-207.
 28. Christov C.I., Maugin G.A., Velarde M.G. (1996), "Well-posed Boussinesq paradigm with purely spatial higher-order derivatives", Phys.Rev.E, V.54 (4), pp. 3621-3638.

Стаття надійшла до редакції 26.11.2018 р.

Л.Ю. Хархалис, О.О. Королевич

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул.Волошина, 54;

ОСОБЕННОСТИ СОЛИТОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В КРИСТАЛЛЕ In_4Se_3

Для кристалла In_4Se_3 в рамках нелинейного уравнения Шредингера проведены исследования пространственно -локализованных возбуждений солитонного типа. Показано, что наличие членов пространственной дисперсии четвертого порядка является определяющим для образования уединенных волн в данном кристалле. Баланс между дисперсионными членами четвертого порядка и нелинейностью, обусловленной решеточной деформацией, может приводить к различным пространственно-локализованным возбуждениям в зависимости от параметров закона дисперсии для носителей заряда и области волнового вектора. Определены параметры солитонов (энергия, амплитуда, скорость). Также исследована временная эволюция для данных локализованных возбуждений.

Ключевые слова: Закон дисперсии с низкоэнергетической непараболичностью; Нелинейное уравнение Шредингера с пространственной дисперсией четвертого порядка; Солитон

Л.Ю. Хархаліс, О.О. Королевич

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

ОСОБЛИВОСТІ СОЛІТОННИХ ЗБУДЖЕНЬ В КРИСТАЛІ In_4Se_3

Для кристалу In_4Se_3 в рамках нелінійного рівняння Шредінгера проведено дослідження просторово- локалізованих збуджень солітонного типу. Показано, що наявність членів просторової дисперсії четвертого порядку є визначальною для утворення одиночних хвиль в даному кристалі. Баланс між дисперсійними членами четвертого порядку і нелінійністю, зумовленою ґратковою деформацією, може приводити до різних просторово-локалізованих збуджень в залежності від параметрів закону дисперсії для носіїв заряду та області хвильового вектору. Визначені параметри солітонів (енергія, амплітуда, швидкість). Також досліджена часова еволюція для даних локалізованих збуджень.

Ключові слова: Закон дисперсії з низькоенергетичною непараболічністю; Нелінійне рівняння Шредінгера з просторовою дисперсією четвертого порядку; Солітон.

© Ужгородський національний університет

УДК: 661.1; 537.213, 546.823

PACS: 64.70.Pf, 64.70.Dv, 65.60.+a, 62.10.+s

DOI: 10.24144/2415-8038.2018.44.44-50

В.В. Біланич¹, К. Csach², К. Flachbart², В.С. Біланич¹, В.М. Різак¹

¹Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

²Institute of Experimental Physics, 040 01 Kosice, Watsonova 47, Slovak Republic

e-mail: vvbilanych@gmail.com

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ РОЗМ'ЯКШЕННЯ І КРИСТАЛІЗАЦІЇ СКЛОВИДНОГО СЕЛЕНУ МЕТОДОМ ДИНАМІЧНОГО МЕХАНІЧНОГО АНАЛІЗУ

Досліджено температурні залежності пружного модуля і тангенса кута механічних втрат скловидного та полікристалічного селену в інтервалі розм'якшення та кристалізації. Вимірювання проведено в режимі вимушених коливань на частоті 0.5 Гц з допомогою пристрою Q400 TMA. Виявлено ефекти температурного розм'якшення скла та зростання пружного модуля при кристалізації в інтервалі $T > T_g$. Визначено параметри релаксацийного процесу скловидного селену при розм'якшенні.

Ключові слова: халькогенідне скло, селен, динамічний механічний аналіз, пружний модуль, релаксація

Вступ

Згідно з полімерною концепцією структурної будови, неорганічні стекла можна вважати лінійними, сітчастими або розгалуженими полімерами [1, 2]. Також на термомеханічних кривих стеклових температур їх розм'якшення відсутнє плато, тому високоеластичний стан у них не проявляється. В області розм'якшення стеклових температур протікає релаксацийний процес, пов'язаний з розморожуванням рухливості їх структурних елементів. В силікатних стеклах такий процес пов'язаний з розривом і рекомбінацією хімічних зв'язків [2]. В області розм'якшення деформаційні властивості стеклових температур досліджують переважно статичними методами (записом термомеханічних кривих розтягу, зануренням навантаженого циліндричного індентора у розм'якшене скло). Для дослідження релаксацийних процесів у полімерах та стеклах, зокрема халькогенідних, ефективним є метод динамічного механічного аналізу (ДМА), оскільки дозволяє виміряти дійсну і уявну компоненти пружного модуля та величину механічних втрат при дії на зразок гармонічного зовнішнього механічного поля [3, 4]. Раніше цей метод (у режимі

вимушених крутильних коливань) був успішно застосований при дослідженні релаксацийних процесів у халькогенідних стеклах в інтервалі температур 100 К – T_g (T_g – температура склування) [5-7].

Метою даної роботи було дослідження зміни тангенса кута механічних втрат $\text{tg}\delta$ і пружного модуля скловидного селену методом ДМА в режимі вимушених гармонічних коливань згину в інтервалі температур 220 К–450 К.

Методика вимірювань

Для вимірювань були виготовлені зразки селену у формі прямокутного паралелепіпеда розмірами 15x2x0.5 мм³. Зразок був встановлений на дві циліндричні направляючі. Спеціальний пристрій створював механічні навантаження по середині зразка (рис.1).

Вимірювання модуля пружності і тангенса кута механічних втрат $\text{tg}\delta$ були проведені в режимі вимушених коливань згину на частоті 0.5 Гц з допомогою пристрою Q400 TMA [8]. При охолодженні зразка парами азота температура понижувалася до -65 °С. Сила навантаження змінювалася за законом $f(t)=F_0 + F_a \cdot \sin(\omega t)$, де F_0 – сила статичного

навантаження, F_a – амплітуда гармонічно змінної сили. Вимірювання можуть проходити при умові, що $F_a < F_0$. При вимірюваннях стаціонарна сила навантаження $F_0 = 40$ мН, амплітуда гармонічно змінної сили $F_a = 25$ мН. Розрахунок механічної напруги, яка виникає в зразку здійснювали за формулою [8]:

$$S = \frac{3FL}{2bd^2} \quad (1)$$

S – механічна напруга, F – сила навантаження, L – відстань між точками опори, b – ширина зразка, d – товщина зразка.



Рис.1. Схема деформування та основні функціональні вузли приладу Q400 ТМА для динамічного механічного аналізу [8].

Якщо на тіло, подіяти зовнішньою механічною напругою:

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \quad (2)$$

де σ – механічна напруга в момент часу t , σ_0 – максимальна механічна напруга, $\omega = 2\pi f$ то його деформація ε буде запізнюватися в часі і буде спостерігатися фазовий зсув δ між прикладеною механічною напругою і деформацією. Тоді:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (3)$$

Чим більший фазовий зсув, тим сильніше проявляються в'язкі властивості

зразка. Можливі такі випадки: а) $\delta = 0^\circ$ – механічна напруга і деформація співпадають по фазі, тоді зразок є абсолютно пружним; б) $\delta = 90^\circ$ – механічна напруга і деформація зсунуті по фазі на 90° і тоді зразок є абсолютно в'язким; в) $0^\circ < \delta < 90^\circ$ – тіло поєднує в'язкі і пружні властивості, тобто є в'язкопружним. Тоді:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \{ \sin(\omega t) \cos \delta - \cos(\omega t) \sin \delta \} \quad (4)$$

Деформація може бути представлена сумою двох компонент: $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \delta$ – компонента, яка співпадає по фазі з прикладеною до зразка механічною напругою (пружна компонента), і $\varepsilon = \varepsilon_0 \cos(\delta)$ – компонента, яка зсунута на 90° відносно механічної напруги (в'язка компонента). Векторна сума цих компонент дає комплексну деформацію зразка:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (5)$$

де i – уявна одиниця.

Відповідно модуль E є комплексною величиною:

$$E^* = E' + iE'' \quad (6)$$

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta$$

де $\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}$ – модуль пружності, а

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad \text{– модуль в'язкості.}$$

Вимірявши фазовий кут δ можна визначити коефіцієнт затухання механічних коливань, який характеризує співвідношення між в'язкою і пружною компонентами:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\sin \delta}{\cos \delta} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{E''}{E'} \quad (7)$$

Для пружних матеріалів $\operatorname{tg} \delta$ дуже малий, тому модуль пружності виражається як відношення механічної напруги до деформації.

Результати та їх обговорення

На рис.2 показані температурні залежності пружного модуля і тангенса кута механічних втрат селену на частоті вимушених коливань згину 0.5 Гц.

Швидкість нагрівання зразка становила 3 К/хв. Лінія 1 – температурна зміна пружного модуля полікристалічного селену, лінія 2 – температурна зміна пружного модуля і тангенса кута механічних втрат скловидного селену. Під час досліджень здійснювалося неперервне вимушене деформування зразка із вказаними вище параметрами. Механічні параметри зразка визначалися (програмно) із часових залежностей деформації та зовнішньої механічної сили та петель механічного гістерезису. Відносні похибки вимірювань E і $tg\delta$ склали 2 % і 5 % відповідно.

Із рис 2 видно, що при зростанні температури зразка скловидного селену в інтервалі $-50\text{ }^{\circ}\text{C} - 36\text{ }^{\circ}\text{C}$ пружний модуль лінійно зменшується за законом $E(t)=9,95 - 0.03 \cdot t$ (ГПа), t - температура.

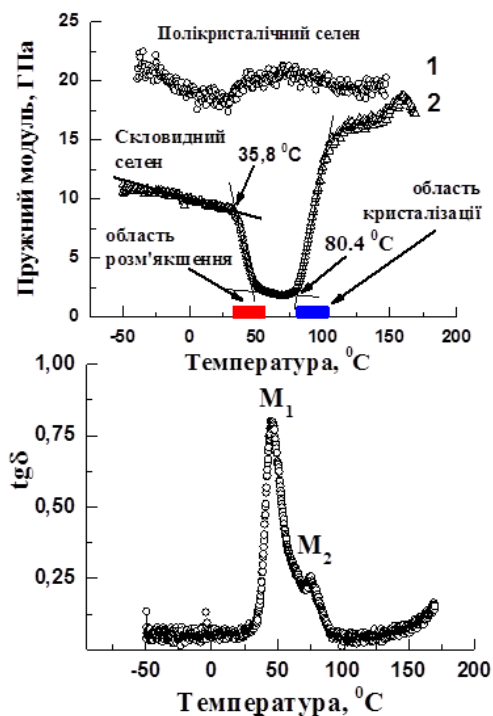


Рис.2. Температурні залежності модуля Юнга і тангенса кута механічних втрат $tg\delta$ селену.

В інтервалі $36\text{ }^{\circ}\text{C} - 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ відбувається швидке зменшення пружного модуля (стрибок вниз), яке супроводжується сильним дисипативним процесом з максимумом $tg\delta_m = 0.72$ при температурі максимуму $t_{max1} = 46.5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вказані особливості змін механічних параметрів скловидного селену відбуваються в інтервалі температури його склування ($T_g=41^{\circ}\text{C}$).

Точку злomu ($t=35.6\text{ }^{\circ}\text{C}$) на залежності $E(t)$ можна вважати початком інтервалу розм'якшення, а $t_{max1} = 46.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ – температурою α -процесу механічної релаксації [5,9,10].

При подальшому зростанні температури в інтервалі $50\text{ }^{\circ}\text{C} - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ пружний модуль майже не змінюється і має низьке числове значення $E=1.94$ ГПа. Цей інтервал температур можна вважати областю високої еластичності селену.

Хід температурних залежностей E і $tg\delta$ скловидного селену в інтервалі розм'якшення відповідає змінам вказаних параметрів стекл, полімерів у області релаксаційних переходів [11]:

$$E' = E_r - \frac{\Delta E}{1 + \omega^2 \tau^2(T)} \quad (8)$$

$$E'' = \frac{\Delta E \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2(T)} \quad (9)$$

τ - час релаксації.

В результаті розм'якшення селену відносне зменшення його пружного модуля становило: $\frac{\Delta E}{E} = \frac{E_{nr} - E_r}{E_{nr}} = 0.73$, де $E_{nr} = 8.73$ ГПа – нерелаксований пружний модуль, $E_r = 2.33$ ГПа – зрелаксований пружний модуль.

При зростанні температури вище $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ пружний модуль селену починав різко зростати в інтервалі $80\text{ }^{\circ}\text{C} - 105\text{ }^{\circ}\text{C}$. В цьому інтервалі температур числове значення E зросло від 1.94 ГПа до 16.42 ГПа. Дане явище може бути пов'язане з процесом кристалізації скловидного селену. З рис.2. видно, що температура початку кристалізації $t_{kr} = 80.4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Можна припустити. Що в об'ємі розм'якшеного скла починають зароджуватися мікрочастинки, число і об'єм яких з ростом температури зростає. Це і призводить до стрімкого зростання механічної жорсткості зразка. Зростання пружного модуля (стрибок вверх) в цьому інтервалі температур супроводжується появою максимуму на залежності $tg\delta(t)$ при $t_{max2} = 74.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ висотою $tg\delta_m=0.18$.

Більш повільне зростання модуля пружності в інтервалі $105\text{ }^{\circ}\text{C} - 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ може

бути пов'язане із завершенням процесу кристалізації та утворення суцільної мікрокристалічної структури внаслідок зрощення між собою мікрокристалів, що ще більше підвищує механічну жорсткість зразка полікристалічного селену (Рис.2.). Вимірювання пружного модуля цього ж зразка в процесі охолодження (рис.2 крива 1) показує, що в інтервалі склування та області високоеластичності не відбувається ніяких (характерних для скловидного селену) змін на залежності $E(t)$. Тобто зразок є полікристалічним без присутності скловидної фази.

З рис.2. видно, при $t > 160$ °C пружний модуль (уже закристалізованого селену) починає спадати, що може свідчити про послаблення жорсткості зразка внаслідок наближення до температури плавлення (217 °C).

Низькі значення E та наявність площадки на залежності $E(t)$ в інтервалі температур $t_{\alpha} - t_{kr}$ свідчить про те, що селен знаходиться у високоеластичному деформаційному стані [12]. В області максимуму $tg\delta$ при температурі 46.5 °C дисипативний процес є релаксаційним і обумовлений повним розморожуванням рухливості структурних елементів - ланцюжків та кілець селену [13, 14]. Другий дисипативний процес з температурою максимуму при 74.6 °C має не релаксаційну природу і пов'язаний із кристалізаційними процесами у зразку селену. При пониженні частоти деформування до 0.01 Гц температура максимуму t_{max1} понижується до 37 °C, в той час як t_{max2} практично не змінюється. При термоактиваційних релаксаційних процесах час релаксації залежить від температури по закону:

$$\tau_{\sigma} = \tau_0 \cdot e^{\frac{U}{kT}} \quad (10)$$

де U – енергія активації релаксаційного процесу, τ_0 – граничний час релаксації. Максимуми на залежностях $tg\delta(T)$ обумовлені резонансним поглинанням енергії зовнішнього механічного поля частинками-релаксаторами. Провівши вимірювання температур максимумів T_1, T_2

при різних частотах деформування f_1, f_2 із умови максимуму $\omega\tau=1$ була знайдена енергія активації релаксаційного процесу за формулою:

$$U = k \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (11)$$

де k – стала Больцмана. Отримана енергія активації $U=3.7$ еВ. За формулою

$$\ln(\tau_0) = -0.5 \cdot \left[\ln(4\pi^2 f_1 f_2) + \frac{U}{k} \cdot \frac{T_2 + T_1}{T_1 \cdot T_2} \right] \quad (12)$$

був знайдений граничний час релаксації τ_0 : $lg(\tau_0)=-5.9$.

З рис.2. видно, що в селені в інтервалі температур -50 °C - 170 °C можна виділити три складові процесу поглинання енергії зовнішнього механічного поля: релаксаційну, кристалізаційну і фонову (рис.3.).

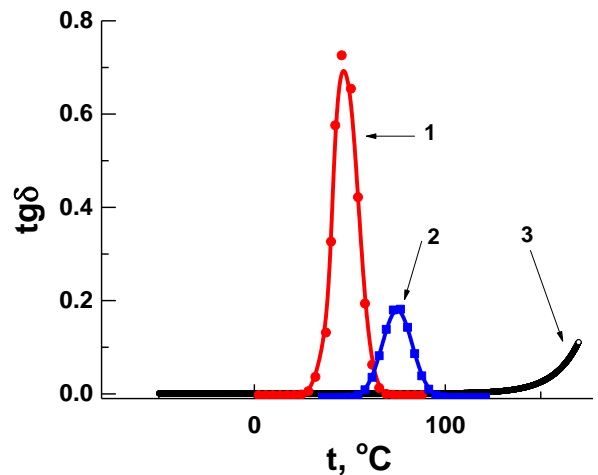


Рис. 3. Окремі складові дисипації механічної енергії в скловидному селені в області розм'якшення та кристалізації: крива 1 – релаксаційна складова (α -процес механічної релаксації), крива 2 – кристалізація скловидного селену, крива 3 – фонові механічні втрати.

Фонові механічні втрати (рис.3. крива 3) можна апроксимувати експоненціальною залежністю: $Q_f^{-1} = Q_o^{-1} e^{-\frac{U_f}{kT}}$. Енергія активації фонових втрат $U_f \approx 1$ еВ.

Висновки

Таким чином, методом ДМА отримані температурні залежності пружного модуля і тангенса кута механічних страт скловидного селену в областях розм'якшення та кристалізації. Показана наявність високоеластичного

стану в скловидному селені в області температур $t_{\alpha} - t_{kr}$ та процесу кристалізації в інтервалі $80^{\circ}\text{C} - 105^{\circ}\text{C}$. В полікристалічному селені характерні для скловидного стану дисипативні процеси відсутні.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Тарасов В.В. Проблемы стеклообразного состояния. М.:РХКУ им. Д.И. Менделеева, 1999, 157 с.
2. Бартенев Г.М., Сандитов Д.С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986, 235 с.
3. F.Q. Meng, J. Geng, M. F. Besser, M. J. Kramer and R. T. Ott. Glass transition in a marginal glass-forming alloy studied by dynamic mechanical analysis. // Journal of Applied Physics 116, 223505 (2014) 223505-1 - 223505-4.
4. Edward Bormashenko, Roman Pogreba, Semion Sutovskya, Avigdor Sheshnev', Victor Lustemik and Alexander Voronel Study of properties of Se-based infrared chalcogenide glasses using dynamical mechanical analysis. //Laser Crystals, Glasses and Nonlinear Materials Growth and Characterization, Yehoshua Y. Kalisky, Editor, Proceedings of SPIE Vol. 4970 (2003) 110-117.
5. В.С.Биланич, А.А.Горват, И.Д. Туряница, В.П. Пинзеник. "Процессы механической релаксации в стеклообразном селене." //Укр. Физ. Журн., 1992, т.37, №1, с.124-128.
6. Биланич В.С., Горват А.А. Высокотемпературный релаксационный переход в халькогенидах мышьяка.// Физ. и хим. стекла, 1998, Т.23, №6, с.825-829.
7. В.С. Биланич, В.Б. Онищак, И.И. Макауз, В.М. Ризак. Внутреннее трение в стеклообразных полупроводниках системы Ge-As-Se. //ФТТ, 2010, том 52, вып. 9, с.1698-1706.
8. TMA Thermomechanical Analyzer. //TMA Q Series Getting Started Guide, Revision D Issued November 2006, 58 p.
9. A. N. Kabanskaya, M. R. Kiselev, A. I. Vargunin, S. A. Kozyukhin, V. A. Lomovskoi. Relaxation Processes in Glassy Selenium.// Inorganic Materials, 2012, Vol. 48, No. 3, pp. 309–312.
10. Козюхин С.А. Деформация стеклообразного селена выше температуры размягчения. //Неорганические материалы, 2005, том.41, №5, с.1-4.
11. Физическая акустика. / Под ред. У. Мэзона. – т. 3, ч. А. ²Влияние дефектов на свойства твёрдых тел². – М.: Мир,1969. - 579 с.
12. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров: Учеб пособие для вузов.- М.: Высш. школа, 1983.-391 с.
13. T. Scopigno, W. Steurer, S.N. Yannopoulos, A. Chrissanthopoulos, M. Krisch, G. Ruocoli & T. Wagner. Vibrational dynamics and surface structure of amorphous selenium //Nature communications, 2:195 2011, p.1-7.
14. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твёрдые тела. М.:Мир, 1986.-558 с.

Стаття надійшла до редакції 17.11.2018 р.

В.В. Биланич¹, К. Csach², К. Flachbart², В.С. Биланич¹, В.М. Ризак¹

¹Ужгородский национальный университет, 88000 Ужгород, ул. Волошина, 54

²Institute of Experimental Physics, 040 01 Kosice, Watsonova 47, Slovak Republic

e-mail: vvbilanych@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАЗМЯГЧЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКЛООБРАЗНОГО СЕЛЕНА МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО МЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Исследованы температурные зависимости упругого модуля и тангенса угла механических потерь стеклообразного и поликристаллического селена в интервале размягчения и кристаллизации. Измерения проведены в режиме вынужденных колебаний на частоте 0.5 Гц при помощи прибора Q400 TMA. Обнаружены эффекты температурного размягчения стекла и возрастание упругого модуля при кристаллизации в интервале $T > T_g$. Определены параметры релаксационного процесса стеклообразного селена при размягчении.

Ключевые слова: халькогенидное стекло, селен, динамический механический анализ, упругий модуль, релаксация.

V.V. Bilanych¹, K. Csach², K. Flachbart², V.S. Bilanych¹, V.M. Rizak¹

¹Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

²Institute of Experimental Physics, 040 01 Kosice, Watsonova 47, Slovak Republic

e-mail: vvbilanych@gmail.com

INVESTIGATION OF THE PROCESSES OF SOFTENING AND CRYSTALLIZATION OF GLASSY SELENIUM BY DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS METHOD

Purpose. The purpose of this work was the investigation of mechanical characteristics of glassy and polycrystalline selenium in glass transition and crystallization regions by dynamic mechanical analysis method and also the determination of relaxation parameters and establishing the mechanism of dissipative processes in selenium above its softening temperature.

Methods. It was measured the mechanical loss tangent and dynamic modulus of elasticity as functions of temperature. Measurement of these parameters were performed in the mode of forced bending oscillations at a frequency of 0.5 Hz using the Q400 TMA device at a temperature range 220 K - 450 K.

Results. In glassy selenium in softening temperature region the a-process of mechanical relaxation with a relative decrease of the elastic module $\Delta E/E = 0.73$ was found. Rapid increase in the elastic modulus due to the crystallization processes of glassy selenium in the interval 353 K - 378 K was observed. Cooling of selenium sample from 450 K to 220 K did not reveal of glassforming effects on the temperature dependences of the elastic modulus and the mechanical loss tangent: a sample of selenium was polycrystalline. Maxima are observed in the temperature dependences of the tangent of the angle of mechanical losses at the α -process of relaxation and crystallization of glassy selenium.

Conclusions. In the temperature dependence of the elastic module of glassy selenium a high elasticity plateau was found. The presence of a highly elastic state in glassy selenium in the temperature range 325 K-350 K and crystallization process in the range of 353 K-378 K are shown. In polycrystalline selenium there are no dissipative processes that are characteristic of the glasslike state.

Keywords: chalcogenide glass, selenium, dynamic mechanical analysis, elastic modulus, relaxation.

REFERENCES

1. Tarasov, V.V. (1999) "Problems of the glassy state." [Problemy stekloobraznogo sostoyania] - RCHU them. DI. Mendeleev, Moscow, 157 p.
2. Bartenev, G.M., Sanditov, G.M. (1986). "Relaxation processes in glassy systems". [Relaxationnyye processy v stekloobraznykh sistemakh] - Nauka, Novosibirsk, 235 p.
3. F.Q. Meng, J. Geng, M. F. Besser, M. J. Kramer and R. T. Ott. "Glass transition in a marginal glass-forming alloy studied by dynamic mechanical analysis." //Journal of Applied Physics 116, 223505 (2014) p.223505-1 - 223505-4.
4. Edward Bormashenko, Roman Pogreba, Semion Sutovskya, Avigdor Sheshnev', Victor Lustemik and Alexander Voronel "Study of properties of Se-based infrared chalcogenide glasses using dynamical mechanical analysis." //Laser Crystals, Glasses and Nonlinear Materials Growth and Characterization, Yehoshua Y. Kalisky, Editor, Proceedings of SPIE Vol. 4970 (2003) p.110-117.
5. Bilanych, V.S., Gorvat, A.A., Turyanytsa, I.D., Pynzenyk, V.P., (1992) "The processes of mechanical relaxation in glassy selenium." [Processy mekhanicheskoy relaksacii v stekloobraznom selene] Ukr. Fiz. Journ [Ukr. Fiz. Zhurn.] 37 (1), p.124-128.
6. Bilanych, V.S., Gorvat, A.A., (1998) "High-temperature relaxation transition in arsenic chalcogenides" [Vysoko temperaturnyj relaksacionnyj perekhod v khalkogenidakh myshjaka] Fiz. and chem. of glass [Fiz.i khim. stekla] 23 (6) p.825-829.
7. Bilanych, V.S., Onyshchak, V.B., Makauz, I.I., Rizak, V.M. (2010) "Internal friction in glassy semiconductors of the Ge – As – Se system." [Vnutrennee trenije v stekloobraznykh poluprovodnikakh sistemy Ge – As – Se] Phys. Of solid state [Fizika tverdogo tela] 52 (9) p.1698-1706.
8. "TMA Thermomechanical Analyzer" (2006) TMA Q Series Getting Started Guide, Revision D Issued November, 58 p.
9. N. Kabanskaya, M. R. Kiselev, A. I. Vargunin, S. A. Kozyukhin, V. A. Lomovskoi. (2012) Relaxation Processes in Glassy Selenium. Inorganic Materials 48 (3) p. 309–312.
10. Kozyukhin, S.A. (2005) "Deformation of glassy selenium above the softening temperature" [Deformatsiya stekloobraznogo selena vyshe temperatury razmagchenija] Inorganic materials [Neorganicheskie materialy] 41 (5) p.1-4.
11. Physical Acoustics, Ed. by W. P. Mason (Academic, New York, 1964; Mir, Moscow, 1969), Vol. 3, Part A. - 579 p.
12. Bartenev, G.M., Zelenev, Yu.V. (1983) "Physics and mechanics of polymers" [Fizika i mekhanika polimerov] - Higher school, Moscow 391 p.
13. Scopigno, T., Steurer, W., Yannopoulos, S.N., Chrissanthopoulos, A., Krisch, M., Ruocol, G., Wagner, T. (2011) "Vibrational dynamics and surface structure of amorphous selenium" Nature communications 195 (2) p.1-7.
14. Felts, A. (1986) "Amorphous and glassy inorganic solids" [Amorfnye I stekloobraznye neorganicheskie tverdye tela] Mir, Moscow 558 p.

УДК 538.951, 531.7

PACS: 61.43.Fs, 62.25.+g, 68.60.Bs, 81.07.-b

DOI: 10.24144/2415-8038.2018.44.51-63

А.І. Погодін, М.І. Кайла, М.Й. Філеп, О.П. Кохан, І.П. Студеняк

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

e-mail: studenyak@dr.com

ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ТА МЕХАНІЗМ ІОННОЇ ПРОВІДНОСТІ У ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ СИСТЕМИ $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$

Проведено рентгеноструктурні дослідження, які показали, що у системі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, які кристалізуються в гранецентрованій кубічній комірниці $F\bar{4}3m$. Встановлено, що концентраційна зміна параметра ґратки відбувається з відхиленням від закону Vegarda. Проаналізовано особливості кристалічної будови та вивчено механізм іонного транспорту в твердих розчинах системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$.

Ключові слова: Тверді розчини, дифрактограма, параметр ґратки, іонна провідність

Вступ

Сполуки $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ кристалізуються в гранецентрованій кубічній комірниці структури арґіродиту (просторова група $F\bar{4}3m$, $Z=4$) з параметрами ґратки $a=9.78124 \text{ \AA}$ для $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $a=9.88372 \text{ \AA}$ для $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$, відповідно [1]. У зв'язку з ізоструктурністю сполук та близькими значеннями іонних радіусів (0.31 \AA для P^{+5} та 0.47 \AA для As^{+5}) у системі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів (заміщення $\text{P}^{+5} \leftrightarrow \text{As}^{+5}$) [2].

Результати дослідження електричних та оптичних властивостей твердих розчинів у системі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ наведено в роботах [3, 4]. В роботі [4] показано, що в твердих розчинах $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ спостерігається урбахівська поведінка краю поглинання. При катіонному заміщенні $\text{P} \rightarrow \text{As}$ виявлено нелінійне зменшення ширини оптичної псевдощілини та електричної провідності [3, 4].

Метою даної роботи були рентгеноструктурні дослідження, вивчення концентраційної поведінки параметра

ґратки, особливостей кристалічної будови та механізму іонної провідності в твердих розчинах системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$.

Методика експерименту

У зв'язку з тим, що сполуки $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ мають інконгруентний характер плавлення, синтези сплавів системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ проводили методом твердофазних реакцій по модифікованій методиці, розробленій для синтезу тернарних сполук з інконгруентним характером плавлення [5]. Сплави синтезували прямим одно-температурним методом з тетрарних сполук. Одержані попередньо $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ розтирали в порошок у агатовій ступці. Розраховану кількість вихідних речовин завантажували в кварцові ампули, ретельно перемішували, відкачували до 0.13 Па і запаювали. Режим синтезу полягав у підвищенні температури з швидкістю 50 К/год до 923 К , витримці при цій температурі протягом 120 годин, а також подальше охолодження до кімнатної температури з швидкістю 100 К/год . З

метою гомогенізації після охолодження спечені взірці перетирали у агатовій ступці, повторно завантажували в ампули, відкачували до 0.13 Па і запаювали. Потім повторювали цикл твердофазного синтезу (нагрів – 50 К/год до 1023 К, витримка – 72 год, охолодження – 50 К/год до кімнатної температури).

Рентгеноструктурні дослідження проводилися з використанням дифрактометра ДРОН 4-07 (випромінювання $\text{CuK}\alpha$, крок сканування кута 2Θ - 0.02 град, експозиція - 1 с). Уточнення механізму заміщення $\text{P}^{+5} \leftrightarrow \text{As}^{+5}$ та

координат атомів проводили на основі уточнених моделей вихідних структур з використанням методу Рітвельда [6, 7]. Розрахунок та уточнення моделі проводився з використанням програми EXPO 2014 [8, 9], візуалізація з допомогою програми VESTA 3.4.4 [10].

Результати та їх обговорення

Результати рентгенодифракційних досліджень системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ наведено на рис.1.

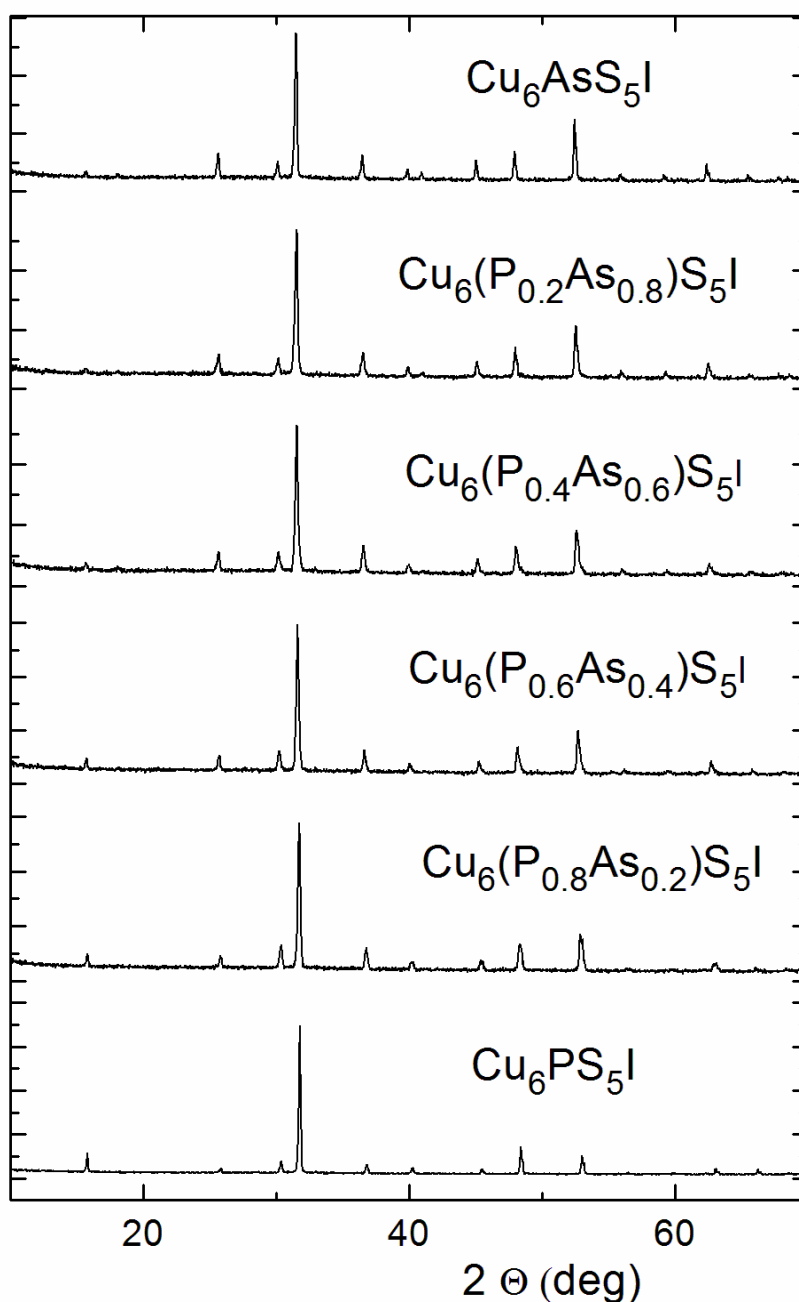


Рис.1. Дифрактограми індивідуальних сполук $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ та твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ для $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$.

За результатами РФА проведено розрахунки параметрів ґратки сполук $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ та твердих розчинів

$\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, результати яких наведені у вигляді концентраційної залежності параметра ґратки (рис.2).

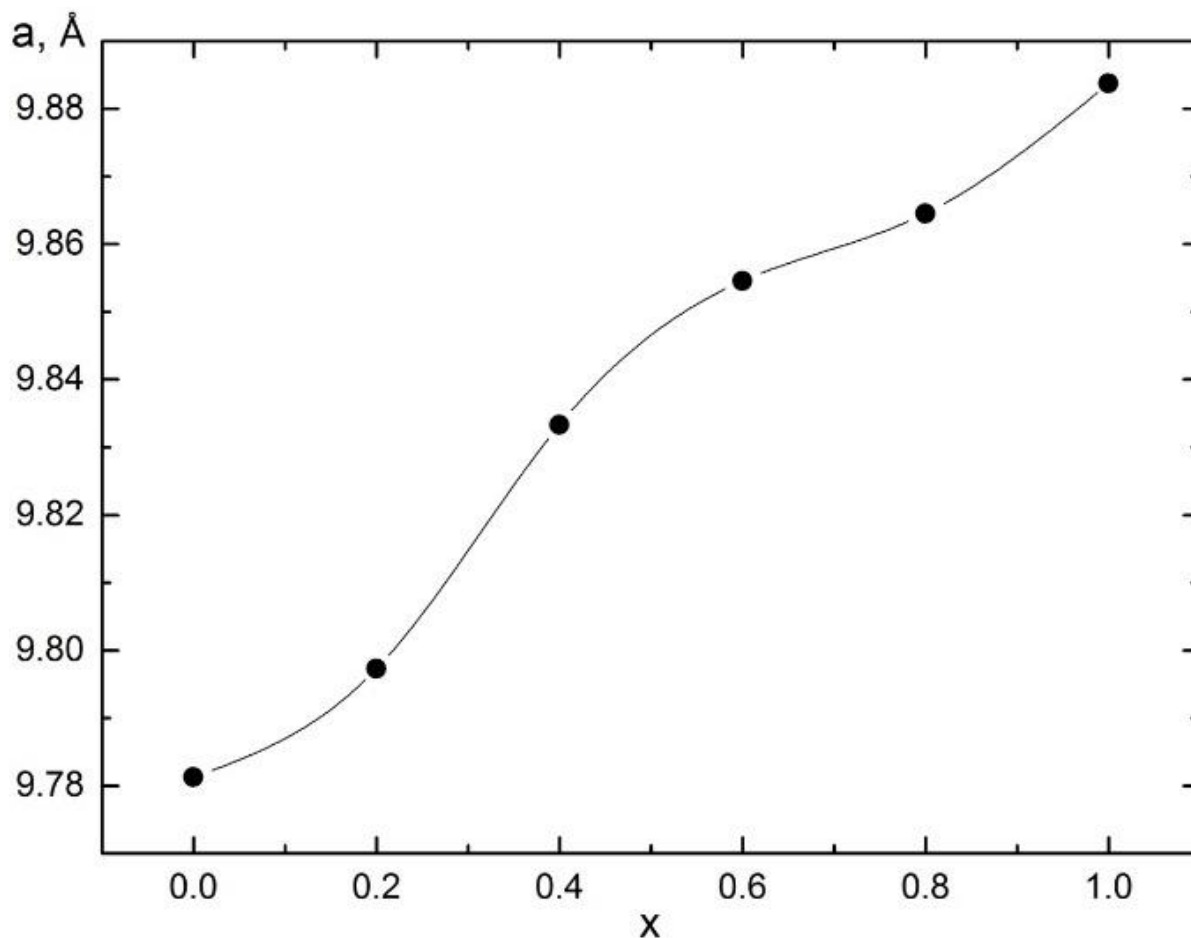


Рис.2. Концентраційна залежність параметра ґратки сполук $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ та твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.

Залежність зміни параметра ґратки від складу твердих розчинів носить аномальний характер та відбувається з невеликим позитивним ($x=0.2\div 0.8$) відхиленнями від закону Вегарда, що свідчить про складну структурну перебудову аніонного каркасу, яка впливає на катіонну підґратку.

Розглянемо особливості структури досліджуваних матеріалів. Основою аніонного каркасу структур $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (рис.3.а), $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ (рис.4.а) та твердих розчинів на їх основі (рис.5) складають тетраедри $[\text{PS}_4]$, $[\text{AsS}_4]$ та $[\text{P}(\text{As})\text{S}_4]$, відповідно (рис.3.б). В середині та на гранях тетраедрів $[\text{S}_3\text{I}]$ та $[\text{SI}_4]$ координовані атоми купруму, які відповідають за іонну провідність.

В структурі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ тетраедр $[\text{PS}_4]$ (рис.3б) є симетричним (абсолютно центральне розміщення P), довжини зв'язків P-S складають 2.108 Å, відстані S-S рівні 3.442 Å, а об'єм тетраедра становить 4.80 Å³.

В структурі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ тетраедр $[\text{AsS}_4]$ (рис.4б) є симетричним, довжини зв'язків As-S складають 2.147 Å, відстані S-S рівні 3.506 Å, а об'єм тетраедра становить 5.08 Å³.

Так як і для індивідуальних сполук, під час утворення твердих розчинів тетраедри $[\text{P}(\text{As})\text{S}_4]$ зберігають свою симетричність (рис. 5). Довжини зв'язків P(As)-S, відстані S-S та об'єми тетраедрів для твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ ($x=0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 1$) наведені в таблиці 1.

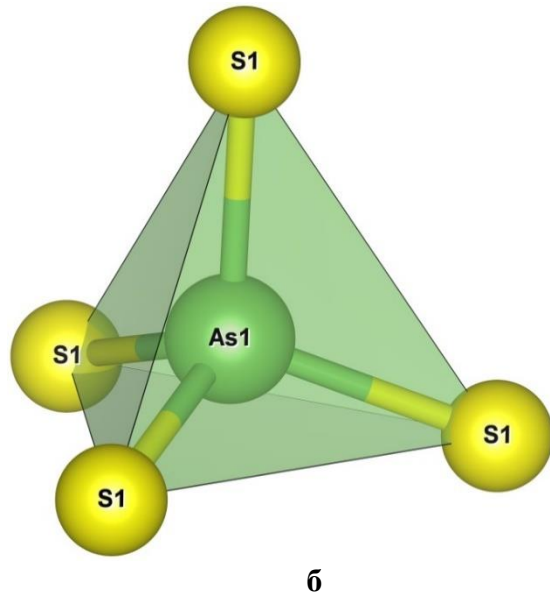
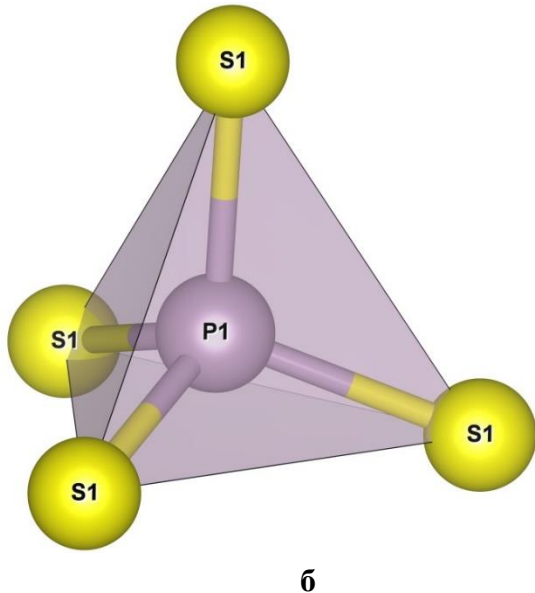
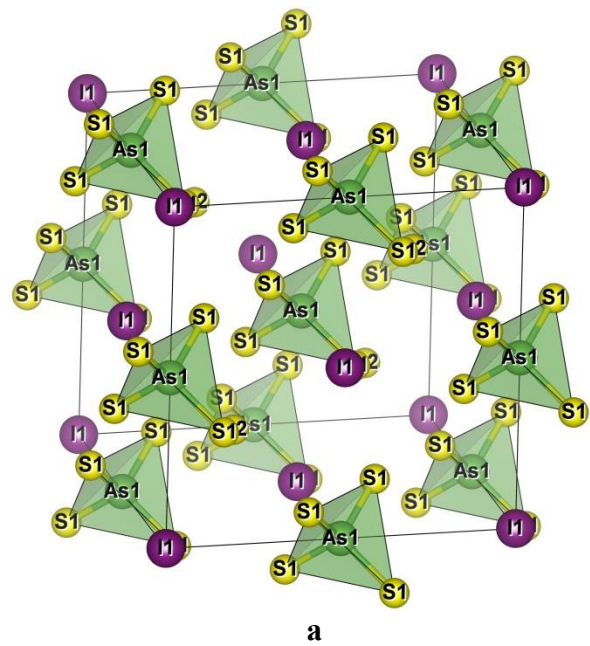
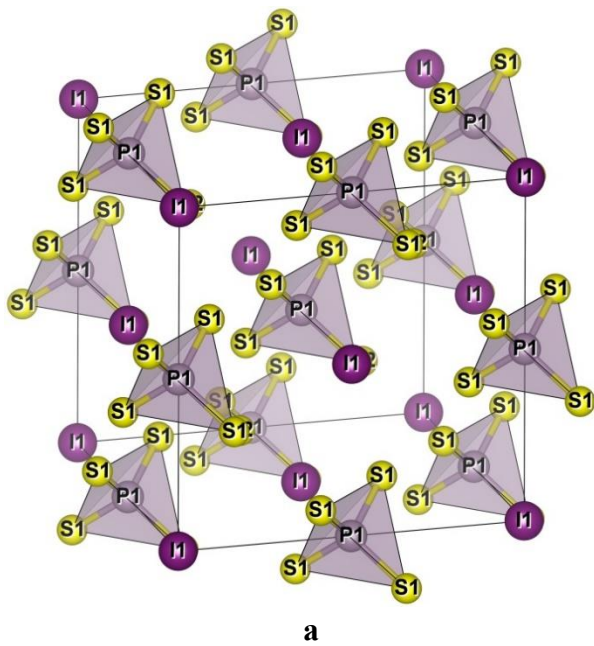


Рис.3. Елементарна комірка (а) та тетраедр [PS₄] (б) в структурі Cu₆PS₅I.

Рис.4. Елементарна комірка (а) та тетраедр [AsS₄] (б) в структурі Cu₆AsS₅I.

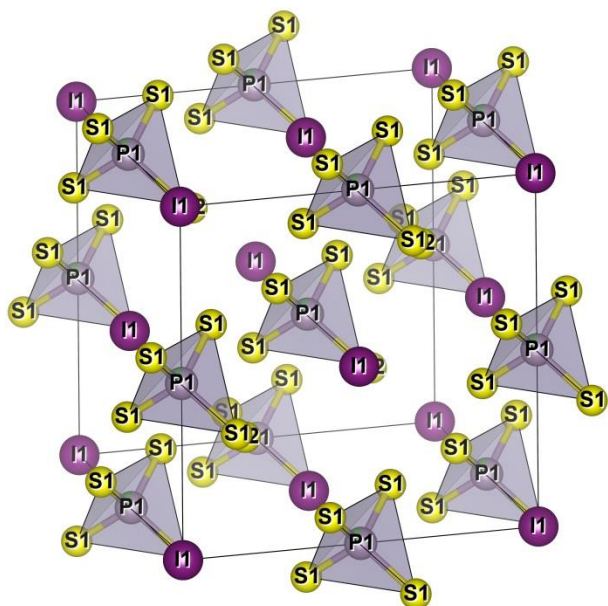
Таблиця 1. Довжини зв'язків P(As)-S, відстані S-S, об'єм тетраедрів та параметри ґратки для твердих розчинів Cu₆(P_{1-x}As_x)S₅I (x=0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 1).

Склад	P(As)-S, Å	S-S, Å	Vtet, Å ³	a, Å
Cu ₆ PS ₅ I	2.108	3.442	4.80	9.78124
Cu ₆ (P _{0.8} As _{0.2})S ₅ I	2.024	3.306	4.26	9.79730
Cu ₆ (P _{0.6} As _{0.4})S ₅ I	2.075	3.388	4.58	9.83333
Cu ₆ (P _{0.4} As _{0.6})S ₅ I	2.077	3.392	4.60	9.85456
Cu ₆ (P _{0.2} As _{0.8})S ₅ I	2.059	3.362	4.48	9.86455
Cu ₆ AsS ₅ I	2.147	3.506	5.08	9.88372

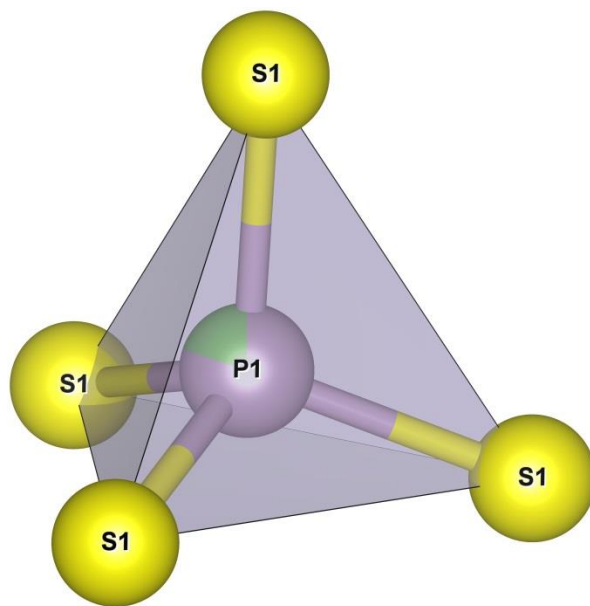
Встановлено, що залежність об'єму тетраедрів $[P(As)S_4]$ від складу твердих розчинів (рис. 6) носить аномальний характер, причому подібні зміни спостерігаються для параметрів ґратки (рис.2). Можливим поясненням цього можуть бути відмінності значень електронегативностей P ($\chi=2.19$) та As ($\chi=2.18$) [11] та іонних радіусів $P^{+5}(0.31\text{\AA})$ та $As^{+5}(0.47\text{\AA})$. Так, в процесі утворення твердого розчину ($x=0\div 0.2$; $0.8\div 1$) при заміщенні $P^{+5}\leftrightarrow As^{+5}$ зв'язок P(As)-S стає більш полярним, що викликає зменшення

його довжини, і, як наслідок, зменшення об'єму відповідних тетраедрів $[P(As)S_4]$ твердих розчинів $Cu_6(P_{0.8}As_{0.2})S_5I$ та $Cu_6(P_{0.2}As_{0.8})S_5I$ (рис. 6).

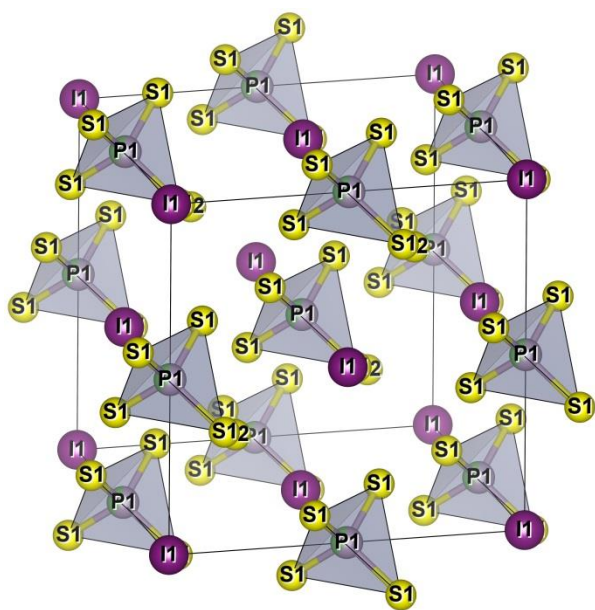
Однак, поряд із зростанням поляризації зв'язків значний вплив вносять і різні значення іонних радіусів P^{+5} та As^{+5} , тому довжини зв'язків P(As)-S при більших вмістах другого компоненту з обох сторін ($Cu_6(P_{0.6}As_{0.4})S_5I$ та $Cu_6(P_{0.6}As_{0.4})S_5I$) мають тенденцію до зростання, що відповідно викликає і збільшення об'ємів структурних поліедрів $[P(As)S_4]$ (рис. 6).



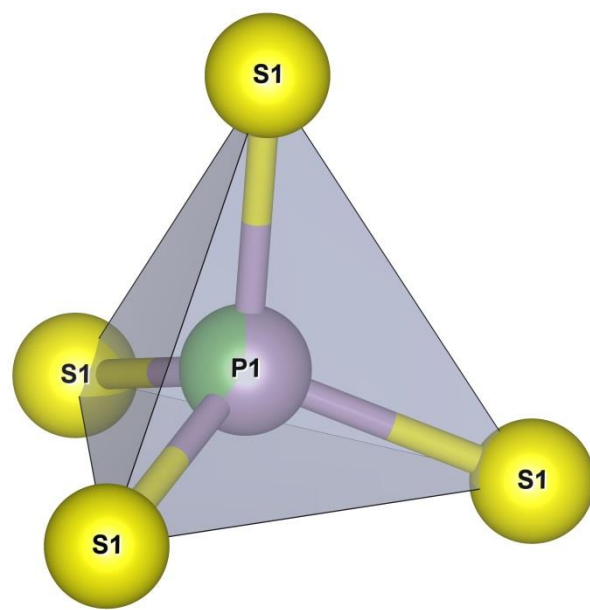
а



б



в



г

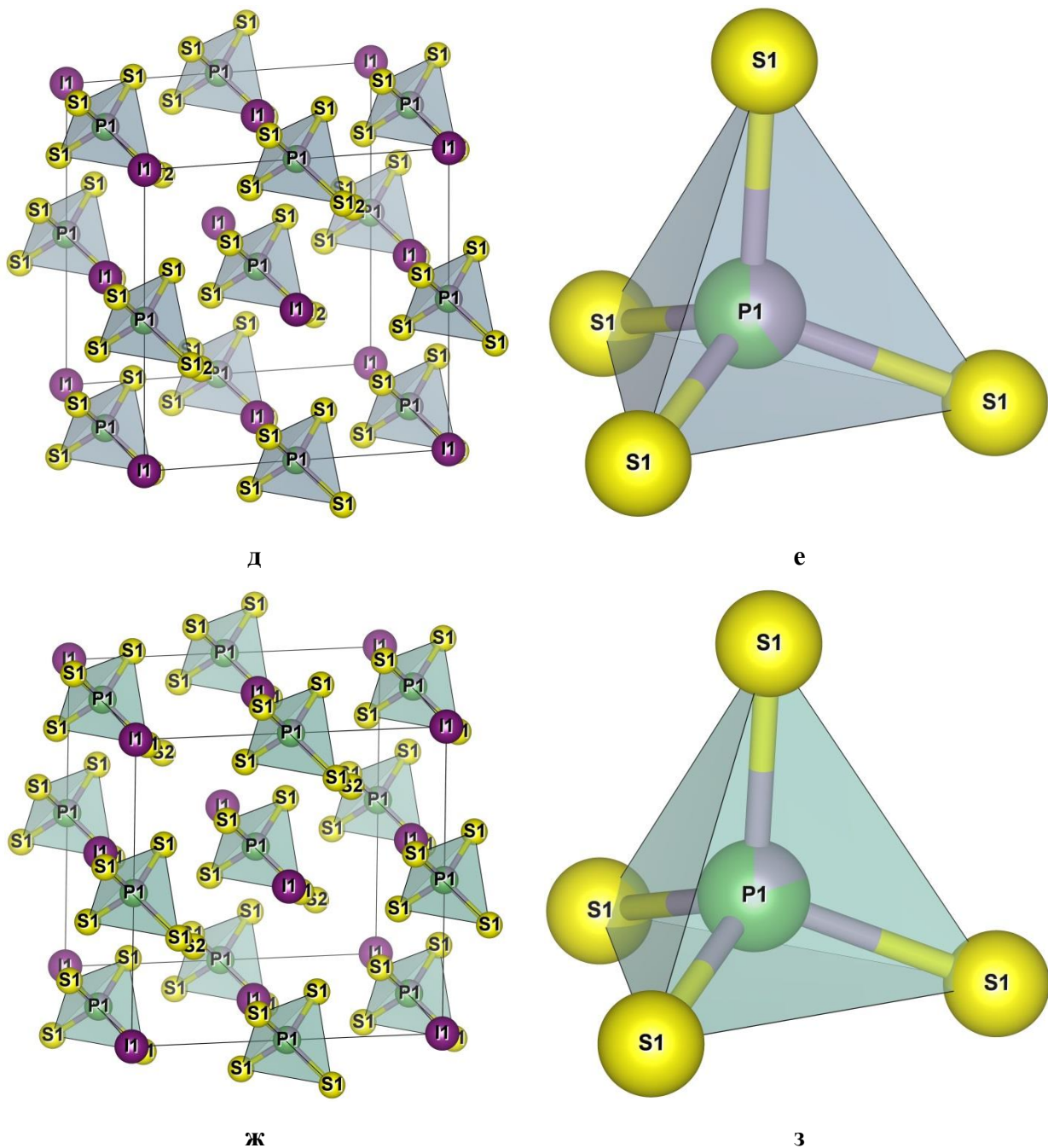


Рис. 5. Елементарна комірка та тетраедри $[P(As)S_4]$ в структурі твердих розчинів $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$: $Cu_6(P_{0.8}As_{0.2})S_5I$ (а, б); $Cu_6(P_{0.6}As_{0.4})S_5I$ (в, г); $Cu_6(P_{0.4}As_{0.6})S_5I$ (д, е); $Cu_6(P_{0.2}As_{0.8})S_5I$ (ж, з).

Для пояснення структурних змін катіонної підґратки під час заміщення $P^{+5} \leftrightarrow As^{+5}$ розглянемо подвосні тетраедри $[Cu(Ag)S_3I_2]$. Так, в структурі сполуки Cu_6PS_5I є два симетрично незалежні атоми купруму в позиціях $Cu1(24g)$ та $Cu2(48h)$, причому $Cu1$ знаходиться у трикутній координації атомів сульфуру ($S1S2S1$) з незначним зміщенням до ребра $S1S2$, тоді як атом $Cu2$ є тетраедрично координованим ($S1S2S1I$) зі зміщенням до площин

трикутників ($S1S2S1$) та ($S1S2I1$) (рис.7а). Під час утворення твердого розчину, заміщення $P^{+5} \leftrightarrow As^{+5}$ незначно впливає на деформацію катіонної підґратки, що проявляється у більшому зміщенні позиції $Cu2(48h)$ до площини трикутника $S1I1S2$ та ребра $IS2$ (рис. 7б-д). Позиція $Cu1(24g)$ знаходиться у площині трикутника ($S1S2S1$), поряд з цим спостерігається тенденція до зменшення її зміщення до ребра $S1S2$ (табл. 2). Крім того,

спостерігається зміна співвідношення коефіцієнтів заповнення позицій Cu1 та Cu2.

В сполуці $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$, аналогічно до $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, є два симетрично незалежні атоми купруму в позиціях Cu1 (24g) та Cu2 (48h),

причому Cu1 знаходиться у трикутній координації атомів сульфуру S1S2S1 з незначним зміщенням до ребра S1S1, тоді як атом Cu2 є тетрадрично координованим (S1S2S1I) зі зміщенням до площини трикутника S1S2S1 та ребра IS2 (рис.7ж).

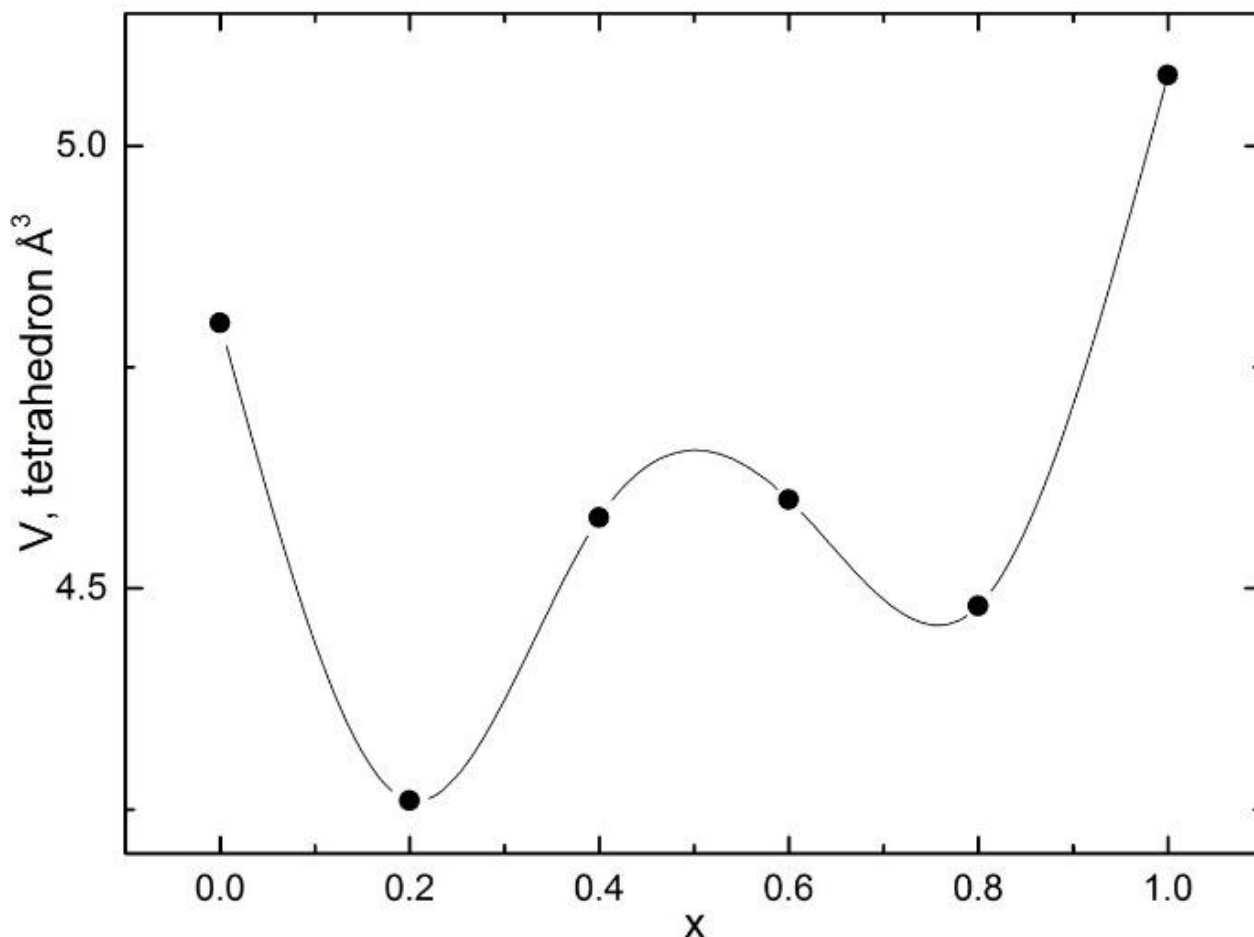
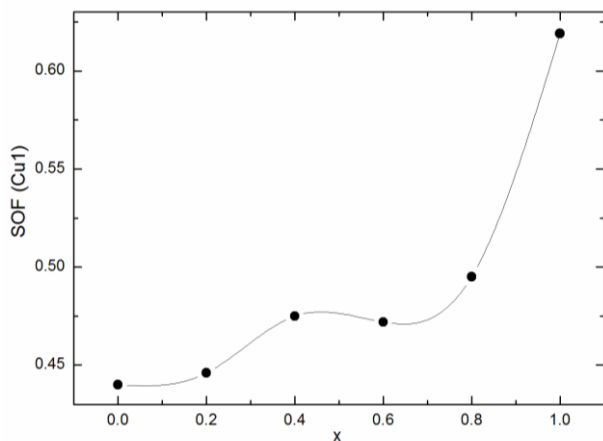


Рис.6. Концентраційна залежність об'єму тетрадрів $[\text{P}(\text{As})\text{S}_4]$ твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.

Таблиця 2. Відстані Cu1-S1, Cu1-S2, Cu1-Cu2 для твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ ($x=0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 1$).

Склад	Cu1-S1, Å	Cu1-S2, Å	Cu1-Cu2, Å
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$	2.279	2.187	0.680
$\text{Cu}_6(\text{P}_{0.8}\text{As}_{0.2})\text{S}_5\text{I}$	2.167	2.428	0.899
$\text{Cu}_6(\text{P}_{0.6}\text{As}_{0.4})\text{S}_5\text{I}$	2.195	2.376	0.873
$\text{Cu}_6(\text{P}_{0.4}\text{As}_{0.6})\text{S}_5\text{I}$	2.206	2.371	0.885
$\text{Cu}_6(\text{P}_{0.2}\text{As}_{0.8})\text{S}_5\text{I}$	2.261	2.295	0.861
$\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$	2.274	2.248	0.739

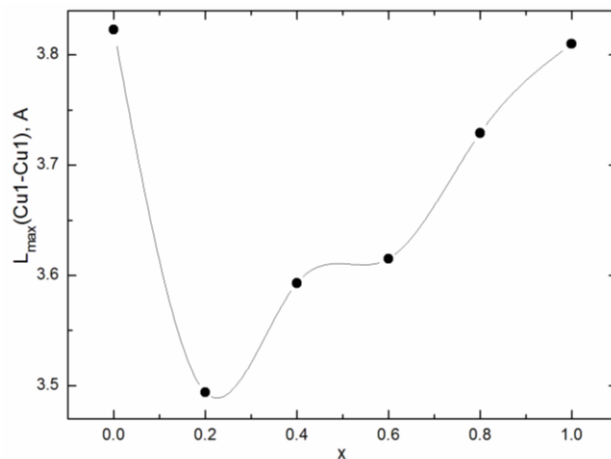
Так, в сполуках $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ та твердих розчинах на їх основі $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ визначальними за іонну провідність є атоми Cu , які знаходяться в позиціях $\text{Cu1}(24g)$ з трикутною координацією атомами S1S2S1 , що визначає їх рухливість у кристалічній ґратці сполук структури арґіродиту [12]. При цьому атоми Cu в позиціях $\text{Cu2}(48h)$, які характеризуються більшою (порівняно з Cu1) «розмитістю» у кристалічній ґратці (цьому відповідають менші значення



а

коефіцієнтів заповнення позиції), вносять менший вклад в іонний транспорт за рахунок розміщення в центрі тетраєдрів (S1S2S1I), хоча і спостерігається їх зміщення до площини трикутників S1IIS2 та до ребра S2I , але воно є незначним.

На рис.9 наведено залежності фактору заповненості позицій (SOF) для Cu1 та максимальної віддалі між рухливими позиціями Cu1 у «сітці» провідності.



б

Рис.9. Концентраційні залежності SOF для Cu1 (а) та максимальної віддалі між рухливими позиціями Cu1 у «сітці» провідності (б) для твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.

Аналіз залежності «SOF рухливих атомів-склад твердого розчину» показує, що в процесі утворення твердого розчину рухливість позицій Cu1 зменшується, що видно зі зростання SOF, за винятком твердого розчину $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.4}\text{As}_{0.6})\text{S}_5\text{I}$ (рис.9а). З іншого боку, спостерігається зменшення максимальних віддалей між рухливими позиціями (склад $(\text{Cu}_6(\text{P}_{0.8}\text{As}_{0.2})\text{S}_5\text{I})$, та подальше їх зростання в процесі утворення твердого розчину, що є обмежуючим фактором міграції катіонів у кристалі (рис.9б), та корелює зі збільшенням енергії активації іонної провідності.

Висновки

Проведено синтез сплавів системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ - $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ методом твердофазних реакцій по модифікованій методиці. Проведено рентгеноструктурні дослідження твердих розчинів у системі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -

$\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$. Кількість і характер рефлексів на дифрактограмах сплавів системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ - $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ вказують на те, що в системі утворюється неперервний ряд твердих розчинів, які кристалізуються в гранецентрованої кубічній комірниці $F\bar{4}3m$.

Виявлено, що концентраційна зміна параметру ґратки відбувається з невеликим позитивним відхиленням від закону Вегарда, що свідчить про складну структурну перебудову аніонного каркасу, яка впливає на катіонну підґратку.

Встановлено, що під час утворення твердих розчинів тетраєдри $[\text{P}(\text{As})\text{S}_4]$ зберігають свою симетричність. Визначено довжини зв'язків $\text{P}(\text{As})\text{-S}$, відстані S-S та об'єми тетраєдрів для твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.

На основі структурних досліджень, пояснено механізм іонного транспорту в твердих розчинах $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. Так, визначальними за іонну провідність є атоми

Cu, які знаходяться в позиціях Cu1(24g) з трикутною координацією атомами S1S2S1, що визначає їх рухливість у кристалічній ґратці. Отримано концентраційні залежності фактору заповненості позицій (SOF) для Cu1 та максимальної віддалі між

рухливими позиціями Cu1, які узгоджуються з концентраційними залежностями електричної провідності та енергії активації твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Nilges T., Pfitzner A. 2005. A structural differentiation of quaternary copper argirodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors // *Z. Kristallogr.* – 2005. – Vol. 220. – P. 281-294.
2. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия / В.С. Урусов.– М.: Изд-во МГУ, 1987. –275с.
3. Orliukas A.F., Kezionis A., Kazakevicius E., Salkus T., Kayla M.I., Kranjčec M., Studenyak I.P. Electrical conductivity of superionic composites based on $\text{Cu}_6\text{P}_{1-x}\text{As}_x\text{S}_5\text{I}$ solid solutions // *Solid State Ionics.* – 2013. – Vol.251. – P.83-86.
4. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kayla M.I., Izai V.Yu., Orliukas A.F. Influence of cation substitution on phase transition and optical absorption edge in $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ mixed crystals // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.* – 2013. – Vol.16, N2. – P.146-151.
5. А.С. №1729149. G01 N 27/32 Способ получения фосфидгалогенидов кадмия. Гасинец С.М., Олексеюк И.Д., Кохан А.П., Поторий М.В., Маркович М.И., Бабидорич П.И. Приоритет от 7.02.90. Оpubл. 22.12.1991. Бюл.№24.
6. Rietveld H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Crystallogr.* (1969) 2, 65-71.
7. McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louër D., Scardi P. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Crystallogr.* (1999) 32, 36-50.
8. Altomare A., Burla M. C., Camalli M., Carrozzini B., Cascarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A.G.G., Polidori G., Rizzi R. EXPO: a program for full powder pattern decomposition and crystal structure solution. *J. Appl. Crystallogr.* (1999) 32, 339-340.
9. Altomare A., Cuocci C., Giacovazzo C., Moliterni A., Rizzi R., Corriero N., Falcicchio A. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. *J. Appl. Crystallogr.* (2013). 46, 1231-1235.
10. K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272-1276 (2011).
11. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th edition / Ed.D.R Lide. Taylor & Francis: CRC Press, 2007.-P. 9.77.
12. Gagor A., Pietraszko A., Kaynts D. Diffusion paths formation for Cu^+ ions in superionic $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ single crystals studied in terms of structural phase transition // *J. Solid State Chem.* – 2005. – Vol. 178. – P. 3366-3375.

Стаття надійшла до редакції 25.12.2018

А.И. Погодин, М.И. Кайла, М.Й. Филеп, А.П. Кохан, И.П.Студеняк
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54
e-mail: studenyak@dr.com

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЗМ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ СИСТЕМЫ $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$

Проведены рентгеноструктурные исследования, которые показали, что в системе $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, кристаллизующихся в гранецентрированной кубической ячейке $\overline{\text{F}}43\text{m}$. Показано, что концентрационное изменение параметра решетки происходит с отклонением от закона Вегарда. Проанализировано особенности кристаллического строения и изучено механизм ионного транспорта в твердых растворах системы $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$.

Ключевые слова: Твердые растворы, дифрактограмма, параметр решетки, ионная проводимость

A.I. Pogodin, M.I. Kayla, M.Y. Filep, O.P. Kokhan, I.P. Studenyak
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshyna Str., 54,
e-mail: studenyak@dr.com

PECULIARITIES OF CRYSTAL STRUCTURE AND MECHANISM OF IONIC CONDUCTIVITY OF SOLID SOLUTIONS IN SYSTEM $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$

Purpose. This work is aimed at the X-ray investigation, study of the compositional behavior of lattice parameter, main features of crystal structure as well as the mechanism of the ionic conductivity in $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ solid solutions.

Methods. Alloys of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ system were synthesized by the method of solid-phase reactions. X-ray studies were carried out by using diffractometer DRON 4-07 (emission $\text{CuK}\alpha$, angle scan step $2\theta - 0.02$ deg, exposition - 1 s). Refinement of $\text{P}^{+5} \leftrightarrow \text{As}^{+5}$ substitution mechanism and lattice atomic coordinates were carried out on the basis of the refined models of original structures by means of Rietveld method. The model calculation and refinement were carried out using EXPO 2014 software package, visualization was performed using VESTA 3.4.4 software.

Results. X-ray structural studies of solid solutions were conducted in the system $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$. The number and nature of the reflexes on the diffractograms of the alloys of the $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ system indicate that a continuous series of solid solutions, which crystallize in a face-centered cubic lattice $\overline{\text{F}}43\text{m}$, are formed in the system. After studying the compositional behavior of the lattice parameter, it was established that it occurs with a small positive deviation from the Vegard law, which indicates a complex structural rearrangement of the anionic framework that affects the cationic sublattice. The peculiarities of the structure of the investigated solid solutions, the basis of the anionic framework of which are $[\text{P}(\text{As})\text{S}_4]$ tetrahedra, are studied. In the

middle and on the sides of the tetrahedra $[S_3I]$ and $[SI_4]$ coordinated Cu atoms responsible for ionic conductivity. It was established that during the formation of solid solutions tetrahedra $[P(As)S_4]$ retain their symmetry. The lengths of the P(As)-S bonds, the S-S distance and the volumes of tetrahedra for $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$ solid solutions were determined. The dependence of $[P(As)S_4]$ tetrahedra volume on the composition of solid solutions is anomalous, with similar changes observed for lattice parameters. The possible explanation for this behavior may be the difference in the values of P and As electronegativities and the P^{+5} and As^{+5} ion radii. On the basis of structural investigations, the mechanism of ion transport in solid solutions $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$ is explained. The determinants of ionic conductivity are Cu atoms, which are in positions Cu1(24g) with triangular coordination of S1S2S1 atoms, which determines their mobility in the crystall lattice. At the same time, the Cu atoms at positions Cu2(48h), which correspond to lower values of the coefficients of filling the positions, contribute less to the ion transport due to placement in the centers of the tetrahedra (S1S2S1I), although there is a shift to the plane of the triangles S1IIS2 and the S2I edge, but it is insignificant. The compositional dependences of the site occupation factor (SOF) for Cu1 and the maximum distance between the mobile positions Cu1 are obtained, which are consistent with the concentration dependences of the electrical conductivity and the activation energy of $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$ solid solutions. The analysis of the SOF compositional dependency shows that in the process of forming solid solutions, the mobility of Cu1 position decreases, which is evident from the growth of SOF, with the exception of $Cu_6(P_{0.4}As_{0.6})S_5I$ solid solution. On the other hand, there is a decrease in the maximum distances between the moving positions ($Cu_6(P_{0.8}As_{0.2})S_5I$), and their further growth in the process of formation of solid solutions, which is a limiting factor for the migration of cations in the crystal, and correlates with an increase in the activation energy of the ion conductivity.

Conclusions. The synthesis of alloys of the system Cu_6PS_5I - Cu_6AsS_5I was carried out by the method of solid-phase reactions within the modified methodology. X-ray diffraction studies indicated the formation of a continuous series of solid solutions in the Cu_6PS_5I - Cu_6AsS_5I system. It was determined that the compositional variation of the lattice parameter occurs with a small positive deviation from the Vegard law. It was established that during the formation of solid solutions $[P(As)S_4]$ tetrahedra retain their symmetry. The lengths of the P(As)-S bonds, the distance S-S and the volumes of tetrahedra for $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$ solid solutions were determined. On the basis of structural investigations, the mechanism of ion transport in $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$ solid solutions is explained, namely, the determinants of ionic conductivity are Cu atoms, which are in positions Cu1(24g) with triangular coordination of S1S2S1 atoms, which determines their mobility in the crystall lattice. The compositional dependences of the site occupation factor (SOF) for Cu1 and the maximum distance between the mobile positions Cu1 are obtained, which are consistent with the compositional dependences of the electrical conductivity and the activation energy of $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$ solid solutions.

Keywords: Solid solutions, diffractogram, lattice parameter, ionic conductivity.

REFERENCES

1. Nilges T., Pfitzner A. 2005. A structural differentiation of quaternary copper argirodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors // *Z. Kristallogr.* – 2005. – Vol. 220. – P. 281-294.
2. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия / В.С. Урусов.– М.: Изд-во МГУ, 1987. –275с.
3. Orliukas A.F., Kezionis A., Kazakevicius E., Salkus T., Kayla M.I., Kranjčec M., Studenyak I.P. Electrical conductivity of

- superionic composites based on $\text{Cu}_6\text{P}_{1-x}\text{As}_x\text{S}_5\text{I}$ solid solutions // *Solid State Ionics*. – 2013. – Vol.251. – P.83-86.
4. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kayla M.I., Izai V.Yu., Orliukas A.F. Influence of cation substitution on phase transition and optical absorption edge in $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ mixed crystals // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2013. – Vol.16, N2. – P.146-151.
 5. А.С. №1729149. G01 N 27/32 Способ получения фосфидгалогенидов кадмия. Гасинец С.М., Олексеюк И.Д., Кохан А.П., Поторий М.В., Маркович М.И., Бабидорич П.И. Приоритет от 7.02.90. Опубл. 22.12.1991. Бюл.№24.
 6. Rietveld H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Crystallogr.* (1969) 2, 65-71.
 7. McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louër D., Scardi P. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Crystallogr.* (1999) 32, 36-50.
 8. Altomare A., Burla M. C., Camalli M., Carrozzini B., Cascarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A.G.G., Polidori G., Rizzi R. EXPO: a program for full powder pattern decomposition and crystal structure solution. *J. Appl. Crystallogr.* (1999) 32, 339-340.
 9. Altomare A., Cuocci C., Giacovazzo C., Moliterni A., Rizzi R., Corriero N., Falcicchio A. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. *J. Appl. Crystallogr.* (2013). 46, 1231-1235.
 10. K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272-1276 (2011).
 11. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87^h edition / Ed.D.R Lide. Taylor & Francis: CRC Press, 2007.-P. 9.77.
 12. Gagor A., Pietraszko A., Kaynts D. Diffusion paths formation for Cu^+ ions in superionic $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ single crystals studied in terms of structural phase transition // *J. Solid State Chem.* – 2005. – Vol. 178. – P. 3366-3375.

УДК 535.3

PACS 78.40.-q; 78.55.-m

DOI: 10.24144/2415-8038.2018.44.64-74

Д.И. Блецкан¹, В.Н. Кабацкий²

¹ Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

² Мукачевский государственный университет, 89600 Мукачево, ул. Университетская, 26,
e-mail: crystal_lab457@yahoo.com

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И СТЕКЛООБРАЗНОГО ТИОГЕРМАНАТА СВИНЦА

Приводятся результаты сравнительного исследования спектров излучательной рекомбинации и возбуждения фотолюминесценции, температурной зависимости фотолюминесценции, люкс-яркостных характеристик кристаллического и стеклообразного PbGeS_3 в интервале температур 77–300 К. Для обеих фаз тiogерманата свинца установлено наличие широкой ИК-полосы излучения с большим стоксовским сдвигом, температурное гашение ФЛ, линейные люкс-яркостные характеристики, что указывает на однотипность собственных дефектов, создающих локализованные электронные состояния в глубине запрещенной зоны, контролирующие процессы излучательной и безызлучательной рекомбинации в упорядоченной и неупорядоченной фазах.

Ключевые слова: тiogерманат свинца, фотолюминесценция, температурное гашение ФЛ, спектры возбуждения, люкс-яркостные характеристики.

Введение

Одним из наиболее интересных явлений, наблюдающихся в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП) и их кристаллических аналогах, давших много информации о дефектных состояниях в щели подвижности, является фотолюминесценция (ФЛ). Исследования низкотемпературной фотолюминесценции направлены на изучение природы излучательных и безызлучательных центров, процессов генерации и рекомбинации неравновесных носителей в упорядоченных (кристаллических) и неупорядоченных (стеклообразных) полупроводниках. К настоящему времени, многочисленные исследования фотолюминесценции ХСП выполнены главным образом на бинарных стёклах $\text{Ge}_x\text{Y}_{1-x}$ и $\text{As}_x\text{Y}_{1-x}$ (где $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$), однако не существует единого представления о

механизме явления и микроскопии центров излучательной рекомбинации в халькогенидных стеклах. Поэтому очень важно получить дополнительную информацию об излучательной рекомбинации в кристаллических (κ) и стеклообразных (σ) тройных халькогенидных полупроводниках со смешанной координацией (валентностью) катионов, к числу которых относится тiogерманат свинца (PbGeS_3). Кристаллический и стеклообразный PbGeS_3 являются высокоомными и фоточувствительными полупроводниками [1], что делает их перспективными для практического применения, например, в электрофотографии и фототермопластике [2].

Расчеты из первых принципов электронного энергетического спектра кристалла PbGeS_3 с использованием метода функционала плотности показали [3], что он является непрямозонным

полупроводником. Результаты исследования спектров краевого поглощения κ - и c -PbGeS₃ в интервале температур 77–470 К изложены нами в работе [4]. Для кристалла установлена анизотропия температурного поведения края собственного поглощения, а именно для поляризации $E||c$ в исследованном интервале температур наблюдается урбаховская форма края, тогда как для поляризации $E||b$ имеет место почти параллельный сдвиг края поглощения в область меньших энергий с увеличением температуры. Отличительной особенностью спектров фундаментального поглощения стеклообразного PbGeS₃ по сравнению с бинарными стеклами GeS₂, GeSe₂, AsS₂, AsSe₂ является наличие температурно-зависимого экспоненциального участка на краю фундаментального поглощения, подчиняющегося «кристаллическому» правилу Урбаха.

В настоящей работе представлены результаты сравнительного исследования спектров излучения и возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ), температурной зависимости интенсивности ФЛ, люкс-яркостных характеристик кристаллического и стеклообразного тиогерманата свинца.

Методика эксперимента

Поликристаллическую шихту PbGeS₃ получали совместным сплавлением взятых в стехиометрическом соотношении образующих соединение элементов в вакуумированных до давления 0.013 Па кварцевых ампулах с применением вибрационного перемешивания расплава. Монокристаллы выращивали методом вертикальной направленной кристаллизации расплава (вертикальный метод Бриджмена). Условия выращивания кристаллов: температура горячей зоны

1140–1150 К; температура холодной зоны 1060–1070 К; температурный градиент в зоне кристаллизации 2–6 К/мм, скорость передвижения фронта кристаллизации 0.2–0.3 мм/ч. Кристаллы вырастали в виде цилиндра диаметром 18–20 мм и длиной до 60 мм и легко скалывались по плоскости спайности.

Кристаллическая решетка PbGeS₃ обладает моноклинной симметрией $P2_1/c$ с параметрами решетки: $a = 7.207$, $b = 10.45$, $c = 6.837$ Å, $\beta = 105.62^\circ$, $Z = 4$ [5], близкими к таковым [6]. Ближний порядок определяется тетраэдрическим окружением атома германия [GeS₄] и ψ -октаэдрическими [PbS₅•E•]. В PbGeS₃ атомы германия и их ближайшие тетраэдрические окружения – четыре атома серы – образуют бесконечные цепочки вдоль оси Z . Двухвалентные ионы Pb²⁺ имеют октаэдрическое окружение из пяти атомов серы, дополненное неподеленной парой •E•. Указанные ψ -октаэдры [PbS₅•E•], по причине отсутствия одного из лигандов, достаточно сильно искажены. ψ -Октаэдры [PbS₅•E•], увязанные между собой общими ребрами, образуют зигзагообразные цепочки, вытянутые вдоль оси Z , которые через мостиковые атомы серы «сшивают» между собой тетраэдрические цепочки (GeS₃)_n²ⁿ⁻, что в итоге приводит к формированию гофрированных слоевых пакетов. Таким образом, кристаллы PbGeS₃ являются цепочечно-слоистыми.

Для исследования ФЛ кристаллические пластины необходимых размеров отслаивались путем скалывания слитков, имели гладкую зеркальную поверхность, не требующую дополнительной обработки. Фотолюминесценция наблюдалась со стороны свежесколотой поверхности пластин, ориентированных перпендикулярно оси c .

Стеклообразный PbGeS₃ получали закалкой расплава, находящегося при

температуре $T_1 = 1150$ К или $T_2 = 1220$ К, в воду. Общая масса навески составляла 10–12 г. Микроструктурный и РФА анализы показали, что все стекла были однородными и не содержали кристаллических включений. Для измерений ФЛ из объемного стекла вырезали плоскопараллельные пластины различной толщины, которые затем шлифовали и механически полировали. Использовались также естественные сколы стекла.

Исследования спектров фотолюминесценции и возбуждения ФЛ проведены на установке, собранной на базе двух монохроматоров МДР–2 и ДМР–4, один из которых служил для выделения возбуждающего света, а другой – для анализа излучения люминесценции. В качестве источника возбуждающего света использовалась ксеноновая лампа ДКСЛ мощностью 1000 Вт. Спектры ФЛ возбуждались с помощью ксеноновой лампы высокого давления, из спектра которой с помощью монохроматора ДМР–4 выделялся рабочий участок. Спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) записывались в максимуме спектра ФЛ, а спектральное распределение люминесценции при возбуждении квантами, соответствующими максимуму СВЛ. Ввиду того, что в исследуемых стеклах наблюдается длинновременное затухание ФЛ в процессе стационарного возбуждения (эффект «усталости» ФЛ), приведенные спектры измерялись после установления квазистационарного состояния излучения, т. е. после того, как процессом усталости за время снятия самих спектров можно пренебречь. Для определения зависимости интенсивности ФЛ от уровня возбуждения (люксыяркостные характеристики) использовалась система нейтральных фильтров. Кинетика спада ФЛ из стационарного состояния исследовалась методом импульсного

синхродетектирования с пределом разрешения системы ~ 1 мкс.

Результаты и их обсуждение

Спектры фотолюминесценции, возбуждения фотолюминесценции и краевого поглощения кристаллического и стеклообразного PbGeS_3 , измеренные при $T = 77$ К, приведены на рис. 1. Сравнительный анализ спектров краевого поглощения, ФЛ и ВФЛ показывает, что в кристаллическом и стеклообразном PbGeS_3 полоса излучения имеет примесный характер, а межзонная излучательная рекомбинация не наблюдается. Из рис. 1 видно, что при возбуждении квантам света из области собственного поглощения в спектрах рекомбинационного излучения упорядоченной и неупорядоченной фаз наблюдается по одной достаточно широкой интенсивной полосе, энергетическое положение максимума которой $h\nu_{max} = 1.04 \pm 0.005$ эВ для кристалла и находится в пределах 1.13–1.18 эВ для стекла. Таким образом, спектр излучения стекла PbGeS_3 смещен в область высоких энергий относительно спектра излучения кристалла, что не характерно для бинарных соединений As_2S_3 , As_2Se_3 и GeSe_2 , для которых топологическое разупорядочение приводит к смещению максимума в спектре ФЛ в область меньших энергий [7–9]. Энергетическое положение максимума в спектре ФЛ кристалла PbGeS_3 не соответствует энергии половины оптической ширины запрещенной зоны, а значительно меньше $E_{\text{ФЛ}} < 1/2 E_g$, в то время как для стекла $E_{\text{ФЛ}} \approx 1/2 E_g$, что характерно для стеклообразных халькогенидов мышьяка и германия [7–9]. Интенсивность люминесценции обеих фаз титогерманата свинца примерно одинакова. Как и в случае стехиометрических дихалькогенидов германия [7, 9], форма полос излучения кристаллического и стеклообразного титогерманата свинца в первом

приближении является симметричной и описывается распределением Гаусса:

$$S(h\nu) = \text{const} \cdot \exp\left[-(h\nu - E_{\text{фл}})^2 / \Delta^2\right], (1)$$

где $E_{\text{фл}}$ – энергия максимума полосы излучения и Δ – полуширина. Полуширина полосы излучения при 77 К равна $\Delta_{\text{к}} = 0.41 \pm 0.005$ эВ для кристалла и $\Delta_{\text{с}} = 0.375 \pm 0.005$ эВ для стекла.

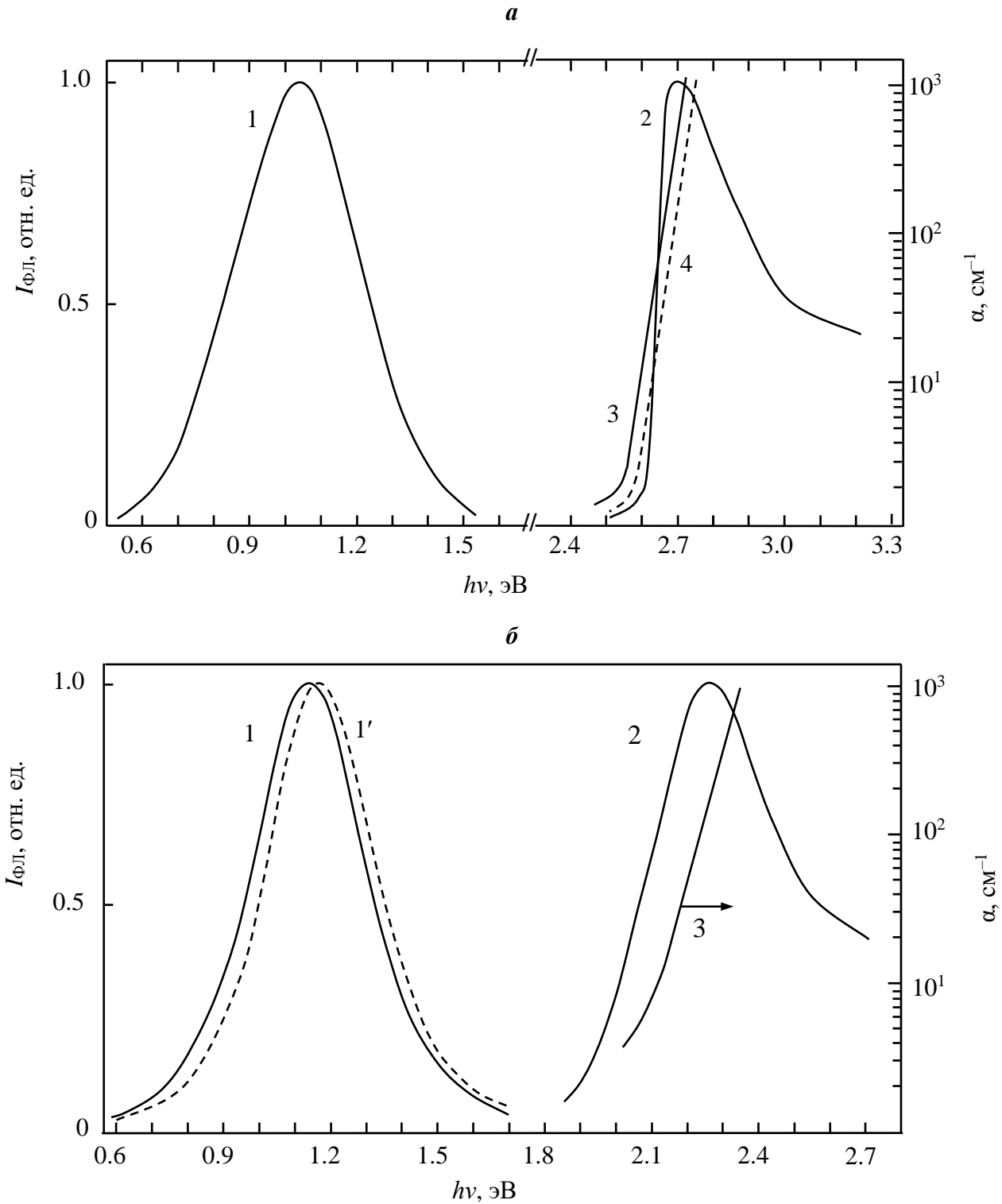


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции (1, 1'), возбуждения фотолюминесценции (2) и краевого поглощения (3 – $E \parallel c$, 4 – $E \parallel b$) кристаллического (а) и стеклообразного (температура расплава 1 – $T_1 = 1150$ К и 1' – $T_2 = 1220$ К) (б) PbGeS_3 . $T = 77$ К.

На фотолюминесцентные характеристики стеклообразного PbGeS_3 существенно влияют условия синтеза, в частности, температура расплава, от которой производится закалка. Так, увеличение температуры расплава от 1150 К до 1220 К сопровождается увеличением интенсивности ФЛ, а полоса излучения при этом незначительно уширяется и сдвигается в область больших энергий (сравни кривые 1 и 1' на рис. 1, б). Поскольку стеклообразный PbGeS_3

синтезируется в термодинамически неравновесных условиях, его атомная структура зависит от температуры расплава, от которой производится быстрая закалка и от скорости охлаждения, а наблюдаемые изменения ФЛ, являются лишь отражением изменения концентрации, а возможно и природы собственных дефектов (типа оборванных связей) с увеличением температуры расплава.

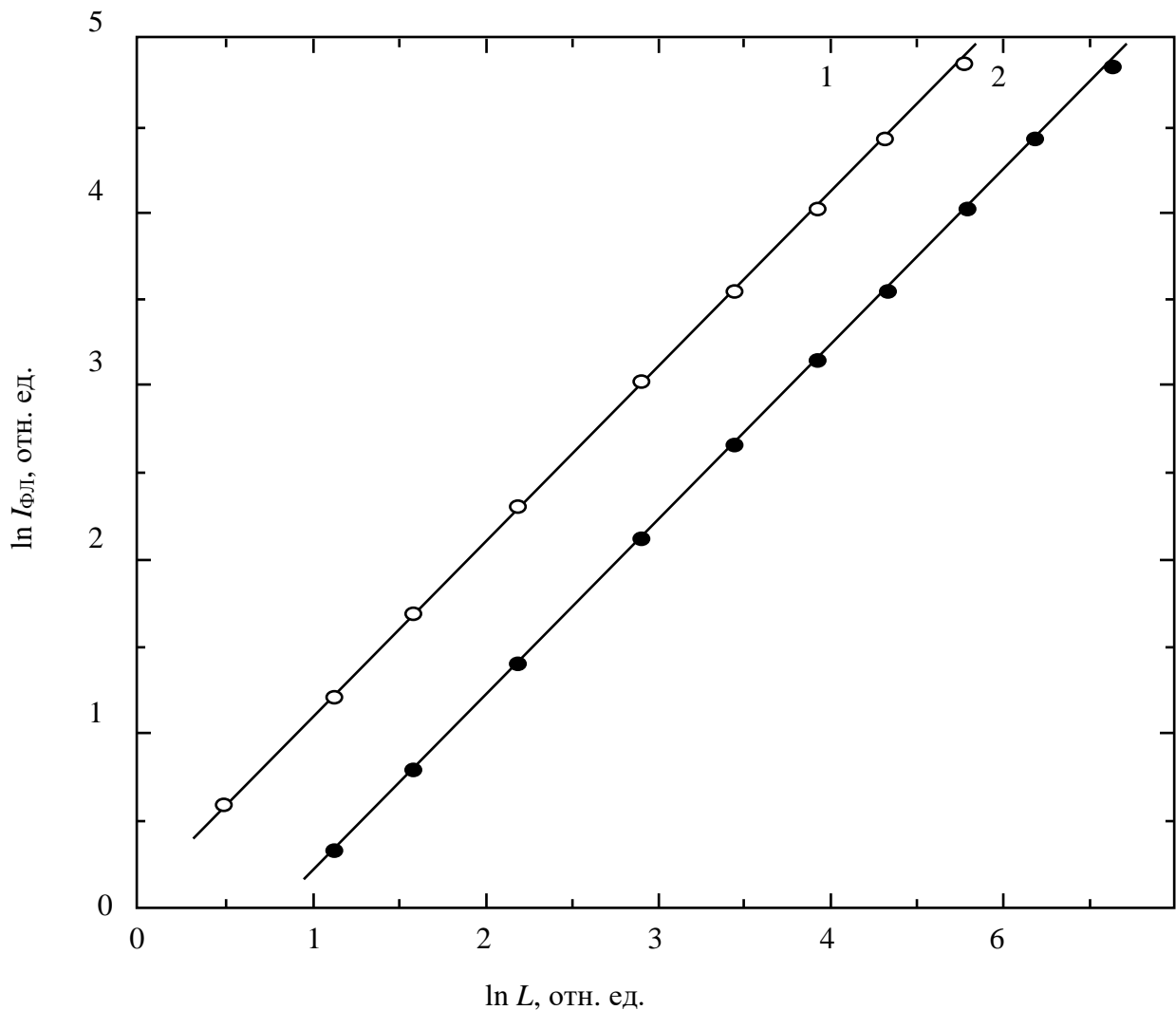


Рис. 2. Люкс-яркостные характеристики кристалла (1) и стекла (2) PbGeS_3 . $T = 77$ К.

Еще одним из существенных факторов, влияющих на процессы излучательной рекомбинации в стеклообразном PbGeS_3 , является отклонение состава от стехиометрического.

Спектры фотолюминесценции нестехиометрических стекол системы Pb-Ge-S при 77 К изучены в [10]. Из сопоставления спектров излучения стехиометрических стекол PbGeS_3 (рис. 1,

б) и нестехиометрических стекол Pb–Ge–S (рис. 2 [10]) следует, что в последних полоса излучения уширяется и становится несимметричной, а на ее длинноволновом спаде проявляется особенность в виде плеча. Кроме того, энергетическое положение основной полосы излучения изменяется в зависимости от состава и сдвигается в область меньших энергий. Так, для стекла состава $Pb_{20}Ge_{23.5}S_{56.2}$

энергетическое положение полосы излучения при 77 К составляет 0.95 эВ. Для обеих фаз $PbGeS_3$ спектр возбуждения люминесценции представляет собой колокообразную кривую с максимумом при энергиях квантов 2.7 эВ для кристалла и 2.26 эВ для стекла, близких к ширине запрещенной зоны упорядоченной и разупорядоченной фаз.

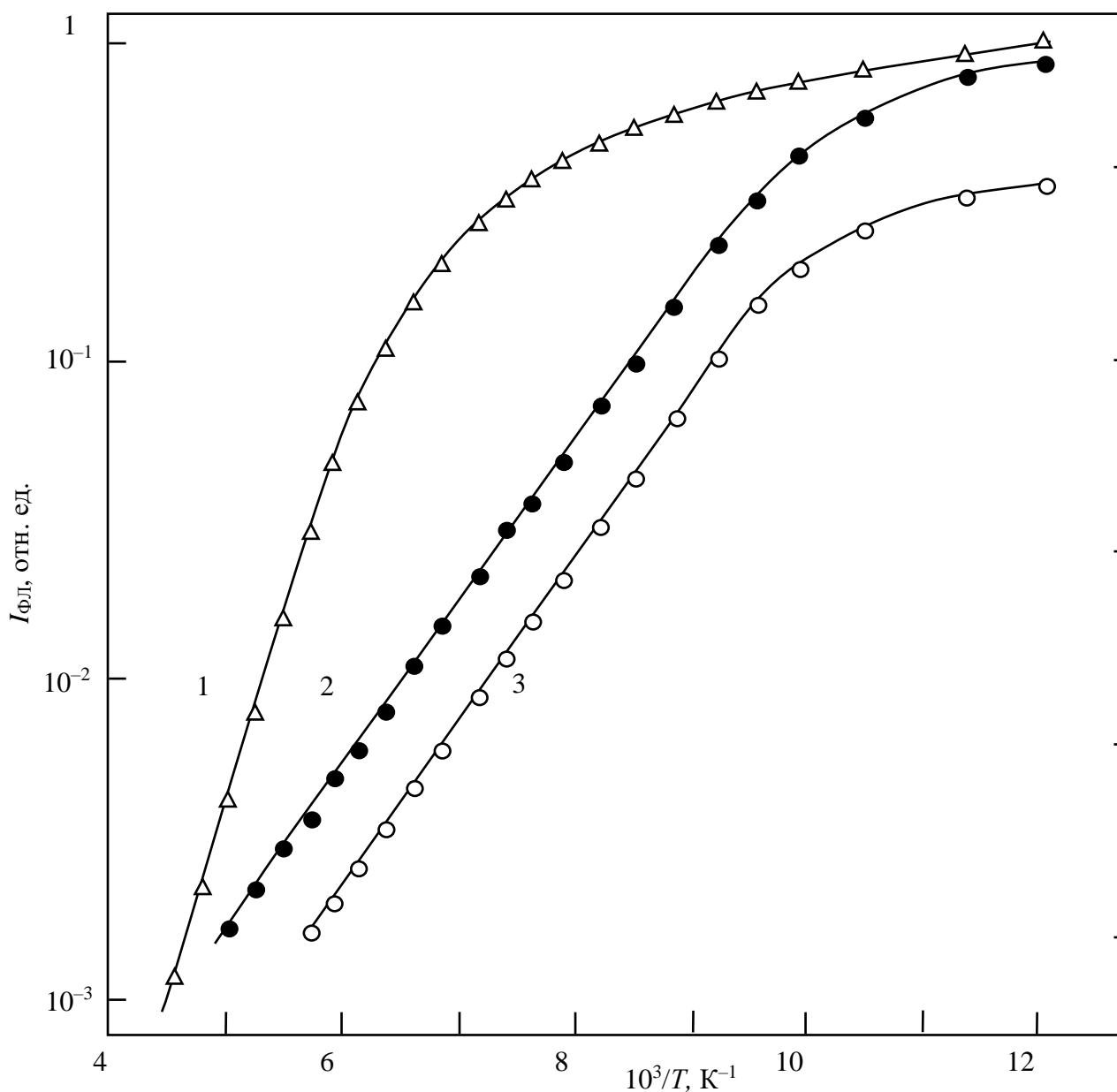


Рис.3. Температурные зависимости интенсивности ФЛ кристалла (1) и стеклов PbGeS₃, полученных закаливанием от температуры расплава $T_1 = 1150$ К (3) и $T_2 = 1220$ К (2).

Сравнительно большие полуширины при 77 К и отсутствие колебательной структуры полос люминесценции указывает на то, что в обеих фазах реализуется случай большого тепловыделения, а энергетическое положение максимумов полос в спектрах излучения свидетельствует о примесном характере люминесценции и больших стоксовых потерях. Наблюдаемый в стеклообразном PbGeS_3 одновременный сильный длинноволновый сдвиг края собственного поглощения и спектра ВФЛ по сравнению с кристаллом, существенно уменьшает стоксовский сдвиг ФЛ относительно поглощения. Так, стоксовый сдвиг между спектрами ФЛ и ВФЛ $W_S = E_{ВФЛ} - E_{ФЛ}$ в кристаллической фазе составляет $W_{sc} = 1.65$ эВ и значительно больше, чем в стеклообразной $W_{sg} = 1.07$ эВ. Этот факт вместе с величинами полуширин полос излучения, указывает на сильное электрон-фононное взаимодействие при электронных переходах с участием глубоких примесных центров.

Люкс-яркостные характеристики (ЛЯХ) имеют линейный характер, как для кристалла, так и для стекла PbGeS_3 (рис. 2).

При этом наблюдается лишь слабое смещение максимума в спектрах ФЛ в область высоких энергий при увеличении интенсивности возбуждения. Линейные ЛЯХ, наряду с экспоненциальным затуханием ФЛ, указывает на мономолекулярный характер рекомбинации в обеих фазах.

Как и для подавляющего большинства кристаллических и стеклообразных широкозонных полупроводников в PbGeS_3 наряду с излучательными каналами рекомбинации имеются безызлучательные каналы, уменьшающие квантовый выход ФЛ. Относительно малый квантовый выход ФЛ в кристаллической и стеклообразной фазах PbGeS_3 указывает на то, что концентрация центров безызлучательной рекомбинации существенно превышает

концентрацию излучательных центров. Общеизвестно, что информацию об безызлучательных процессах в ХСП получают из данных по исследованию температурного гашения интегральной интенсивности ФЛ в широком интервале температур (4.2–300 К). Температурные зависимости интегральной ФЛ упорядоченной и неупорядоченной фаз титогерманата свинца при стационарном режиме возбуждения представлены рис. 3.

Видно, что квантовый выход полос излучения быстро уменьшается при увеличении температуры стекла, независимо от условий его синтеза, и существенно отличается в случае кристалла, где четко наблюдаются две энергии активации. При этом спектр стационарной ФЛ сдвигается в сторону более низких энергий (красное смещение); кроме того начиная от температуры 150 К полоса ФЛ уширяется.

Одной из характерных особенностей ФЛ халькогенидных стекол является ее усталость, т.е. уменьшение интегральной интенсивности ФЛ во время стационарного возбуждения. В кристаллах PbGeS_3 усталость ФЛ не наблюдается, а в стеклообразной фазе наблюдается слабая усталость после длительного возбуждения. С увеличением температуры стеклообразного образца усталость ФЛ становится более выраженной.

Выводы

Исследованы стационарные характеристики фотолюминесценции специально нелигированных кристаллов и стекол PbGeS_3 в интервале температур 77–300 К. В спектрах фотолюминесценции обеих фаз наблюдается широкая полоса с контуром гауссовой формы, причем полоса излучения для стеклообразных образцов сдвинута на ~ 0.1 эВ в сторону больших энергий, а полуширина полосы у кристаллических образцов больше, чем у стеклообразных. Спектры ВФЛ

упорядоченной и розупорядоченной фаз также представляют собой широкие полосы, энергетическое положение максимума которых находится в области края собственного поглощения. Наблюдаемый стоксов сдвиг для кристаллического PbGeS_3 больше, чем для стеклообразного (1.65 и 1.07

соответственно). Для обеих фаз имеет место температурное гашение ФЛ.

Полученные данные указывают на собственно-дефектную природу центров излучательной рекомбинации в кристаллическом и стеклообразном PbGeS_3 .

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bletskan D.I., Kabatsii V.M. Photoelectric properties of crystalline and glassy PbGeS_3 // *Open Journal of Inorganic Non-Metallic Materials*. – 2013. – V. 3, № 3. – P. 29–36.
2. Бордовский Г.А., Кастро Р.А. Изучение распределения релаксаторов в халькогенидных стеклообразных полупроводниках методом изотермической релаксации тока // *Изв. Российского гос. пед. ун-та им. А.И. Герцена*. – 2002. Т. 2, № 4. – С. 7–16.
3. Bletskan M.M., Bletskan D.I., Kabatsii V.M. Electronic structure of PbSnS_3 and PbGeS_3 semiconductor compounds with the mixed cation coordination // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. – 2015. – V. 18, № 1. – P. 012–019.
4. Bletskan D.I., Kabacij V.N., Studenyak I.P., Frolova V.V. Edge absorption spectra of crystalline and glassy PbGeS_3 // *Optics and Spectroscopy*. – 2007. – V. 103, № 5. – P. 772–776.
5. Блецкан Д.И., Тербан В.П., Гурзан М.И., Поторий М.В. Получение, структура и фотоэлектрические свойства кристаллов PbGeS_3 и Pb_2GeS_4 // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. – 1990. – Т. 26, № 3. – С. 509–514.
6. Ribes M., Olivier-Fourcade J., Philippot E., Maurin M. Structure Cristalline d'un Thiogermanate de Plomb a Chaines Infinies $(\text{PbGeS}_3)_n$ // *Acta Crystallogr. B*. – 1974. – V. 30, № 6. – P. 1391–1395.
7. Bletskan D. I., Hryha E. M., Kabatsii V. N. Raman and photoluminescence spectra of crystalline and glassy $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$ solid solutions // *Inorganic Materials*. – 2007. – V.43, № 2. – P. 105–111.
8. Street R.A. Luminescence in amorphous semiconductors // *Adv. Phys.* – 1976. – V. 25, № 1. – P. 397–417.
9. Васильев В.А., Мамонтова Т.А., Чернышев А.В. Механизм излучательной рекомбинации в стеклообразном и монокристаллическом GeSe_2 // *ФТТ*. – 1982. – Т. 24, № 6. – С. 1769–1775.
10. Васильев В.А., Коломиец Б.Т., Мамонтова Т.Н., Иванов Г.Хр. Излучательная рекомбинация в стеклообразных полупроводниках Ge_2S_3 , Ge_2Se_3 и Ge-Pb-S // *Письма в ЖЭТФ*. – 1975. – Т. 21, № 3. – С. 183–186.

Стаття надійшла до редакції 03.12.2018 р.

Д.І. Блецкан¹, В.М. Кабацій²

¹Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

²Мукачівський державний університет, 89600 Мукачево, вул. Університетська, 26

ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ КРИСТАЛІЧНОГО І СКЛОПОДІБНОГО ТІОГЕРМАНАТУ СВИНЦЮ

Наводяться результати порівняльного дослідження спектрів випромінювальної рекомбінації і збудження фотолюмінесценції, температурної залежності фотолюмінесценції, люкс-якісних характеристик кристалічного і склоподібного PbGeS₃ в інтервалі температур 77–300 К. Для обох фаз тiogерманату свинцю встановлено наявність широкої ІЧ-смуги випромінювання з великим стоковим зсувом, температурне гасіння ФЛ, лінійні люкс-якісні характеристики, що вказує на однотипність власних дефектів, які створюють локалізовані електронні стани в глибині забороненої зони, і контролюють процеси випромінювальної й безвипромінювальної рекомбінації в упорядкованій та неупорядкованій фазах.

Ключові слова: тiogерманат свинцю, фотолюмінесценція, температурне гасіння ФЛ, спектри збудження, люкс-якісні характеристики.

D.I. Bletskan, V.M. Kabatsii

¹Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

²Mukachevo State University, 89600 Mukachevo, University Str., 26

PHOTOLUMINESCENCE OF CRYSTALLINE AND GLASSY LEAD THIOGERMANATE

Purpose: The interest to glasses Ge–Pb–S system is due to the opening possibilities of using them as a three-dimensional optical coating for active devices of integrated optics and multifunctional devices of semiconductor photonics, as well as electrophoto-graphic layers characterized by small value of the limit charging potentials and fast kinetics of dark half-decay.

Methods: This paper presents the comparative study results of radiative recombination and photoluminescence excitation (PLE) spectra, temperature dependence of photoluminescence, lux-brightness characteristics (LBC) of crystalline (*c*-) and glassy (*g*-) PbGeS₃ in the temperature range 77–300 K.

Results: The PL spectra of ordered and disordered phases are qualitatively similar; they contain one intense broad radiation band, the energy position of its maximum at $T = 77$ K is $h\nu_{max} = 1.04$ eV for the crystal and it lies within 1.13–1.18 eV for the glass. The luminescence excitation spectrum is a bell-shaped curve with a maximum at the photon energy of 2.7 eV for the crystal and 2.26 eV for the glass, which are close to the band gap of ordered and disordered phases, it indicates on the band-type excitation character. The Stokes shift $W_s = E_{PLE} - E_{PL}$ for the crystal phase $W_{sc} = 1.65$ eV is much larger than for the glassy phase $W_{sg} = 1.07$ eV.

Lux-brightness characteristics (LBC) have the linear character for both PbGeS₃ phases. Only slight shift of the maximum in PL spectra into the high energy region is observed with the intensity excitation increasing. Linear LBCs along with the

exponential decay of PL indicate to the monomolecular character of recombination in both phases.

The similarity of PL and luminescence excitation spectra of *c*- and *g*-PbGeS₃ as well as their comparison to the known results for *c*- and *g*-GeS₂ (GeSe₂) allow to conclude that the radiative processes in lead thiogermanate are determined primarily by the chemical nature of luminescence centers and poorly depend on the presence of long-range order, while the nonradiative processes are very sensitive to the structure disordering.

Conclusion: For the first time, in the photoluminescence spectra of both PbGeS₃ phases, a wide band with a Gaussian-shaped contour was detected, with the emission band for glassy samples shifted by ~0.1 eV towards higher energies. The relatively large half-widths and the absence of the oscillatory structure of the luminescence bands indicate that in both phases a high heat release occurs, and the energy position of the band maxima in the emission spectra indicates the impurity nature of the luminescence and high Stokes losses.

Keywords: lead thiogermanate, photoluminescence, temperature quenching of PL, excitation spectra, lux-brightness characteristics.

PACS NUMBER: 78.40.-q; 78.55.-m

REFERENCES

1. Bletskan, D.I., Kabatsii, V.M. (2013), "Photoelectric properties of crystalline and glassy PbGeS₃", *Open Journal of Inorganic Non-Metallic Materials*, Vol. 3, No 3, pp. 29–36.
2. Bordovsky, G., Castro, R. (2002), "A study of the distribution of relaxators in chalcogenide glassy semiconductors by the method of isothermal relaxation current" ["Izucheniye raspredeleniya relaksatorov v khalkogenidnykh stekloobraznykh poluprovodnikakh metodom izotermicheskoy relaksatsii toka"], *Izvestia: Herzen University Journal of Humanities & Science*, Vol. 2, No 4, pp. 7–16.
3. Bletskan, M.M., Bletskan, D.I., Kabatsii, V.M. (2015), "Electronic structure of PbSnS₃ and PbGeS₃ semiconductor compounds with the mixed cation coordination", *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, Vol. 18, No 1, pp. 012–019.
4. Bletskan, D.I., Kabacij, V.N., Studenyak, I.P., Frolova, V.V. (2007), "Edge absorption spectra of crystalline and glassy PbGeS₃", *Optics and Spectroscopy*, Vol. 103, No 5, pp. 772–776.
5. Bletskan, D.I., Terban, V.P., Gurzan, M.I., Potori, M.V. (1990), "Production, structure and photoelectric properties of PbGeS₃ and Pb₂GeS₄ crystals" ["Polucheniye, struktura i fotoelektricheskiye svoystva kristallov PbGeS₃ i Pb₂GeS₄"], *Proceedings of the USSR Academy of Sciences. Inorganic Materials*, Vol. 26, No 3, pp. 509–514.
6. Ribes, M., Qlivier-Fourcade, J., Philippot, E., Maurin, M. (1974), "Structure Cristalline d'un Tiogermanate de Plomb a Chaines Infinies (PbGeS₃)_n", *Acta Crystallogr. B.*, Vol. 30, No 6, pp. 1391–1395.
7. Bletskan, D. I., Hryha, E. M., (2007), Kabatsii, V. N. "Raman and photoluminescence spectra of crystalline and glassy GeS_{2x}Se_{2-2x} solid solutions", *Inorganic Materials*, Vol.43, No 2, pp. 105–111.
8. Street, R.A. (1976), "Luminescence in amorphous semiconductors", *Adv. Phys.*, Vol. 25, No 1, pp. 397–417.
9. Vasiliev, V.A., Mamontova, T.A., Chernyshev, A.V.. (1982), "The mechanism of radiative recombination in glassy and single-crystal GeSe₂" ["Mekhanizm izluchatelnoy rekombinatsii v stekloobraznom i

- monokristallicheskom GeSe₂"], Physics of the Solid State, Vol. 24, No 6, pp. 1769–1775.
10. Vasiliev, V.A., Kolomiets, B.T., Mamontova, T.N., Ivanov, G.Khr. (1975) "Radiative recombination in glassy semiconductors Ge₂S₃, Ge₂Se₃, and Ge–Pb–S" ["Izluchatel'naya rekombinatsiya v stekloobraznykh poluprovodnikakh Ge₂S₃, Ge₂Se₃ i Ge–Pb–S"], JETP Letters, Vol. 21, No 3, pp. 183–186.

© Ужгородський національний університет

УДК: 539.23, 621.372.8

PACS: 42.81.-i, 42.81.Pa

DOI: 10.24144/2415-8038.2018.44.75-81

I. I. Трикур, М. Ю. Січка, І. Й. Цьома, В. М. Різак

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

e-mail: ivan.trikur@uzhnu.edu.ua

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ДЕТЕРГЕНТУ ТРИТОН X100 НА ВЛАСТИВОСТІ ПУРПУРНИХ МЕМБРАН

У роботі наведено аналіз літературних даних що стосуються впливу детергенту Тритон-X100 на оптичні властивості пурпурних мембран та фотоцикл молекул бактеріородопсину. Запропоновано методику модифікації розмірів фрагментів пурпурних мембран за допомогою обробки детергентом та наступного їх центрифугування. За допомогою контролю спектральних характеристик суспензій пурпурних мембран, отриманих з додаванням різної кількості детергенту, та виготовлених на їх основі плівкових структур визначено оптимальні концентрації Тритону-X100, які приводять до зменшення фрагментів пурпурних мембран при збереженні оптичних властивостей бактеріородопсину. Зменшення розмірів фрагментів пурпурних мембран підтверджено за допомогою атомно-силової мікроскопії.

Ключові слова: детергент, Тритон-X100, пурпурні мембрани, бактеріородопсин, оптична мікроскопія, атомно-силова мікроскопія.

Вступ

Оптичні властивості плівок на базі бактеріородопсину (БР) дають можливість вирішення цілого ряду практичних завдань у галузі оптоелектроніки та біосенсорики [1]. Оптичний інтерфейс взаємодії передбачає жорсткі вимоги до оптичної якості таких структур. Один з методів покращення якості плівок - використання пурпурних мембран (ПМ) заданого розміру, отриманих за допомогою солюбілізації. Аналіз літературних даних показав, що для солюбілізації (ПМ) оптимальним варіантом є детергент Тритон-X100 (TX100). Використання даної речовини дозволяє зберегти функціональність БР і в той же час отримати ПМ меншого розміру. Різні автори приводять різні методики проведення солюбілізації за допомогою TX100 [2-7]. Змінюватися можуть співвідношення БР/TX100, температури та часи проведення процесу, рН використовуваних буферних розчинів.

Переважає більшість характеристик БР суттєво не відрізняється від своїх значень у ПМ [2, 3, 6]. Так світлова адаптація спостерігається як у нативному

так і в мономерному стані [2, 3]. Оцінка проценту α -спіральності на основі спектрів кругового дихроїзму (КД) для БР у мономерному стані дає значення 70 % [3, 6] і 72 % [2]. Для ПМ розрахунки за допомогою спектрів КД з урахування розсіювання дають значення 73 % [8], а розрахунки на основі електронно-дифракційних досліджень дають інтервал 70-80 % [9]. Отже процес солюбілізації суттєво не впливає на вторинну структуру БР. Автори [6] також відмічають відсутність суттєвих структурних змін, а також збереження функціональної активності БР у солюбілізованому стані. Процес солюбілізації не супроводжується появою смуги поглинання на 380 нм, що свідчило б про втрату хромофора [2, 3]. Однак перехід до мономерної форми не може взагалі не вплинути на властивості БР. Для мономерного БР характерно зміщення у синю область максимуму поглинання та зменшення коефіцієнта екстинкції [3]. В різних роботах [2-4] величина зсуву та значення максимумів поглинання трохи відрізняються, однак всі фіксують його наявність. Також цікавим є зменшення активності смуги на 318 нм

спектра КД, яка теж змінюється аналогічно до солюбілізаційної кривої [2]. Оскільки дана смуга виникає в результаті взаємодії ретиналь-білок [10], останній факт свідчить про вплив солюбілізації на дану взаємодію.

Вплив концентрації детергенту на степінь та проходження солюбілізації досліджувався авторами [4]. Суттєві зміни відносного поглинання спостерігалися лише в області низьких концентрацій TX100. При досягненні концентрації близько 4 мМ відносне поглинання досягає свого максимального значення близько 0,8. При таких концентраціях не спостерігається осаду при центрифугуванні. Дослідження за допомогою спектрів КД теж підтвердили проходження солюбілізації. При подальшому збільшенні концентрації детергенту, спостерігався незначний спад величини відносного поглинання до 0,75 і потім ця величина залишалася незмінною аж до 200 мМ. Якщо видалити детергент або зменшити його концентрацію спостерігається процес об'єднання молекул з утворенням великих мембранних фрагментів з гексагональною структурою. У процесі самозбірки фрагментів мембрани максимум поглинання знову повертається на 568 нм і інші характеристики набувають своїх вихідних значень [2, 3]. Лише швидкість формування M_{412} залишається більшою за вихідну величину [2].

Солюбілізований БР залишається стабільним на протязі декількох днів, при зберіганні у затемненому приміщенні, і протягом цього часу не спостерігалось ніяких доказів втрати ретиналю [2, 3]. Дослідження температурної стабільності солюбілізованого БР в діапазоні 35-55 °С [4] показало що при концентрації 5 мМ TX100 і температурі до 45°C у темноті ніяких змін спектру не спостерігається. Однак при вмиканні зовнішнього освітлення реєструється чітке, хоча й повільне, фотовицвітання БР без відновлення спектру навіть при затемненні зразка. Однак вже при 50°C спостерігалось повільне термовицвітання БР, при чому відновлення спектру не спостерігалось навіть після охолодження зразків. Оскільки у нативному стані БР термостабільний до

70°C, ми бачимо, що навіть при відсутності освітлення солюбілізація значно дестабілізує БР.

Залежність фотовицвітання від концентрації TX100 досліджували при температурі 35°C. Константа швидкості фотовицвітання збільшується при зростанні концентрації TX100 до 50мМ, після чого виходить у насичення при значенні порядку $0,0013 \text{ c}^{-1}$

Зсув максимуму поглинання, який спостерігається при солюбілізації, скоріше за все зумовлений зміною локальної структури навколо Шифової основи, оскільки дослідження не виявили значного впливу солюбілізації на цис-транс ізомеризаційну рівновагу [5]. Хоча у спектрі й присутні зміни, позитивна смуга у спектрі КД, яка відображає локальну хіральну структуру оточення хромофора і висока стабільність БР у темноті дозволяє припустити, що TX100 приводить лише до незначних структурних змін у БР порівняно з іншими детергентами, наприклад октил- β -D-глюкозидом [4]. В той же час температурна межа стабільності мономерного БР на 20 °С нижча ніж у ПМ, що доводить важливість білок-білкової взаємодії молекул БР у ПМ для його структурної стабільності.

Стабільність мономерного БР при наявності освітлення значно менша ніж у темно-адаптованому стані. Значне неререверсивне фотовицвітання фіксується вже при 25 °С [4]. У попередніх роботах [2, 11] не відмічалось даного ефекту при використанні TX100 в якості детергенту. Це зумовлено скоріш за все тим, що частота вицвітання солюбілізованого БР становить $3,94 \times 10^{-3} \%$ за цикл при 35 °С. Тому необхідно опромінювати зразок не менше години щоб можна було зареєструвати зміни у поглинанні при кімнатній температурі.

Дослідження розмірів і агрегаційного числа міцел TX100 в залежності від концентрації показало що обидва ці параметри зростають при збільшенні концентрації, досягають максимальних значень при 50 мМ, після чого виходять на насичення і далі вже не змінюються. Дана залежність дуже нагадує залежність

константи швидкості фотовицвітання від концентрації TX100. Це дозволило зробити припущення, що зростання швидкості фотовицвітання при збільшенні концентрації TX100 нижче 50 мМ спричинене покращенням динаміки флуктуацій БР-TX100 комплексу при збільшенні розміру міцели TX100 [4]. В роботі [7] приведено кількість молекул TX100, що припадає на молекулу БР у солюбілізованому стані. Це число коливається від 60 до 68 молекул детергенту на одну молекулу БР.

Дослідження фотоциклу показало що формування M_{412} у мономерному БР відбувається приблизно в три рази швидше порівняно з БР у пурпурних мембранах [2, 3]. В той же час напівперіод життя інтермедіату M_{412} не змінюється.

Методика підготовки зразків.

Оскільки нас цікавить не повна солюбілізація БР, а зменшення розмірів фрагментів ПМ, ми використовували дещо модифіковану методику, описану в [4]. Суспензію ПМ розводили у 5 мМ Tris-HCl буферному розчині (рН = 7.0), до концентрації приблизно 10 μ М. До отриманого розчину в темноті додавали TX100 з концентрацією від 1 до 4 мМ, витримували протягом 2 годин при температурі 35°C і після цього центрифугували при 105000g протягом 60 хвилин при 4°C. Як показали дослідження авторів [4] при даних умовах і концентрації TX100 4 мМ досягається повна солюбілізація ПМ і перехід БР у мономерний стан. Ефективність солюбілізації контролювали за допомогою визначення співвідношення максимуму пропускання отриманого надосадового розчину та значення максимуму поглинання на 568 нм у нативних ПМ. Солюбілізований БР знаходиться у надосадовому розчині. Солюбілізація суттєво погіршує стабільність БР та циклічність процесів, які відбуваються під час проходження фотоциклу. Оскільки нас цікавлять матеріали на основі БР з стабільними в часі характеристиками та високою реверсивністю, ми не можемо використовувати БР солюбілізований до

мономерного стану. Фрагменти ПМ, які не піддалися повній солюбілізації, осаджуються на дно при центрифугуванні. Осаджені фрагменти розводили в 5 мл дистильованої води і використовувалися для всіх подальших досліджень.

Результати досліджень та обговорення.

На рис. 1 наведено спектри надосадової рідини та розведеного у воді осаду, отриманого після центрифугування суспензії ПМ з додаванням різної кількості TX100.

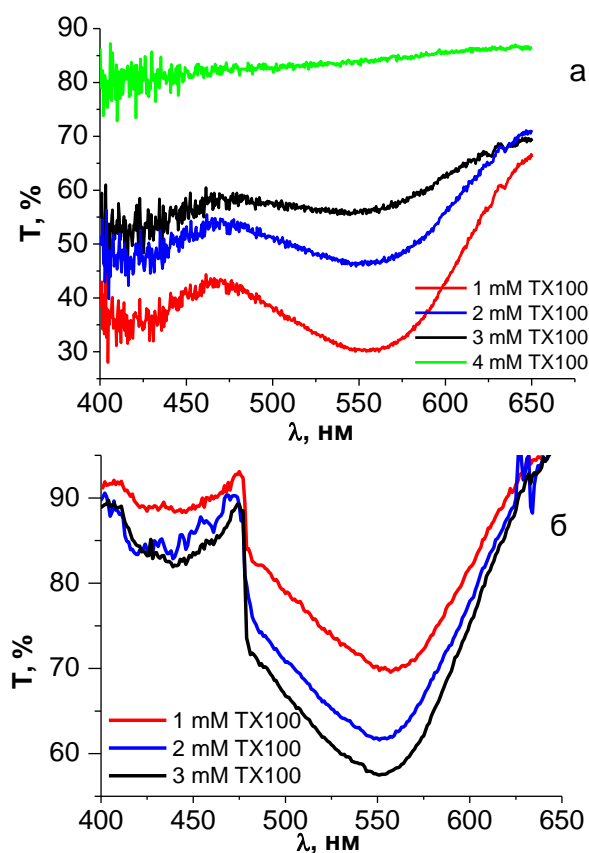


Рис. 1. Спектри пропускання суспензії ПМ з різними концентраціями TX100, отриманої при розведенні осаду (а) та надосадової рідини (б)

Як видно з результатів, збільшення концентрації детергенту приводить до зростання поглинання на 570 нм у надосадовій рідині та збільшення пропускання у суспензії отриманій з осаду. Тобто при зростанні концентрації TX100 зростає кількість молекул БР які відокремлюються від ПМ і переходять у мономерний стан. Про це також свідчить візуально спостережуване зменшення кількості осаджених ПМ при зростанні

концентрації детергенту. При досягненні концентрації 4 мМ, смуга БР у суспензії отриманій з осаду зникає. Це свідчить про проходження повної солюбілізації БР і узгоджується з результатами отриманими у [4].

Якщо після додавання детергенту не проводити розділення за допомогою центрифугування, солюбілізований БР поступово втрачає свої властивості, що відбивається на спектральних характеристиках суспензії. На рис. 2 наведено зміни спектру оптичної густини суспензії ПМ з додаванням 2 мМ Тритону X100 протягом декількох днів.

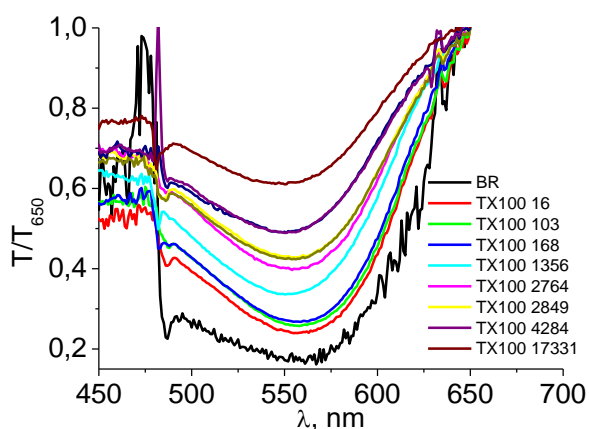


Рис. 2. Спектри пропускання суспензії БР з добавкою TX100, приведені до пропускання на 650 нм.

Як видно з графіків, на початковому етапі спостерігається незначний зсув максимуму поглинання у синю область з 560 нм до 553 нм. Він може бути пояснений впливом детергенту на зв'язок ретиналю з бактеріоопсином. Також спостерігається поступове зменшення поглинання на 570 нм. Воно відбувається через те, що у молекулах БР, які перебувають у мономерному стані, під дією температури та освітлення відбуваються незворотні процеси пов'язані, скоріше за все з втратою ретиналю. Слід відмітити, що зразки зберігалися у затемненому стані, а мінімальне освітлення відбувалося лише у процесі зняття спектрів пропускання.

На основі таких суспензій було виготовлено ряд плівок з різними концентраціями TX100. Результати дослідження спектрів таких плівок приведені на рис. 3.

Плівки з високими концентраціями детергенту повністю прозорі. При низьких концентраціях плівки мають пурпурове забарвлення різної інтенсивності. Як видно з рис. 3, збільшення концентрації детергенту у плівці приводить до зменшення максимуму поглинання на 570 нм, що свідчить про зменшення кількості активних молекул БР, і загальне зростання пропускання на всіх довжинах хвиль, що свідчить про зростання оптичної однорідності та зменшення розсіювання у плівках.

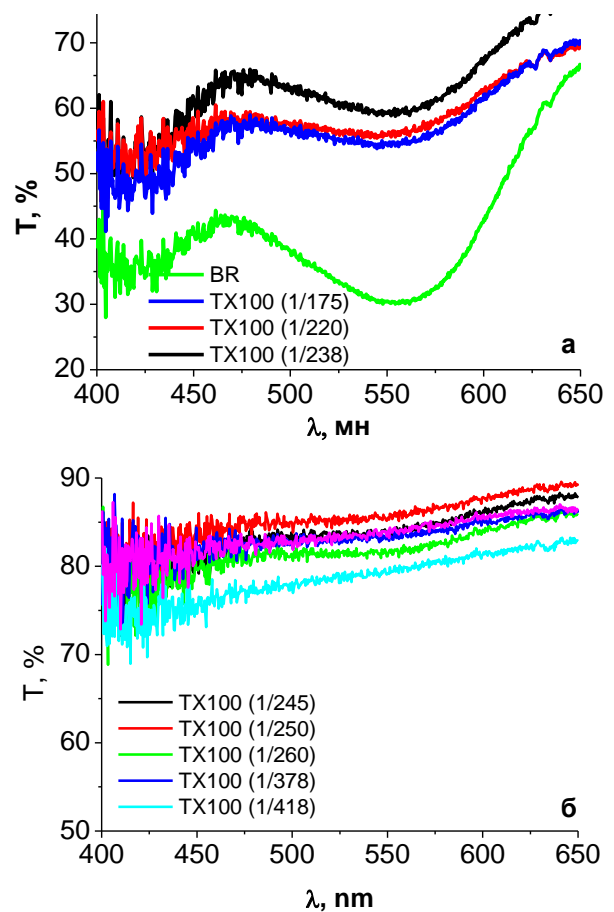


Рис. 3. Спектри пропускання забарвлених (а) та прозорих (б) плівок на основі суспензії БР з різними співвідношеннями кількості молекул TX100 на одну молекулу БР.

Дослідження зразків БР, які піддавалися обробці детергентом за допомогою атомно-силової мікроскопії, свідчить про зменшення середнього розміру фрагментів ПМ.

Як видно з рис. 4. у необроблених зразках присутні фрагменти ПМ з розмірами до 5 мікрометрів, в той час як максимальний розмір фрагменту ПМ у

оброблених зразках знаходиться в межах 1 мкм.

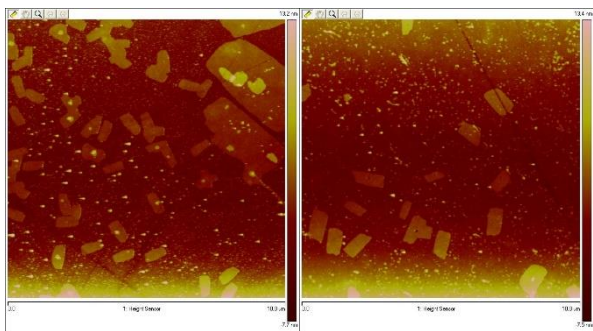


Рис. 4. Зображення фрагменту плівки БР до обробки детергентом (а) та після (б) отримане за допомогою АСМ. Розмір 10×10 мкм.

Дослідження шорсткості плівок отриманих з використанням ПМ оброблених детергентом показало, що при збільшенні концентрації TX100, шорсткість плівки зменшується.

Як видно з отриманих результатів, використання детергентів дозволяє впливати на розмір фрагментів ПМ і таким чином підвищувати оптичну якість плівок на основі БР. Суттєвим недоліком даного методу є досить висока втрата матеріалу у процесі обробки детергентом. Внаслідок повної солюбілізації частка БР в якому

відбуваються незворотні втрати може бути більше 50 %.

Висновки

В результаті дослідження спектральних характеристик суспензій та плівок БР з додаванням детергенту TX100 встановлено, що високі концентрації (>4 мМ) останнього приводять до руйнування структури ПМ і незворотних змін у структурі БР під дією оптичного випромінювання. В той же час при менших концентраціях спостерігається часткова солюбілізація при якій відбувається зменшення розмірів ПМ і значна частина молекул БР зберігає свої оптичні властивості. Дослідження за допомогою АСМ фрагментів ПМ оброблених детергентом TX100 з концентрацією 2,5 мМ показало, що великі фрагменти розбиваються до розмірів близько 1 мкм. Використання детергентів дозволяє впливати на розмір фрагментів ПМ і таким чином підвищувати оптичну якість плівок на основі БР. Недоліком даного методу є втрата матеріалу у процесі обробки детергентом внаслідок повної солюбілізації частини ПМ.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Hampp N. Bacteriorhodopsin as a Photochromic Retinal Protein for Optical Memories / N. Hampp // Chem Rev. - 2000. - Vol. 100. - P. 1755-1776.
2. Dencher N. A. Formation and Properties of Bacteriorhodopsin Monomers in the Non-ionic Detergents Octyl- β -D-Glucoside and Triton X-100 / N. A. Dencher, M. P. Heyn // FEBS LETTERS. - 1978. - Vol. 96. - № 2. - P. 322-326.
3. Dencher N. A. Preparation and properties of monomeric bacteriorhodopsin / N. A. Dencher, Heyn M. P. // Methods in Enzymology. - 1982. - Vol. 88. - P. 18-24.
4. Photobleaching of Bacteriorhodopsin Solubilized with Triton X-100 / T. Sasaki, M. Sonoyamat, M. Dernura, S. Mitaku // Photochemistry and Photobiology. - 2005. - Vol. 81. - P. 1131-1137
5. Rehorek M. Binding of all-trans-retinal to the purple membranes. Evidence for cooperativity and determination of the extinction coefficient / M. Rehorek, M. P. Heyn // Biochemistry. - 1979. - Vol. 18. - P. 4977-4983
6. Reynolds J. A. Molecular weight of bacteriorhodopsin solubilized in Triton X-100 / J. A. Reynolds, W. Stoeckenius // Proc. Natl. Acad. Sci. - 1977. - Vol. 74. - №7. - P. 2803-2804.
7. Meyer O. Solubilization steps of dark-adapted purple membrane by Triton X-100 / O. Meyer, M. Ollivon, M. T. Taternostre // Federation of European Biochemical Societies. - 1992. - Vol. 305. - P. 249-253.
8. Long M. M. Circular dichroism of biological membranes: purple membrane of Halobacterium halobium / M. M. Long,

- D. W. Urry, W. Stoeckenius // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* - 1977. - Vol. 75. - P. 725-731.
9. Henderson R. Three-dimensional model of purple membrane obtained by electron microscopy / R. Henderson, P. N. T. Unwin // *Nature.* - 1975. - Vol. 257. - P. 28-32.
10. Becher B. Effects of Light Adaptation on the Purple Membrane Structure of *Halobacterium Halobium* / B. Becher, J. Y. Cassim // *Biophys. J.* - 1976. - Vol. 16. - №10. - P. 1183-1200.
11. Comparison of the dynamics of the primary events of bacteriorhodopsin in its trimeric and monomeric states. / J.-P. Wang, S. Link, C. D. Heyes, M. A. El-Sayed // *Biophys. J.* - 2002. - Vol. 83. - P. 1557-1566.

Стаття надійшла до редакції 17.11.2018.

И. И. Трикур, М. Ю. Сичка, И. И. Цьома, В. М. Ризак
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕТЕРГЕНТА ТРИТОН X100 НА СВОЙСТВА ПУРПУРНЫХ МЕМБРАН

В работе приведен анализ известных литературных данных касающихся влияния детергента Тритон-X100 на оптические свойства пурпурных мембран и фотоцикл молекул бактериородопсина. Предложена методика модификации размеров фрагментов пурпурных мембран с помощью обработки детергентом Тритона-X100 и последующего их центрифугирования. С помощью контроля спектральных характеристик суспензий пурпурных мембран, полученных добавлением разного количества детергента, и изготовленных на их основе пленочных структур, определены оптимальные концентрации Тритона-X100, которые приводят к уменьшению фрагментов пурпурных мембран при сохранении оптических свойств бактериородопсином. Уменьшение размеров фрагментов пурпурных мембран подтверждено с помощью атомно-силовой микроскопии.

Ключевые слова: детергент, Тритон-X100, пурпурные мембраны, бактериородопсин, оптическая микроскопия, атомно-силовая микроскопия.

I. I. Trykur, M. Y. Sichka, I. Y. Tsoma, V. M. Rizak
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

STUDY OF THE DETERGENT TRITON X100 EFFECT ON THE PROPERTIES OF PURPLE MEMBRANES

The paper analyzes the literature data concerning the influence of the Triton-X100 detergent on the optical properties of purple membranes and the photocycle of bacteriorhodopsin molecules. The method of changing the sizes of purple membranes fragments by means of treating them with a detergent and subsequent centrifugation is proposed. The control of the detergent effect on the properties of purple membranes was carried out using spectral analysis and AFM microscopy.

As a result of the spectral characteristics investigation of bacteriorhodopsin suspensions and films with the addition of Triton-X100, it was found that high concentrations (>4 mM) of detergent cause the destruction of purple membranes and

irreversible changes in the structure of bacteriorhodopsin under the influence of temperature and optical radiation. At the same time, at lower concentrations partial solubilisation is observed in which there is a decrease in the size of purple membranes and a significant part of the bacteriorhodopsin molecules retains its unique optical properties. The atomic force microscopy study of fragments of purple membranes treated with detergent Triton-X100 with a concentration of 2.5 mM showed that large fragments are divided into smaller ones, the dimensions of which make up about 1 μm . The use of detergents can influence the size of fragments of purple membranes and thus increase the optical quality of film structures based on bacteriorhodopsin. The disadvantage of this method is the loss of material in the process of detergent treatment due to the complete solubilization of a large part of the purple membranes.

Keywords: detergent, Triton-X100, purple membranes, bacteriorhodopsin, optical microscopy, atomic force microscopy.

PACS NUMBER: 42.81.-i, 42.81.Pa

REFERENCES

1. Hampp, N. (2000) "Bacteriorhodopsin as a Photochromic Retinal Protein for Optical Memories" *Chem Rev.*, Vol. 100, pp. 1755-1776.
2. Dencher, N. A., Heyn, M. P. (1978) "Formation and Properties of Bacteriorhodopsin Monomers in the Non-ionic Detergents Octyl- β -D-Glucoside and Triton X-100", *FEBS LETTERS*, Vol. 96, № 2, pp. 322-326.
3. Dencher, N. A., Heyn, M. P. (1982) "Preparation and properties of monomeric bacteriorhodopsin", *Methods in Enzymology*, Vol. 88, pp. 18-24.
4. Sasaki, T., Sonoyamat, M., Dernura, M., Mitaku, S. (2005) "Photobleaching of Bacteriorhodopsin Solubilized with Triton X-100", *Photochemistry and Photobiology*, Vol. 81, pp. 1131-1137
5. Rehorek, M., Heyn, M. P. (1979) "Binding of all-trans-retinal to the purple membranes. Evidence for cooperativity and determination of the extinction coefficient" *Biochemistry*, Vol. 18, pp. 4977-4983
6. Reynolds, J. A., Stoeckenius, W. (1977) "Molecular weight of bacteriorhodopsin solubilized in Triton X-100", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, Vol. 74, №7, pp. 2803-2804.
7. Meyer, O., Ollivon, M., Taternostre, M. T. (1992) "Solubilization steps of dark-adapted purple membrane by Triton X-100", *Federation of European Biochemical Societies*, Vol. 305, pp. 249-253.
8. Long, M. M., Urry, D. W., Stoeckenius, W. (1977) "Circular dichroism of biological membranes: purple membrane of *Halobacterium halobium*", *Biochem. Biophys. Res. Commun*, Vol. 75, pp. 725-731.
9. Henderson, R., Unwin, P. N. T. (1975) "Three-dimensional model of purple membrane obtained by electron microscopy", *Nature*, Vol. 257, pp. 28-32.
10. Becher, B., Cassim, J. Y. (1976) "Effects of Light Adaptation on the Purple Membrane Structure of *Halobacterium Halobium*", *Biophys. J.*, Vol. 16, №10, pp. 1183-1200.
11. Wang, J.-P., Link, S., Heyes, C. D., El-Sayed, M. A. (2002) "Comparison of the dynamics of the primary events of bacteriorhodopsin in its trimeric and monomeric states", *Biophys. J.*, Vol. 83, pp. 1557-1566.

УДК: 544.225.22, 544.225.32

PACS: 31.10.+z, 71.15.Mb, 71.20.-b, 74.20.Pq

DOI: 10.24144/2415-8038.2018.44.82-98

Д.И. Блецкан, И.П. Студеняк, В.В. Вакульчак

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

e-mail: crystal_lab457@yahoo.com

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЗОННАЯ СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ КРИСТАЛЛА $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$

Первопринципным методом теории функционала плотности (DFT) в приближении LDA+ U проведены расчеты зонной структуры, полной и парциальных плотностей электронных состояний, пространственного распределения плотности электронного заряда и оптических функций: диэлектрической проницаемости, показателя преломления, коэффициентов отражения и поглощения кристалла $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$. По результатам расчета $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ является прямозонным полупроводником с рассчитанной шириной запрещенной зоны $E_{gd}^{calc} = 2.34$ эВ, близкой к экспериментально измеренной $E_g^{opt} = 2.25$ эВ.

Ключевые слова: аргиродит, электронная структура, плотность состояний, распределение электронной плотности, оптические функции.

Введение

Для создания нового поколения электрохимических устройств необходимы материалы с высокой ионной проводимостью. К числу таких материалов относятся медь- и серебро-содержащие суперионники типа $\text{A}_7\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_5\text{I}$ ($\text{A} = \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{B} = \text{Si}, \text{Ge}$) со структурой аргиродита, обладающие высокой смешанной ионно-электронной проводимостью [1–3]. Кроме этого, данные кристаллы имеют интересные полупроводниковые свойства [4–7], что резко выделяет их среди классических суперионных проводников, проявляющих в своем большинстве чисто ионную проводимость. С практической точки зрения йодид-пентатсиоцилат меди ($\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$) вызывает интерес как материал мембраны меди-селективного электрода, что открывает возможность определения меди в кислых технологических растворах, например, растворах электрохимического нанесения меди, растворах для травления плат печатного монтажа, при контроле степени освобождения меди из промывных вод гальванического производства [8].

Для более эффективного использования этих многокомпонентных халькогенидов меди и серебра в практических приложениях необходимо кроме детального исследования свойств и характеристик проводящего состояния изучить особенности электронной структуры в виду их взаимосвязи. Сведения об электронной структуре кристаллов $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ в настоящее время отсутствуют. Знание электронной структуры поможет установить характер химической связи между Si–S, Cu–S и Cu–I, что необходимо для более глубокого понимания механизма ионной проводимости исследуемого суперионика.

В настоящей работе в рамках теории функционала плотности в LDA+ U -приближении, учитывающее одноузельные кулоновские корреляции, проведены расчеты электронной структуры, плотности электронных состояний, пространственного распределения валентного заряда и оптических свойств кристалла $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$.

Кристаллическая структура
Искусственные кристаллы $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$

выращивают методом химических транспортных реакций (ХТР) в тех же кварцевых ампулах, в которых предварительно синтезируется исходная шихта путем сплавления элементарных веществ Cu, Si, S и CuI, взятых в стехиометрических соотношениях. В качестве транспортирующего агента используется CuI [6]. Рентгеноструктурные исследования кристаллического $\text{Cu}_7\text{Si}_5\text{I}$ показали, что данное соединение кристаллизуется в гранцентрированной

кубической решетке с параметром $a = 9.9461 \text{ \AA}$ [9], 9.952 \AA [5], симметрия которого описывается пространственной группой $F\bar{4}3m$. Элементарная ячейка состоит из четырех формульных единиц ($Z = 4$). В кристаллической структуре этого соединения для атомов Cu имеет место два типа координации: плоская треугольная $[\text{CuS}_3]$ и бипирамида $[\text{Cu}_2\text{S}_3\text{I}_2]$. Атомы Si располагаются в центрах изолированных тетраэдров $[\text{SiS}_4]$ (рис. 1, а).

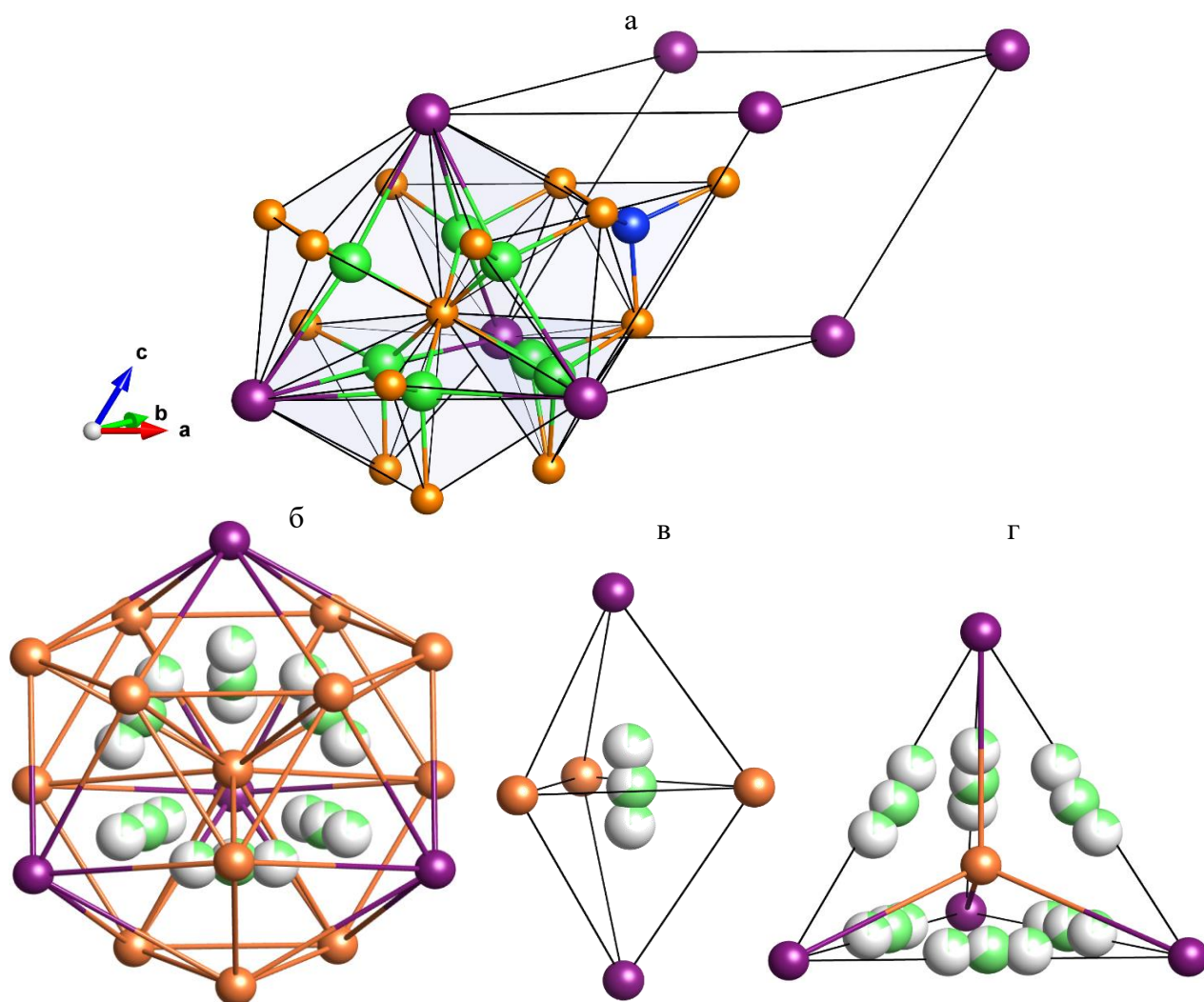


Рис. 1. Элементарная ячейка (а), полиэдр Фриауфа (б), двойной тетраэдр (бипирамида) (в) та тетраэдр $[\text{Si}_4]$ (г) кристалла $\text{Cu}_7\text{Si}_5\text{I}$.

В структуре соединения $\text{Cu}_7\text{Si}_5\text{I}$ все атомы серы являются мостиковыми. Согласно [9] кристаллическую структуру соединения $\text{Cu}_7\text{Si}_5\text{I}$ можно описать в рамках трех подходов, в каждом из которых отдельно рассматривается как мобильная катионная подрешетка Cu, так и жесткие

катионная подрешетка Si и анионная подрешетка. Для описания структуры типа аргиродитов авторами [9] использована модель соединенных общими гранями полиэдров Франка-Каспера с координационным числом 16, так называемых полиэдров Фриауфа (рис. 1, б).

Расположенные в окрестности позиций $4c/4d$, упомянутые полиэдры распространяются анионами на позиции $16e$ и $4a$. Четыре полиэдры Фриауфа размещены вокруг позиции катиона Si, формируя тетраэдрическую пустоту с центром в $4b$. Следует отметить, что полиэдр Фриауфа может быть представлен тригональными бипирамидами $[Cu_2S_3I_2]$ (рис. 1, ϵ), которые составляют наименьшую часть жесткой подрешетки, необходимую для анализа распределения мобильных катионов Cu в аргиродитах. Три- и четыре-координированные позиции атомов Cu могут принадлежать одной из упомянутых выше бипирамид.

Метод расчета

Электронная структура и оптические свойства Cu_7SiS_5I рассчитывалась в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) [10, 11] с помощью программного пакета SIESTA [12, 13]. Основной погрешностью расчетов электронной структуры полупроводников методом функционала электронной плотности является широко известное занижение ширины запрещенной зоны. Для компенсации этой погрешности нами был использован метод введения одноцентровых поправок хаббардовского вида к кулоновским и обменным взаимодействиям в атомах в рамках $LDA+U$ -приближения [14]. Недостатком всех версий $LDA+U$ -подхода является наличие неопределенности в выборе значений параметров U кулоновского и J обменного взаимодействий. Оптимальная величина кулоновского параметра U была выбрана с использованием подхода, предложенного авторами [15]. В качестве принципиального расчетного базиса использовалась линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО). Периодическая структура кристалла учитывалась через граничные условия на границах элементарной ячейки. Для расчета использовались первопринципные атомные нормосберегающие псевдопотенциалы [16, 17]. Электронная конфигурация для атомов имеет вид: Cu – $[Ar] 3d^{10}4s^1$, Si – $[Ne] 3s^23p^2$, S – $[Ne] 3s^23p^4$,

I – $[Kr] 5s^25p^5$.

Энергия отсечки для самосогласованного расчета составляла $E_{cut}=200$ Ry для достижения условий «сходимости» со значением порядка 10^{-6} . При этом базис насчитывал 12544 атомных орбиталей для данного соединения. Электронная плотность рассчитана методом специальных точек на сетке $4 \times 4 \times 4$ в обратном пространстве. Полная и парциальные плотности электронных состояний определялись модифицированным методом тетраэдров, для которого спектр энергии и волновые функции рассчитывались на k -сетке, которая содержала 64 точки. Интегрирование по несводимой части зоны Бриллюэна проводилось с использованием метода специальных k -точек [18, 19].

На первом этапе проведена оптимизация структуры с целью определения равновесных положений атомов. Последующие расчеты электронной структуры и оптических свойств выполнялись на структуре, полученной в ходе процедуры оптимизации.

Электронная структура

Расчет зонной структуры Cu_7SiS_5I проводился в точках высокой симметрии L, Γ , X_y , W, K, Γ и вдоль соединяющих их линий зоны Бриллюэна гранецентрированной кубической решетки (рис. 2). Рассчитанная в $LDA+U$ -приближении зонная структура Cu_7SiS_5I , приведена на рис. 3, a . Начало отсчета энергии совпадает с вершиной валентной зоны. В Cu_7SiS_5I вершина валентной зоны и абсолютный минимум зоны проводимости локализованы в центре зоны Бриллюэна (точка Γ). Следовательно, согласно выполненным нами расчетов зонной структуры, Cu_7SiS_5I является прямозонным полупроводником с рассчитанным в $LDA+U$ -приближении значением ширины запрещенной зоны $E_{gd}^{calc} = 2.34$ эВ, которое является близким к экспериментально определенному из анализа края собственного поглощения $E_g^{opt} = 2.25$ эВ [2, 7].

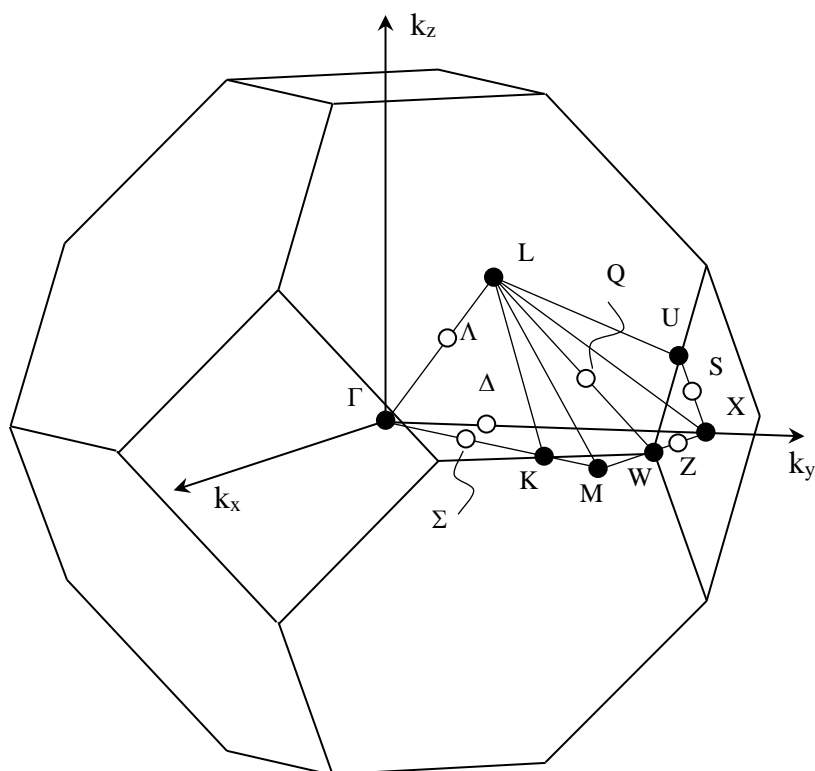


Рис. 2. Зона Бриллюэна гранецентрированной кубической решетки. (k_x , k_y , k_z – направления декартовых осей в обратной решетке). $L(0.5; 0.5; 0.5)$, $\Gamma(0.0; 0.0; 0.0)$, $X_y(0.5; 0.0; 0.5)$, $W(0.5; 0.25; 0.75)$, $K(0.25; 0.25; 0.50)$.

В валентной зоне соединения $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ полностью заполненными являются 59 энергетических зон, объединённых в четыре связки энергетических зон, разделенных запрещенными участками энергий. Информацию о вкладах атомных орбиталей в кристаллические состояния дают расчеты полной (TDOS) и локальных парциальных плотностей состояний. Профили распределения полной плотности состояний, а также вклады от отдельных состояний различных атомов для $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ приведены на рис. 3, б. Полная ширина валентной зоны в значительной мере определяется относительным расположением s - и p -состояний аниона (атомы S), которая увеличивается за счет вкладов катионов (d -состояний атомов Cu и s - и p -состояний Si) и составляет 13.85 эВ.

Из анализа энергетического распределения локальных парциальных плотностей состояний меди, кремния, серы и йода следует, что в каждую из четырех связок заполненных зон s -, p - и d -состояния дают неодинаковые вклады, отличающиеся друг от друга величиной. Характерным элементом зонной структуры $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$

является группа из пяти низкоэнергетических зон, расположенных в энергетическом интервале ($-13.85 \div -11.52$ эВ), образованных преимущественно $3s$ -состояниями серы, с незначительной примесью $3s$ -состояний кремния в самую нижнюю одиночную зону и p -, d -состояний кремния в последующие четыре зоны. Вблизи этой связки заполненных зон расположена узкая $5s$ -зона атомов I. Все зоны в энергетическом интервале ($-13.85 \div -11.52$ эВ) имеют слабую дисперсию.

Полученные закономерности относительного расположения отдельных энергетических подзон серы и йода в $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ могут быть объяснены сохранением атомного генезиса этих подзон при учете эффективных зарядов на атомах в кристалле. Так, меньшая электроотрицательность атомов S ($\chi^{\text{O}^{\text{S}}} = 2.58$) по сравнению с атомами I ($\chi^{\text{O}^{\text{I}}} = 2.66$) приводит к тому, что s -состояния серы лежат глубже, чем s -состояния йода и образуют дно валентной зоны. В центральной части валентной зоны находится одна сильнодисперсная зона с

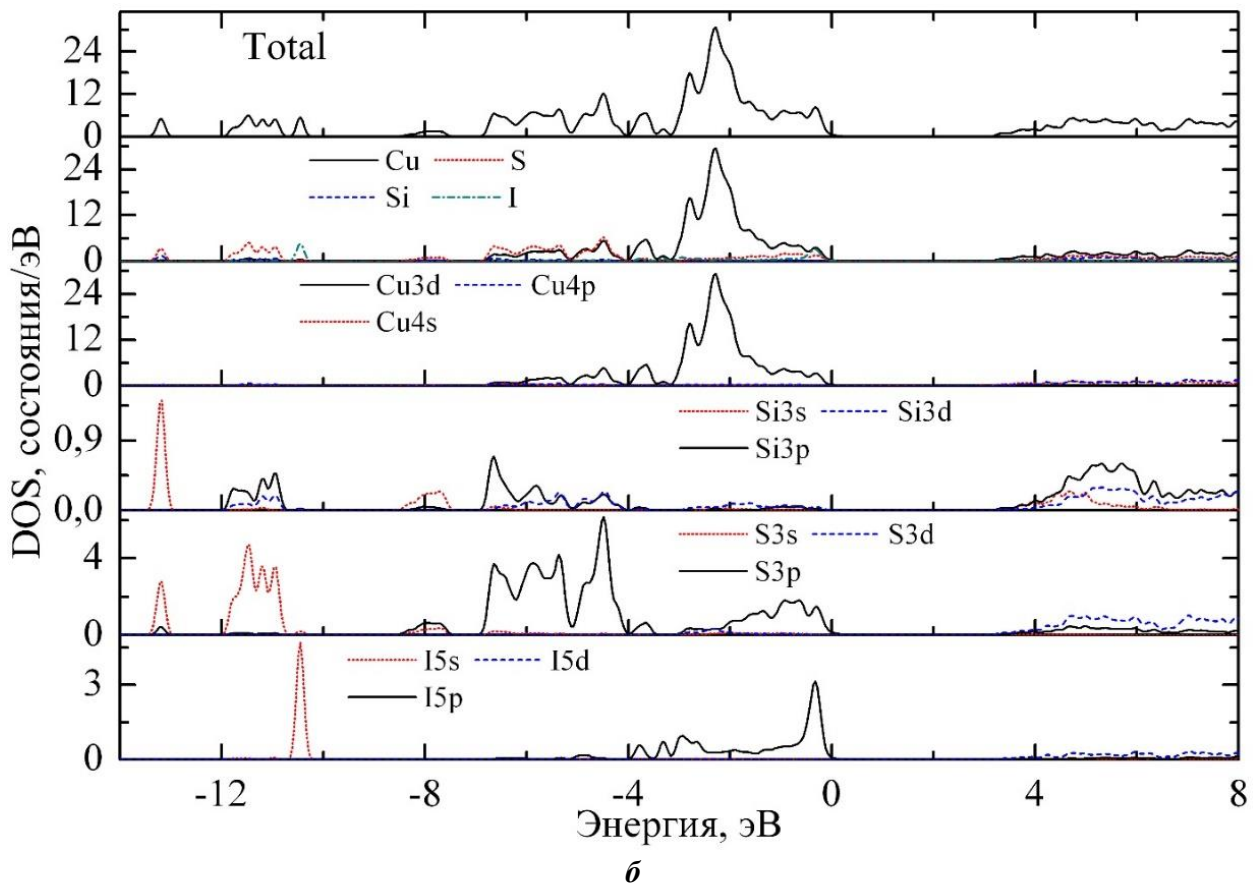
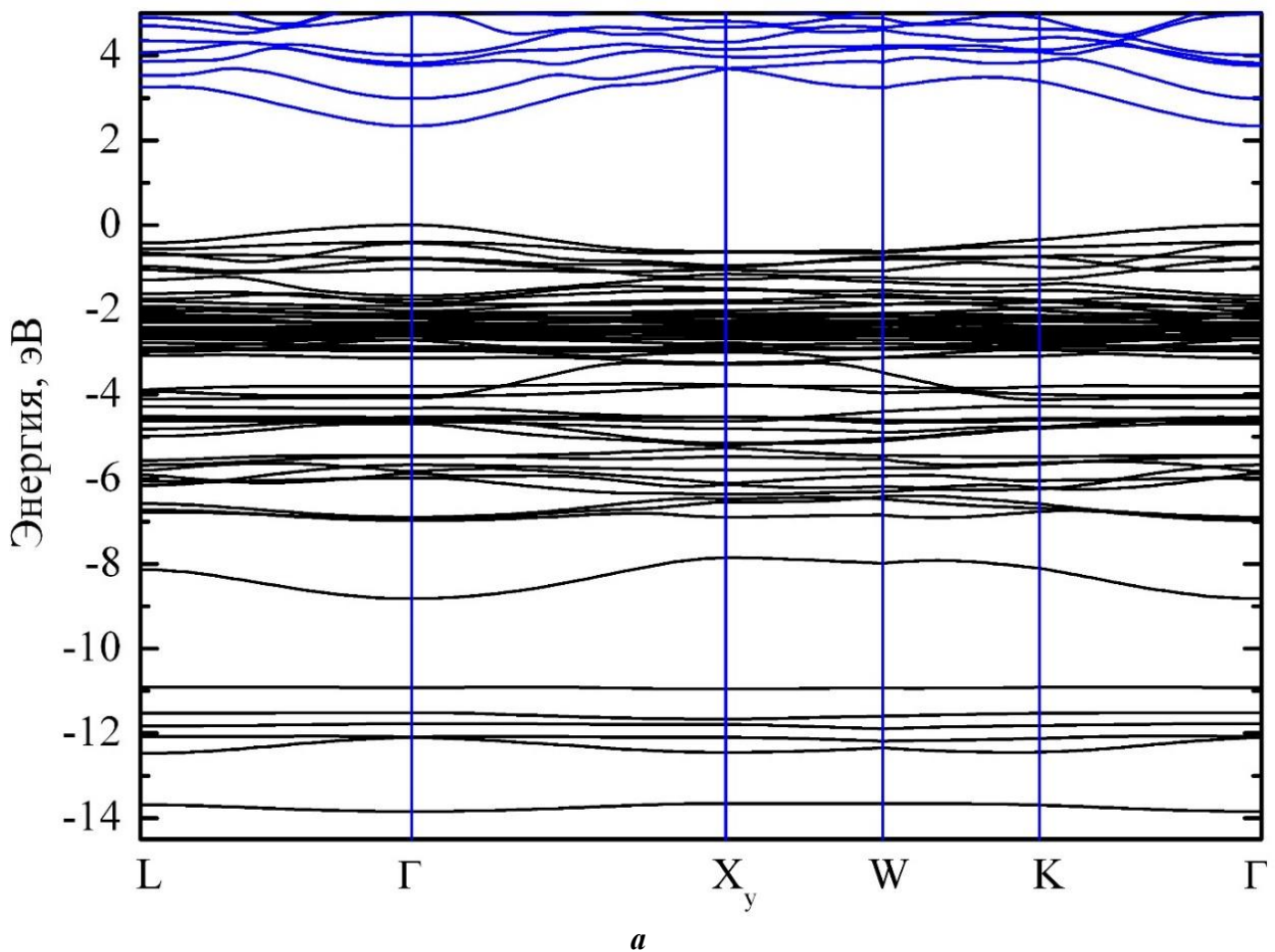


Рис. 3. Електронна структура (а), повна і локальні парціальні щільності состояний (б) $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$.

энергетическим максимумом при -8 эВ, сформированная гибридованными $S3s$ -, $3p$ - $Si3s$ -состояниями.

С точки зрения ионного транспорта, наибольший интерес представляет природа верхней связки занятых состояний, состоящей из 52 дисперсионных ветвей, расположенной в энергетическом интервале от -6.98 эВ до 0 эВ. Резонансное взаимодействие d -состояний меди и p -состояний халькогена в валентной зоне бинарных [20] и тройных [21], а в нашем случае четверных халькогенидов меди приводит к расщеплению p -полосы халькогена на две компоненты и выталкиванию этих состояний из области локализации d -состояний Cu. Величина такого расщепления зависит от процентного содержания меди в соединении. Следовательно, верхнюю валентную подзону условно можно разбить на три части, из которых нижняя образована гибридованными $Cu3d$ - $S3p$ -состояниями с примешиванием к ним незначительной доли p -состояний кремния. В центральной части верхней валентной зоны ($-3.16 \div -1.16$ эВ) d -состояния Cu практически не гибридируются с p -состояниями серы и йода, вследствие чего слабо диспергируют в обратном пространстве и таким образом вносят большой вклад в общую плотность состояний, лежащих по энергии между связывающими и антисвязывающими состояниями. В верхней части валентной полосы имеет место значительное смешивание заполненных d -состояний Cu и делокализованных p -состояний серы и йода, что, несомненно, связано с наличием ковалентной составляющей химической связи атомов серы, йода с атомами меди. Таким образом, особенности строения электронно-энергетических полос кристалла Cu_7SiS_5I , как и других представителей группы соединений типа $A_7B^{IV}S_5I$ [22, 23], определяют заполненные d -состояния атомов Cu(Ag), перекрывающиеся по энергии с делокализованными валентными состояниями p -симметрии атомов S и I в относительной близости к вершине валентной зоны. Отметим, что вклады d -

состояний Cu в полную плотность состояний в верхнюю занятую полосу Cu_7SiS_5I превышают вклады p -состояний от всех остальных атомов Si, S и I более чем на порядок.

Зона проводимости Cu_7SiS_5I , как и валентная зона, по составу атомных орбиталей имеет смешанный характер и сформирована замешиванием свободных s -, p - и d -состояний всех атомов, которые являются составными данного соединения. Самая нижняя связка незаполненных зон, примыкающих к запрещенной зоне, формируется «замешиванием» незанятых p - и d -орбиталей атомов S с s - и p -орбиталями Cu и Si.

Оптические свойства

Энергетический спектр валентных электронов непосредственно определяет такие важные характеристики кристалла как спектральные зависимости коэффициентов поглощения и отражения. К настоящему времени имеются экспериментально измеренные спектральные зависимости коэффициента поглощения и диффузного отражения в области края фундаментального поглощения кристалла Cu_7SiS_5I [2, 7, 5]. Более полные сведения об электронном строении полупроводника дает комплекс спектров оптических фундаментальных функций [24]: мнимой (ϵ_2) и действительной (ϵ_1) частей диэлектрической проницаемости; коэффициентов отражения (R) и поглощения (α) показателей преломления (n) и поглощения (k) действительных ($\text{Re } \epsilon^{-1}$, $\text{Re } (1 + \epsilon)^{-1}$) и мнимых ($-\text{Im } \epsilon^{-1}$, $-\text{Im } (1 + \epsilon)^{-1}$) частей объемных и поверхностных характеристических потерь электронов и другие. При наличии экспериментального спектра отражения, измеренного в широкой области энергий, при помощи интегральных соотношений Крамерса-Кронига и соответствующих аналитических функций имеется возможность рассчитать весь комплекс оптических функций. Так как для кристалла Cu_7SiS_5I отсутствуют данные о спектре отражения в широкой области энергий, нами проведены теоретические расчеты

оптических функций исходя из рассчитанной плотности состояния.

Наиболее важной характеристикой для расчета оптического отклика кристалла на электромагнитное воздействие является комплексная диэлектрическая функция $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. Для расчета частотно-зависимой диэлектрической функции необходимо иметь собственные значения

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{k,V,C} \left| \langle \Psi_k^C | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \Psi_k^V \rangle \right|^2 \times \delta(E_k^C - E_k^V - \hbar\omega), \quad (1)$$

где Ω – объем элементарной ячейки, \mathbf{u} – вектор, определяющий поляризацию электрического поля светового излучения, который усредняется по всем пространственным направлениям в поликристаллическом случае, \mathbf{k} – вектор обратной решетки, а $\langle \Psi_k^C | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \Psi_k^V \rangle$ – матричные элементы, которые определяют вероятности переходов электронов с уровней E_k^V в валентной зоне на уровни E_k^C в зоне проводимости (моменты переходов).

Действительная часть диэлектрической функции $\varepsilon_1(\omega)$ вычислялась из мнимой части зависимости

$$n(\omega) = 1 + P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d(\omega')}{\omega' - \omega},$$

Коэффициент отражения R света, падающего нормально на поверхность исследуемого кристалла, связан с комплексным показателем преломления $n(\omega) = n - ik$ соотношением:

$$R = \left| \frac{\bar{n} - 1}{\bar{n} + 1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (5)$$

Вычисленные действительная и мнимая части диэлектрической функции для кристалла $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ для энергий до 25 эВ представлены на рис. 4. Из спектральной зависимости мнимой части

энергии и волновые функции электронов, которые являются исходными данными для расчета зонной структуры. Мнимая часть диэлектрической функции $\varepsilon_2(\omega)$ в диапазоне оптических частот рассчитывалась путем интегрирования между занятыми и незанятыми электронными состояниями, согласно выражения:

$\varepsilon_2(\omega)$ с помощью известного соотношения Крамерса-Кронига:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (2)$$

Оптические постоянные – показатели преломления n и поглощения (коэффициент экстинкции) k – выражаются через действительную и мнимую части комплексной диэлектрической проницаемости следующим образом:

$$n^2 - k^2 = \varepsilon_1(\omega), \quad 2nk = \varepsilon_2(\omega), \quad \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}, \quad (3)$$

и связаны соотношениями Крамерса-Кронига в форме:

$$k(\omega) = -P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{n(\omega') - 1}{\omega' - \omega} \quad (4)$$

диэлектрической функции (кривая 1, рис. 4, б), можно увидеть, что первая оптическая критическая точка диэлектрической функции, которой является край фундаментального поглощения, возникает при энергии 2.35 эВ. С ростом энергии наблюдается резкое возрастание ε_2 , которое достигает максимального значения при 5.28 эВ, затем столь резко уменьшается до достижения минимального значения при 7.65 эВ, затем вновь имеет место возрастание ε_2 до достижения второго максимума (8.67 эВ) с последующим резким спадом, на котором наблюдаются особенность в виде ступеньки при 12.24 эВ.

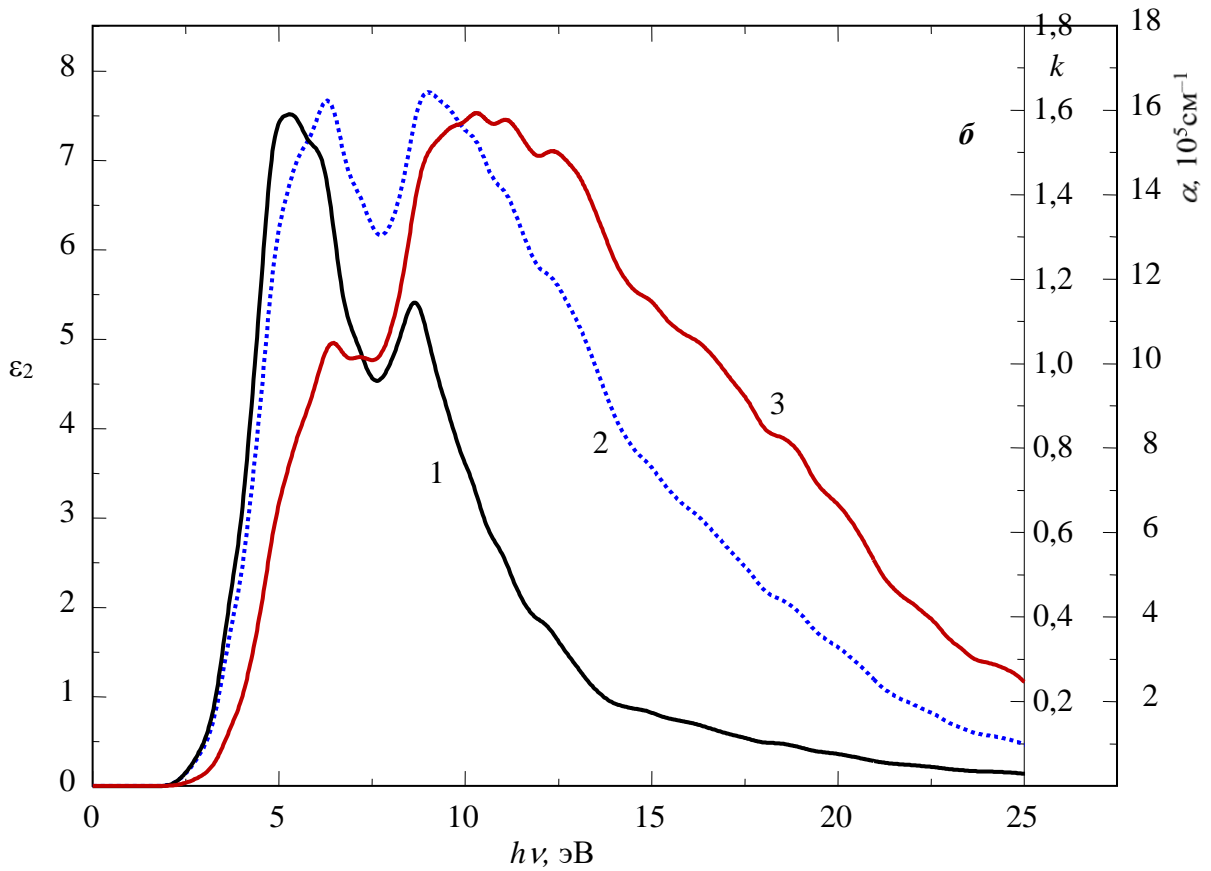
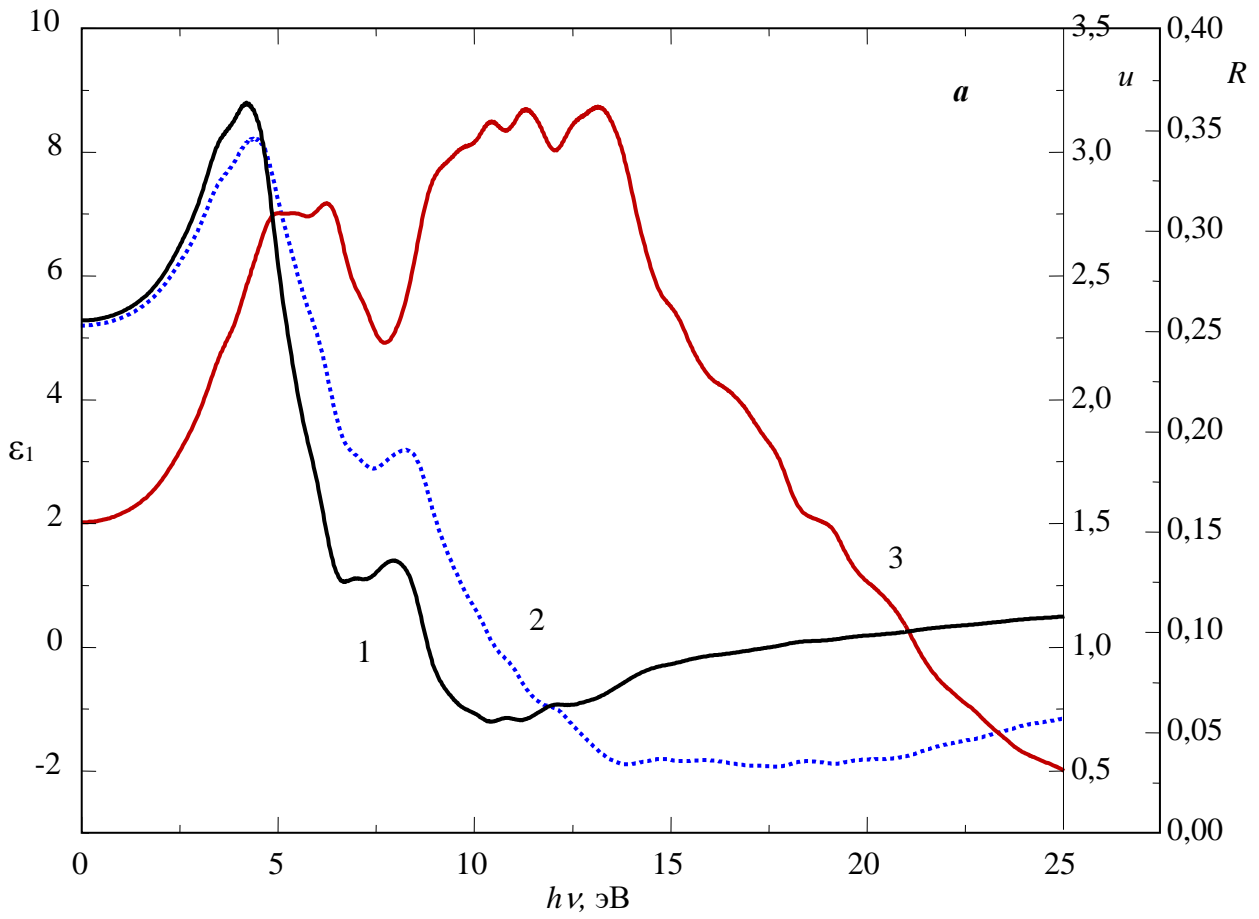


Рис. 4. Спектры оптических функций: $a - \varepsilon_1$ (1), n (2), R (3); $b - \varepsilon_2$ (1), k (2), α (3) кристалла $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$.

Главный асимметричный пик на зависимости $\varepsilon_2(\omega)$, наблюдаемый при энергии фотонов $\varepsilon_2 = 5.28$ эВ, обусловлен оптическими переходами между верхом валентной зоны, сформированным замешиванием $Cu3d$ -, $I5p$ - и $S3p$ -состояниями в соотношении 1:1:0.5, и нижней связкой зоны проводимости (рис. 3, б). Рассчитанные спектральные зависимости коэффициентов поглощения (кривая 3 на рис. 4, б) и отражения данного кристалла (кривая 3 рис. 4, а) отражают основные особенности зависимости $\varepsilon_2(\omega)$ (кривая 1 на рис. 4, б).

Значение статической диэлектрической постоянной при нулевой частоте равно $\varepsilon_1(0) = 5.28$ (кривая 1 на рис. 4, а). Как правило, в случае прямозонных полупроводников $\varepsilon_1(\omega)$ возрастает в начале прямого перехода, соответствующего наименьшей энергии. В случае прямозонного кристалла Cu_7SiS_5I этот переход происходит в центре зоны Бриллюэна из потолка валентной зоны на дно зоны проводимости.

Форма рассчитанной спектральной зависимости $n(\omega)$ и энергетическое положение максимумов и минимумов показателя преломления Cu_7SiS_5I хорошо соответствует максимумам и минимумам на кривой действительной диэлектрической функции $\varepsilon_1(\omega)$ (см. кривые 1, 2 на рис. 4, а). Рассчитанный показатель преломления $n(\omega)$ при нулевой частоте равен $n(0) = 2.3$, а максимальная величина приходится на энергетический интервале $3.5 \div 8.5$ эВ.

Таким образом, как в спектре отражения, так и в спектрах диэлектрических функций Cu_7SiS_5I наблюдается сложная структура, связанная с оптическими переходами из заполненных валентных зон в незаполненные зоны проводимости.

Распределение электронной плотности

В заключение проанализируем особенности системы межатомных взаимодействий в Cu_7SiS_5I исходя из расчетов распределения электронной плотности. Учитывая, что основу суперионного кристалла Cu_7SiS_5I

составляют тетраэдр $[SiS_4]$, сдвоенный тетраэдр $[Cu_2S_3I_2]$ и треугольник $[CuS_3]$, в этом случае наиболее удобно представить контурные карты $\rho(\mathbf{r})$ в плоскостях, проходящих через два атома серы и один атом Si (Cu) в тетраэдре $[SiS_4]$ (рис. 5, а) и треугольнике $[CuS_3]$ (рис. 5, б), а также в плоскости, проходящей через два треугольника $[CuS_3]$, соединенные между собой тетраэдром $[SiS_4]$ (рис. 6), и вдоль линии связи I–Cu–S–Cu–I в сдвоенном тетраэдре $[Cu_2S_3I_2]$ (рис. 7).

Из представленных контурных карт видно, что распределение электронной плотности в Cu_7SiS_5I характеризуется наличием общих контуров электронных оболочек атомов в указанных структурных единицах, причем вклады атомов меди занимают заметно большую часть пространства, чем вклады атомов серы и йода, и тем более атомов кремния.

В тетраэдрах $[SiS_4]$ заряд валентных электронов распределен преимущественно на атомах серы с выраженной деформацией контуров в сторону атомов кремния. Ярко выраженная деформация контуров $\rho(\mathbf{r})$ от атомов серы в сторону атомов кремния вдоль линии связи S–Si и наличие общих контуров, охватывающих максимумы электронной плотности на катион-анионных связях (рис. 5, а), отражают ковалентную составляющую химической связи в тетраэдрах $[SiS_4]$. Как следует из распределения плотности электронных состояний (рис. 2, б), образование ковалентной связи между атомами Si–S происходит за счет перекрывания $Si3p$ – $S3p$ -орбиталей.

В структурных единицах, образованных с участием атомов Cu, основной заряд локализован на атомах меди, что обусловлено явным участием $3d$ -электронов Cu в данных расчетах. Облако заряда в этой области является практически сферическим с очень незначительной поляризацией в сторону атомов серы (йода) (рис. 5, б и 7). Общие контуры, охватывающие атомы катиона Cu и аниона S (I), характеризуют ковалентную составляющую химической связи в данном соединении. В структурных единицах $[CuS_3]$ и $[Cu_2S_3I_2]$ направленные

ковалентные связи реализуются за счет состояний.
 перекрытия $Cu3d-S3p$ и $Cu3d-15p$

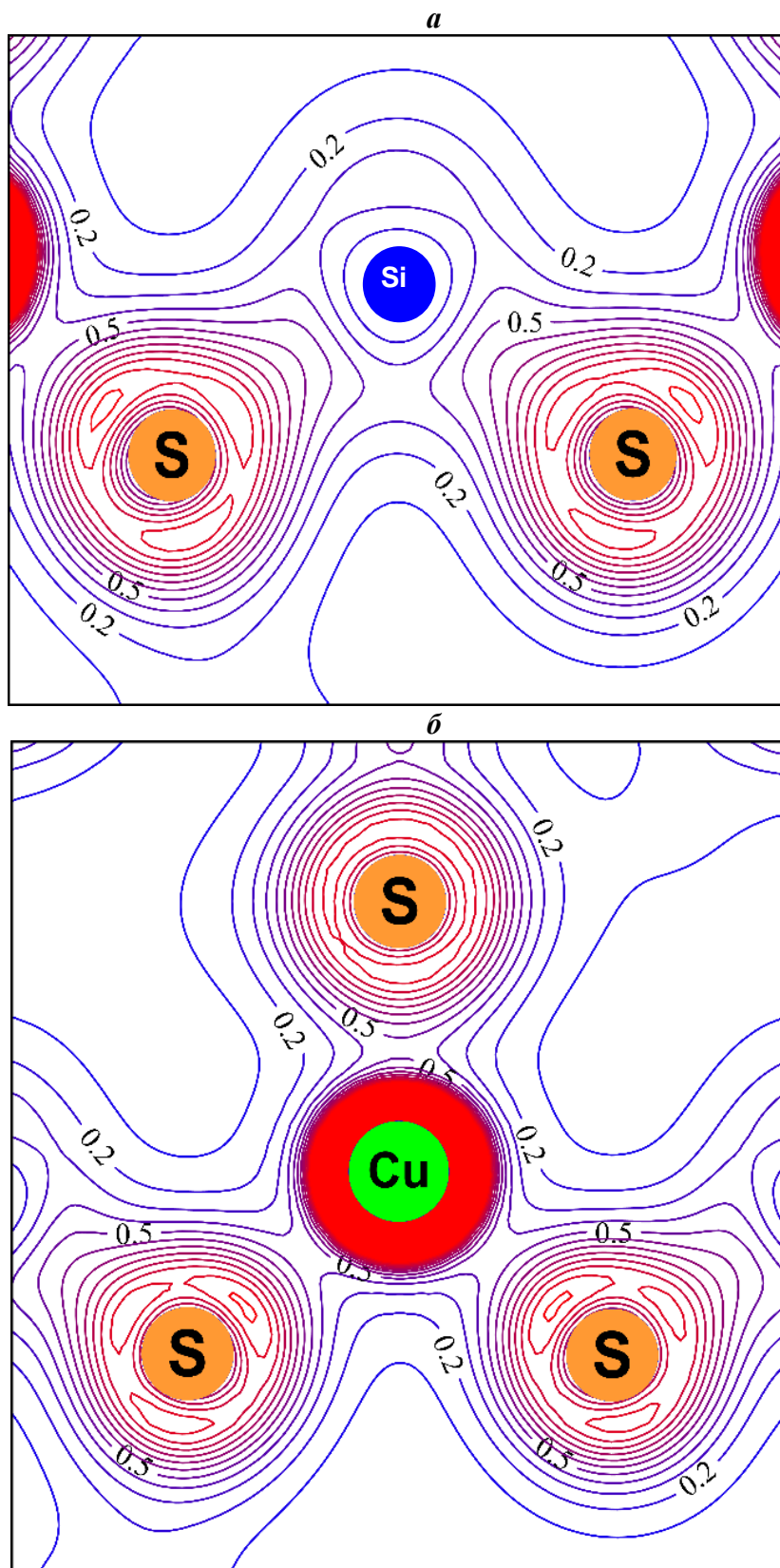


Рис. 5. Карты распределения электронной плотности в плоскостях, проходящих вдоль линий связи Si–S в тетраэдре $[SiS_4]$ (a) и Cu–S в треугольнике $[CuS_3]$ (б).

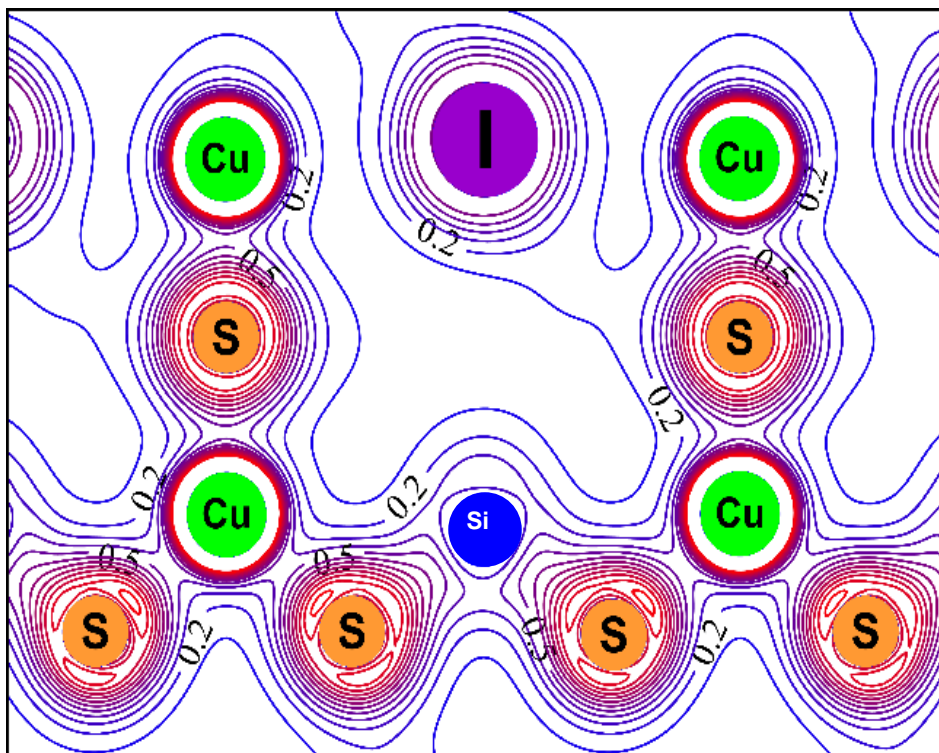


Рис. 6. Карта распределения электронной плотности в плоскости, проходящей через соединенные между собой через общую вершину тетраэдр $[\text{SiS}_4]$ и треугольник $[\text{CuS}_3]$.

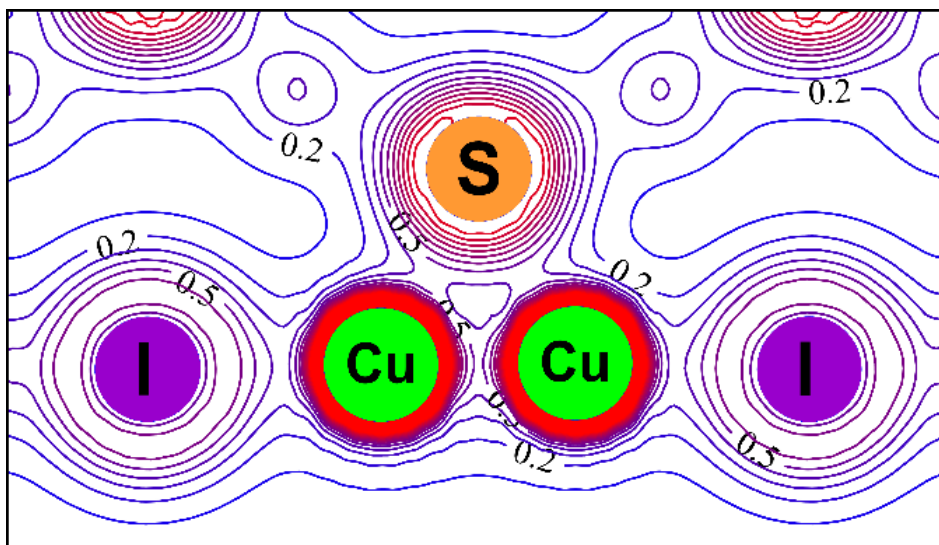


Рис. 7. Карта распределения электронной плотности в плоскости, проходящей вдоль линий связи $\text{I}-\text{Cu}-\text{S}-\text{Cu}-\text{I}$ в вдвоенном тетраэдре (бипирамиде) $[\text{Cu}_2\text{S}_3\text{I}_2]$.

Кроме того, на рис. 6 хорошо видно, что валентная электронная плотность имеет общие контуры для различных структурных единиц, связанных между собой через мостиковые атомы серы. Однако характер деформации контуров на линиях связи анион-катион вокруг общих атомов серы, соединяющих соседние тетраэдры $[\text{SiS}_4]$ и треугольники $[\text{CuS}_3]$,

существенно отличается. Так, вдоль линии связи $\text{S}-\text{Si}$ контуры вокруг халькогена более деформированы в направлении атома кремния, чем вдоль линии связи $\text{S}-\text{Cu}$ (рис. 6).

Большое различие размеров анионов и катионов и их электроотрицательностей вызывает значительную передачу заряда от катионов к анионам и, как следствие,

образование ионной составляющей химической связи в четверном соединении $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$. Ионные связи возникают как между разнородными атомами в каждой структурной единице, так и между соседними молекулярными структурными единицами. Отличие химической природы атомов Cu и Si определяет различие химических связей Cu–S, Cu–I и Si–S. Связи Cu–S (I) являются более ионными, чем связь Si–S, при этом связи Cu–S (I) являются более слабыми, чем связь Si–S. Слабая связь ионов Cu^+ с анионами $\text{S}(\text{I})^-$ обеспечивает возможность их перемещения между кристаллообразующими двойными тетраэдрами $[\text{Cu}_2\text{S}_3\text{I}_2]$ и треугольниками $[\text{CuS}_3]$.

Суммируя изложенное, следует заключить, что в $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ реализуется сложная система смешанных ионно-ковалентных связей.

Выводы

Впервые неэмпирическим методом теории функционала плотности в приближении LDA+*U* выполнены расчеты электронной структуры, полной и парциальных плотностей состояний, пространственного распределения плотности электронного заряда и оптических функций суперионика со структурой аргиродита $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$. Расчет и анализ полной и парциальных плотностей электронных состояний $N(E)$ кристалла $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ позволил определить генезис отдельных подзон и его зонной структуры в целом. Особенность строения электронно-энергетической структуры данного суперионика определяют заполненные *d*-

состояния атомов меди, которые перекрываются по энергии с делокализованными валентными состояниями *p*-симметрии атомов S и I в непосредственной близости от вершины валентной зоны.

Из расчетов зонной структуры следует, что соединение $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ является прямозонным полупроводником с рассчитанной в LDA+*U*-приближении шириной запрещенной зоны $E_{gd}^{calc} = 2.34$ эВ, близкой к экспериментально определенной.

Расчитанные спектральные зависимости коэффициентов поглощения и отражения данного кристалла отображают основные особенности мнимой части диэлектрической проницаемости, а максимумы энергетического распределения показателя преломления практически совпадают с положениями центров тяжести полос действительной части комплексной диэлектрической проницаемости. Наблюдаемые особенности оптических функций $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ идентифицируются с учетом природы электронных состояний.

Полученное распределение электронного заряда в виде контурных карт характеризует соединение $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ как ионно-ковалентное. Ионная компонента обусловлена переносом зарядовой плотности между катионами и анионами за счет разницы их электроотрицательности. Величина ионной проводимости в $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ определяется электронным строением, соотношением масс подвижного катиона и анионов, поляризуемостью и степенью ионности.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M. New silver superionic conductors $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$ (X = Si, Ge, Sn; Y = S, Se; Z = Cl, Br, I)-synthesis and electrical studies // Solid State Ionics. – 1987. – V. 23, № 1–2. – P. 21–26.
2. Studenyak I.P., Kranjčec M., Bilanchuk V.V., Dziaugys A., Banys J., Orliukas A.F. Influence of cation substitution on electrical conductivity and optical absorption edge in $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$ mixed crystals // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2012. – V. 15, № 3. – P. 227–231.
3. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kovacs Gy.Sh., Desnica-Frankovic I.D., Molnar

- A.A., Panko V.V., Slivka V.Yu. Electrical and optical absorption studies of $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ fast-ion conductor // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2002. – V. 63. – P. 267–271.
4. Studenyak I.P., Kokhan O.P., Kranjčec M., Bilanchuk V.V., Panko V.V. Influence of S→Se substitution on chemical and physical properties of $\text{Cu}_7\text{Ge}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$ superionic solid solutions // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2007. – V. 68. – P. 1881–1884.
 5. Studenyak I.P., Kokhan O.P., Kranjčec M., Hrechyn M.I., Panko V.V. Crystal growth and phase interaction studies in the $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ – $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ superionic system // *Journal of Crystal Growth.* – 2007. – V. 306, № 2. – P. 326–329.
 6. Кохан О.П., Стасюк Ю.М., Панько В.В., Ковач С.К. Одержання і електрохімічні властивості твердих розчинів системи $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ – $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія. – 2003. – Вип. 10. – С. 22–25.
 7. Біланчук В.В., Раті Й.Й., Студеняк І.П., Баніс Ю. Електрична провідність та край поглинання кристалів $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2013. – Вип. 34. – С. 34–39.
 8. МПК: G01N 27/333. Патент України на винахід № 84215. Застосування монокристалів купрум йодиду-пентатіосилікату $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ як матеріалу мембрани іоноселективного електрода для визначення купруму в кислих розчинах. Оpub. 25.09.2008, Бюл. № 18. Гречин М.І., Кохан О.П., Студеняк І.П., Ковач С.К., Стасюк Ю.М., Панько В.В.
 9. Nilges T., Pfitzner A. A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors // *Z. Kristallogr.* – 2005. – V. 220. – P. 281–294.
 10. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* – 1964. – V. 136, № 3. – P. B864–B871.
 11. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* – 1965. – V. 140, № 4. – P. A1133–A1138.
 12. SIESTA is both a method and its computer program implementation, to perform efficient electronic structure calculations and ab initio molecular dynamics simulations of molecules and solids [Електронний ресурс] / Режим доступу : <http://icmab.cat/leem/siesta/>.
 13. Soler J.M., Artacho E., Gale J.D. [et al.] The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2002. – V. 14, №11. – P. 2745–2779.
 14. Anisimov V.I., Aryasetiawan F., Lichtenstein A.I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1997. – V. 9, № 4. – P. 767–808.
 15. Wu Y., Chen G., Zhu Y. [et. al] LDA+U/GGA+U calculations of structural and electronic properties of CdTe: Dependence on the effective U parameter // *Comp. Mat. Sci.* – 2015. – V. 98. – P. 18–23.
 16. Bachelet G.B., Hamann D.R., Schlüter M. Pseudopotentials that work: From H to Pu // *Phys. Rev. B.* – 1982. – V. 26, № 8. – P. 4199–4228.
 17. Hartwigsen C., Goedecker S., Hutter J. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58, № 7. – P. 3641–3662.
 18. Chadi D.J., Cohen M.L. Special Points in the Brillouin Zone // *Phys. Rev. B.* – 1973. – V. 8, № 12. – P. 5747–5753.
 19. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.* – 1976. – V. 13, № 12. – P. 5188–5192.
 20. Lukashev P., Lambrecht W. R. L., Kotani T., van Schilfgaarde M. Electronic and crystal structure of Cu_{2-x}S : Full-potential electronic structure calculations // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76. – P. 195202-1–

195202-14

21. Блецкан Д.І., Кампов Ю.В. Електронна структура Cu_2SiS_3 // Сьомий семінар «Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем». – Україна, Ужгород, 24 квітня, 2017 р., С. 22–23.
22. Блецкан Д.І., Студеняк І.П., Вакульчак В.В., Блецкан М.М. Електронна структура і хімічний зв'язок суперіонного провідника $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2017. – Вип. 41. – С. 41–50.
23. Bletskan D., Studenyak I., Bletskan M., Vakulchak V. Electronic structure of $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ superionic compound // 2nd International Conference on Condensed Matter and Applied Physics (ICC 2017). AIP Conf. Proc. – 2018. – V. 1953 C. – P. 110014-1–110014-4.
24. Соболев В.В., Немошкаленко В.В. Электронная структура твердых тел в области фундаментального края поглощения. – Киев: Наук. думка, 1992. – 568 с.

Стаття надійшла до редакції 03.12.2018 р.

Д.І. Блецкан, І.П. Студеняк, В.В. Вакульчак

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

ЕНЕРГЕТИЧНА ЗОННА СТРУКТУРА, ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК КРИСТАЛЛА $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$

Першопринципним методом теорії функціонала густини (DFT) в наближенні $\text{LDA}+U$ проведені розрахунки зонної структури, повної і парціальних густин електронних станів, просторового розподілу густини електронного заряду і оптичних функцій: діелектричної проникності, показника заломлення, коефіцієнтів відбивання і поглинання кристала $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$. За результатами розрахунку $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ є прямозонним напівпровідником з розрахованою шириною забороненої зони $E_{dg}^{calc} = 2.34$ еВ, близькою до експериментально визначеної $E_g^{opt} = 2.25$ еВ.

Ключові слова: аргіродит, електронна структура, густина станів, просторовий розподіл валентного заряду, оптичні функції.

D.I. Bletskan, I.P. Studenyak, V.V. Vakulchak

Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

ENERGY BAND STRUCTURE, OPTICAL PROPERTIES AND CHEMICAL BONDING OF $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ CRYSTAL

Purpose: Interest in the study of crystalline $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ caused by the presence of high ionic conductivity, which nature has not yet been properly explained. The calculation of $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ electronic structure can be very useful in this regard, its knowledge will

help to establish the nature of chemical bonding between Cu and S(I), which is necessary for the better understanding of ionic conductivity mechanism.

Methods: This paper presents the results of calculations of the band structure, the state density distribution of the electron density and such optical functions as real ε_1 and imaginary ε_2 part of the dielectric permittivity, reflectivity R , absorption coefficient α and refractive index n of $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ crystal.

Results: The total valence band with width of 13.85 eV for $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ consists from four subbands separated by forbidding intervals. The analysis of partial contributions into the density of electronic states allowed to identify the genetic origin of different subbands of the valence band, and also to obtain the formation of a chemical bond in the crystal under study. The most important feature of the electronic spectrum of the $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ crystal is the presence of an intense peak in the density of states $N(E)$ formed by Cu3d-like zone.

The calculated spectral dependences of the absorption and reflection coefficients show the main features of the $\varepsilon_2(E)$ dependence, and the maxima of the energy distribution of the refractive index practically coincide in position with the centers of gravity of the bands of the real part of the complex permittivity.

The electron density $\rho(\mathbf{r})$ is calculated as well as the maps of the spatial distribution of charge of the valence electrons in the tetrahedron $[\text{SiS}_4]$, triangle $[\text{CuS}_3]$ and bipyramid $[\text{Cu}_2\text{S}_3\text{I}_2]$ are plotted.

Conclusion: According to charge density of valence electrons, calculated using pseudo waves functions, the features of the chemical bond in the crystal $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ are studied. The observed features of the optical functions of $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ are identified taking into account the nature of the electronic states. Analysis of the distribution of electron density indicates that a mixed ion-covalent type of chemical bond is realized in this compound. The ion component is due to the transfer of the charge density between cations and anions due to the difference in their electronegativities.

Keywords: argyrodite, electronic band structure, density of states, spatial distribution of valence charge, optical functions.

PACS NUMBER: 31.10.+z, 71.15.Mb, 71.20.-b, 74.20.Pq

REFERENCES

1. Laqibi, M., Cros, B., Peytavin, S., Ribes M. (1987), "New silver superionic conductors $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$ ($X = \text{Si, Ge, Sn; Y = S, Se; Z = Cl, Br, I}$)-synthesis and electrical studies", *Solid State Ionics*, Vol. 23, No 1–2, pp. 21–26.
2. Studenyak, I.P., Kranjčec, M., Bilanchuk, V.V., Dziaugys, A., Banys, J., Orliukas, A.F. (2012), "Influence of cation substitution on electrical conductivity and optical absorption edge in $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$ mixed crystals", *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, Vol. 15, No 3, pp. 227–231.
3. Studenyak, I.P., Kranjčec, M., Kovacs, Gy.Sh., Desnica-Frankovic, I.D., Molnar, A.A., Panko, V.V., Slivka, V.Yu. (2002), "Electrical and optical absorption studies of $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ fast-ion conductor", *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 63, pp. 267–271.
4. Studenyak, I.P., Kokhan, O.P., Kranjčec, M., Bilanchuk, V.V., Panko, V.V. (2007), "Influence of S→Se substitution on chemical and physical properties of $\text{Cu}_7\text{Ge}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$ superionic solid solutions", *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 68, pp. 1881–1884.
5. Studenyak, I.P., Kokhan, O.P., Kranjčec, M., Hrechyn, M.I., Panko, V.V. (2007), "Crystal growth and phase interaction studies in the $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ – $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ superionic system", *J. Cryst. Growth*, Vol. 306, No 2, pp. 326–329.
6. Kokhan, A.P., Stasyuk, Yu.M., Panyko, V.V., Kovach, S.K. (2003), "Obtaining and electrochemical properties of solid

- solutions in system $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}-\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ ["Oderzhannia i elektrokhimichni vlastyivosti tverdykh rozchyniv systemy $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}-\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ "], Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Chemistry, No 10, pp. 22–25.
7. Bilanchuk, V.V., Rati, Y.Y., Studenyak, I.P., Banys, J. (2013), "Electrical conductivity and absorption edge in $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ crystal" ["Elektrychna providnist ta kraji pohlynannia krystaliv $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ "], Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics, No 34, pp. 34–39.
 8. МПК: G01N 27/333. Патент України на винахід № 84215. Застосування монокристалів купрум йодиду-пентатіосилікату $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ як матеріалу мембрани іоноселективного електрода для визначення купруму в кислих розчинах. Оpub. 25.09.2008, Бюл. № 18. Гречин М.І., Кохан О.П., Студеняк І.П., Ковач С.К., Стасюк Ю.М., Панько В.В.
 9. Nilges, T., Pfitzner, A. (2005), "A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors", *Z. Kristallogr.*, Vol. 220, pp. 281–294.
 10. Hohenberg, P., Kohn, W. (1964), "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev.*, Vol. 136, No 3, pp. B864–B871.
 11. Kohn, W., Sham, L.J. (1965), "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Phys. Rev.*, Vol. 140, No 4, pp. A1133–A1138.
 12. "SIESTA is both a method and its computer program implementation, to perform efficient electronic structure calculations and *ab initio* molecular dynamics simulations of molecules and solids", available at: <http://icmab.cat/leem/siesta/>.
 13. Soler, J.M., Artacho, E., Gale, J.D. [et al.] (2002), "The SIESTA method for *ab initio* order-N materials simulation", *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 14, No 11, pp. 2745–2779.
 14. Anisimov, V.I., Aryasetiawan, F., Lichtenstein, A.I. (1997), "First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+*U* method", *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 9, No 4, pp. 767–808.
 15. Wu, Y., Chen, G., Zhu, Y. [et. al] (2015), "LDA+*U*/GGA+*U* calculations of structural and electronic properties of CdTe: Dependence on the effective *U* parameter", *Comput. Mater. Sci.*, Vol. 98, pp. 18–23.
 16. Bachelet, G.B., Hamann, D.R., Schlüter, M. (1982), "Pseudopotentials that work: From H to Pu", *Phys. Rev. B.*, Vol. 26, No 8, pp. 4199–4228.
 17. Hartwigsen, C., Goedecker, S., Hutter, J. (1998), "Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn", *Phys. Rev. B.*, Vol. 58, No 7, pp. 3641–3662.
 18. Chadi, D.J., Cohen, M.L. (1973), "Special Points in the Brillouin Zone", *Phys. Rev. B.*, Vol. 8, No 12, P. 5747–5753.
 19. Monkhorst, H.J., Pack, J.D. (1976), "Special points for Brillouin-zone integrations", *Phys. Rev. B.*, Vol. 13, No 12, pp. 5188–5192.
 20. Lukashev, P., Lambrecht, W.R.L., Kotani T., van Schilfgaarde, M. (2007), "Electronic and crystal structure of Cu_{2-x}S : Full-potential electronic structure calculations", *Phys. Rev. B.*, Vol. 76, pp. 195202-1–195202-14.
 21. Bletskan, D.I., Kampov, J.V. (2017), "Electronic structure of Cu_2SiS_3 " ["Elektronna struktura Cu_2SiS_3 "], 7th seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems", Ukraine, Uzhhorod, pp. 22–23.
 22. Bletskan, D.I., Studenyak, I.P., Vakulchak, V.V., Bletskan, M.M. (2017), "Electronic structure and chemical bonding of $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ superionic conductor" ["Elektronna struktura i khimichniy zviazok superionnoho providnyka $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ "], Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics, No 41, pp. 41–

- 50.
23. Bletskan, D., Studenyak, I., Bletskan, M., Vakulchak, V. (2018), "Electronic structure of $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ superionic compound", 2nd International Conference on Condensed Matter and Applied Physics (ICC 2017). AIP Conf. Proc., Vol. 1953 C, pp. 110014-1–110014-4.
24. Sobolev, V.V., Nemoshkalenko, V.V. (1992), Electronic structure of solids in the region of the fundamental absorption edge [Elektronnaya struktura tverdykh tel v oblasti fundamental'nogo kraya pogloshcheniya], Naukova Dumka, Kiev, 568 p.

© Ужгородський національний університет

УДК: 550.42

PACS: 34.80.Dp, 34.80.Gs

DOI: 10.24144/2415-8038.2018.44.99-108

Н.І. Сватюк¹, В.Т. Маслюк¹, О.І. Симканич²

¹Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська, 21, 88017, Ужгород, Україна. e-mail: natashasim777@gmail.com

²Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, 88000, Ужгород, Україна.

РАДІОЛОГІЧНИЙ МОНІТОРИНГ, ПОНЯТТЯ: «РАДІАЦІЙНА ПОГОДА» ТА «РАДІАЦІЙНА ІДЕНТИФІКАЦІЯ ДОВКІЛЛЯ»

Обговорюються нові терміни "радіаційної погоди" та "радіаційної ідентифікації довкілля" для оцінки екологічного стану Закарпаття. Представлено основи методики радіоекологічного моніторингу довкілля, що дозволяють встановити параметри "радіаційної погоди". Представлено результати таких досліджень для басейнів гірських рік та заповідних територій Закарпаття та отримана база стандартів вмісту гамма-активних нуклідів (ГАН) природного і техногенного походження із застосуванням методики низьфонової гамма-спектрометрії. Показана можливість встановлення кларкових вмістів U/Th/K компонентів у зразках донних відкладень та ґрунтів Закарпаття по даних радіоекологічного моніторингу, а також оцінки поширення радіоактивних ізотопів радону/торону на основі даних радіаційного картографування гірських територій Карпат.

Ключові слова: радіоекологія, радіаційна погода, намули гірських рік, ґрунти заповідників, стандарти вмісту, U/Th/K кларки.

Вступ

Відомо про важливість контролю екологічного стану довкілля, який визначає характер життя біоти, зокрема населення на даній території. Предметом радіологічного моніторингу є стан наземної радіоактивності, який формується ізотопами природного, штучного походження, та їх α -, β -, γ - спектри випромінювання. У свою чергу, вміст і співвідношення цих радіонуклідів визначається сукупністю факторів як біологічні, геохімічні, техногенні чи глобальні, що важливо для екологічних досліджень.

Радіоекологія, яка донедавна асоціювалася із протидією наслідкам ядерних катастроф, тепер орієнтується на вивчення особливостей життя біоти в умовах дії природної радіації, ролі радіації в процесах метаболізму та генетичної модифікації живих організмів. Відкритим питанням залишається існування життя без радіації та співвідношення «шкоди-користі» від радіаційних чинників. Слід зауважити, що життя біоти проходить на поверхні природного ядерного реактора, яким є Земля, що рухається у космосі, характеристики якого формують параметри

«космічної погоди». В такій же мірі можна говорити, що сукупність радіаційних факторів, у яких проживає біота, формують параметри «радіаційної погоди». Характеристики «радіаційної погоди» можуть бути встановлені через процедуру радіологічного моніторингу, а отримані дані є важливими для пояснення статистичних показників здоров'я, що визначають якість життя біоти та людини на досліджуваних територіях. Іншим етапом є радіаційне картографування, про які говорив ще В. Вернадський [1].

Рівні наземної радіації розподіляються нерівномірно по поверхні Землі і залежать від складу й концентрації радіоактивних ізотопів природних рядів U, Th та Np у земній корі. З іншого боку, вміст та співвідношення цих ізотопів та їх хімічних елементів є важливими для радіаційної ідентифікації/паспортизації території.

В даній роботі подано результати радіоекологічного моніторингу, що проводився по руслах гірських рік та заповідних територіях Закарпаття. Розглядаються регламенти та процедура встановлення радіаційних показників досліджуваних територій: схема

пробовідборів, вибір ізотопів-міток для їх характеристики та особливості низькофонової гамма-спектрометричних досліджень. Приводяться перші результати радіаційного картографування територій та їх паспортизації.

Радіоекологія: сучасні можливості методу

Радіонуклідний аналіз вирішує фундаментальні проблеми поширеності хімічних елементів на прикладі зразків порід, ґрунту та донних відкладень водойм, які відображають характер і динаміку створення земної кори, а також вивчення ролі наземної радіації для життя людини [1]. Враховуючи, що ядерно-фізичні методи реєстрації спонтанного чи стимульованого випромінювання зразків довкілля мають унікальну чутливість (до 10^{-6} г/г), є універсальними щодо маси і розмірів зразків, це створює особливі можливості для їх подальшого розвитку. Новим є можливість поєднання трьох аналітичних методик – низькофонової гамма-спектрометрії та гамма- і нейтроноактиваційного аналізу, що розширює число та достовірність встановлення вмісту ідентифікованих важких металів (радіонуклідів). Важливим також є системне застосування методів багатовимірного статистичного аналізу для встановлення ступеню рівноваги, кореляційних співвідношень радіонуклідів уранового й торієвого рядів у зразках екологічних об'єктів.

Характеристики "радіаційної погоди", термін якої було встановлено в [2] можуть бути встановлені через процедуру радіологічного моніторингу. Отримані при цьому дані є важливими для радіаційної ідентифікації довкілля значних територій через співвідношення базових компонент уран/торієвих рядів та, наприклад, ^{40}K . Методологія нового підходу про "радіаційну погоду" базується на представленні про рівновагу (чи квазірівновагу) нуклідів природних рядів U, Th, Np, які визначають структуру активності природного фону та зразків довкілля. Відхилення ж від такої рівноваги визначаються по наборах ізотопів-міток і свідчать про наявність факторів природного, чи штучного походження, які

мають бути встановлені [3]. Вибір ізотопів-міток є важливою, але ще не вирішеною проблемою радіоекологічного моніторингу довкілля. Задача полягає у достатності вибірки ізотопів базових і маркерних елементів у екологічних зразках (скальні породи, ґрунти, донні відкладення, рослинність) для діагностики стану довкілля. Такі ізотопи як ^{214}Bi та ^{214}Pb можуть бути використані для визначення вмісту радіоактивних серій U (^{238}U), чи еквівалентного Th (^{232}Th). Для цих цілей також можна використати ізотопи-мітки ^{212}Pb , ^{212}Bi та ^{228}Ac , а також ^{40}K як маркери природних або геохімічних характеристик регіону. Так, для встановлення наявності рівноваги для ізотопів U/Th серії можна використовувати дані про рівність активностей $^{214}\text{Bi}/^{214}\text{Pb}$, $^{212}\text{Pb}/^{212}\text{Bi}$ ізотопів. Інтенсивність техногенних факторів може бути проаналізована шляхом дослідження вмісту ^{137}Cs , або досліджуючи активність активності різних ізотопів урану як $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ для характеристики наявності ядерних об'єктів, або АЕС, чи $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$, що вказують на відпрацьовані радіоізотопні матеріали.

Важливо встановити ступінь кореляційних залежностей та характер кластеризації точок пробовідбору або вмісту характеристичних радіонуклідів в зразках довкілля, використовуючи базу даних, отриману в результаті інструментальних досліджень. Це дозволяє виявити закономірностей прояву геохімічних, просторових, сезонних та техногенних факторів, характерних для даного регіону, що впливають на статистичні закономірності розподілу ізотопів-міток у зразках довкілля.

Методики пробовідбору ґрунтів та намулів рік гірських районів Закарпаття

Для встановлення ролі сезонних факторів у формуванні ізотопного складу довкілля, проби мають відбиратися з періодом, що забезпечує можливість оцінки ступеня забрудненості донних відкладень у характерні фази їх гідрологічного режиму. Для вивчення впливу геохімічних та техногенних факторів на екосистему гірських районів Карпат, вибрана наступна

схема пробовідбору для досліджуваної ріки: першу точку слід обирати у верхів'ї гірської річки, де вплив людини на екосистему найменший; інші точки слід вибирати нижче по течії річки, де антропогенне навантаження зростає, за рахунок збільшення густини населення, кількості неочищених стічних вод, що відводяться в річку, зростання кількості неконтрольованих сміттєзвалищ вздовж берегів та зменшення лісистості. Точки пробовідбору визначалися за допомогою GPS-навігації, а відстань між ділянками пробо відбору становила 10–20 км, з урахуванням рекомендацій [4].

Схематичне представлення розташування точок пробовідбору (1Т–5Т) із початком у верхів'ї гірської річки показано на рис.1.

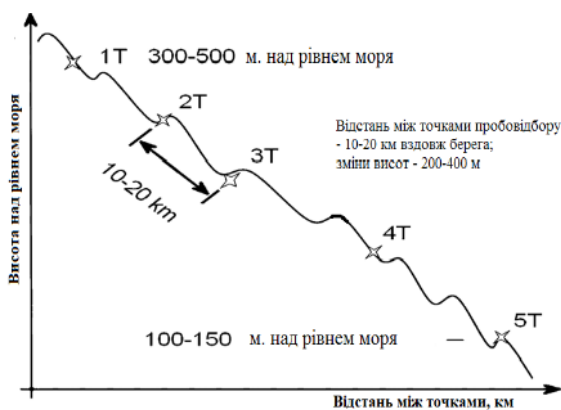


Рис. 1. Схема гірського рельєфу та положення точок пробовідбору намулів (1Т – 5Т) вздовж русла гірських рік

Пробовідбір зразків мулової грязі річок вагою понад 1500 – 2000 г здійснювався у фіксованих точках ручним методом з глибини 2 – 15 см з використанням драг. Проби упаковувались, транспортувались і зберігались, згідно стандартів [4] в поліетиленових пакетах, що містили пакувальний ярлик із зазначенням дати відбору, номера проби та інформацію про місце відбору проб. Після того, підготовлені проби намулу масою 1–1,5 кг насипались у посудину Марінеллі, для проведення їх радіоспектроскопічного аналізу.

Проби ґрунту відбирались за «правилом конверту» [5]. Проби ґрунтів відбирались з глибини: 0-20 см – гумусовий ґрунтовий горизонт; 20-50 см – верхній перехідний горизонт; > 50 см – нижній

перехідний горизонт, підготовка їх до аналізу, транспортування і зберігання здійснювали у відповідності з [5, 6]. Відбір проб проводився, з урахуванням вертикальної структури ґрунтів, неоднорідності покриву ґрунту, рельєфу і клімату місцевості, а також з урахуванням особливостей забруднюючих речовин або організмів. Проби відбиралися за профілем з ґрунтових горизонтів або шарів, з таким розрахунком, щоб у кожному випадку, проба була частиною ґрунту, типовою для генетичних горизонтів або шарів даного типу ґрунту.

Як і в попередньому випадку, відібрані проби слід було пронумерувати і зареєструвати в журналі, вказавши: номер і місце взяття проби, рельєф місцевості, тип ґрунту, цільове призначення території, вид забруднення, дату відбору [6].

Місце пробовідбору ґрунтів обиралось достатньо віддалено від висотних об'єктів (будівель, дерев). Важливим є, також, віддаленість точок пробовідбору від доріг і місць акумулювання або змиву радіоактивного забруднення на поверхні ґрунту.

Методика низькофонових досліджень для оцінки показників радіаційної погоди досліджуваних територій

У разі, коли можна говорити про вікову рівновагу між членами природних рядів, можна оцінити відношення по числу атомів, через відомі значення їх питомих активностей. Проте прямі методи у даному випадку не можна використати, оскільки, невідомими є початкові кількості ^{232}Th , ^{238}U . Тому для таких задач намагаються використати наявність рівноваги або всередині радіоактивних рядів, або між цими рядами.

Так, для радіоактивного ряду ^{232}Th , слід сподіватися на рівновагу для нуклідів ^{212}Pb – ^{208}Tl , а також, для ланцюгів перетворень ^{228}Ac – ^{212}Pb (проміжний ^{228}Th з $T_{1/2}=1,91$ років). У випадку природних рядів ^{238}U може йти мова про те, що ГАН ^{214}Pb – ^{214}Bi знаходяться у рівновазі. Складно встановлюється наявність рівноваги для ланцюжків ^{226}Ra – ^{214}Pb , що пояснюється вкладом з активністю 186 кеВ від лінії ^{235}U ,

як найбільш ймовірної, а також видалення високорухливого радону ^{222}Rn ($T_{1/2}=3,82$ дні), продукту розпаду материнського ^{226}Ra ($T_{1/2}=1600$ років).

Перспективним є метод встановлення кларкових співвідношень хімічних елементів, через значення активностей радіонуклідів ^{232}Th , ^{238}U рядів, а також ^{40}K , у разі наявності кореляції між їх значеннями досліджуваних зразків [7]. Так, для оцінки кларкового вмісту у зразках уран-торієвих компонент, необхідним є встановлення відношення їх активностей, визначених у низькофононих експериментах, $\frac{A^{(Th)}}{A^{(U)}}$.

Наступним кроком, є встановлення кількостей цих радіонуклідів по числу атомів, з використанням формули:

$$\frac{N_{Th}}{N_U} \cong \frac{T_{1/2}^{(Th)}}{T_{1/2}^{(U)}} * \frac{A^{(Th)}}{A^{(U)}} \quad (1)$$

тут $\frac{T_{1/2}^{(Th)}}{T_{1/2}^{(U)}}$ – відношення періодів

напіврозпадів ізоотопів ^{232}Th та ^{238}U , яке дорівнює 3,14. Зауважимо, що вміст ізоотопу ^{232}Th у хімічному елементі торію становить 100%, а ізоотопу ^{238}U у урані складає 99,27%. Тому, відношення кількостей хімічних

елементів торію та урану $\frac{N^{(Th)}}{N^{(U)}}$ у досліджуваних зразках з високою точністю визначається рівнянням (1).

Такі ж співвідношення для активностей ^{232}Th та ^{40}K у досліджуваних

зразках $\frac{A^{(Th)}}{A^{(40K)}}$ дають можливість встановлення кількостей для цих радіонуклідів по числу атомів, використовуючи формулу:

$$\frac{N_{Th}}{N_{40K}} \cong \frac{T_{1/2}^{(Th)}}{T_{1/2}^{(40K)}} * \frac{A^{(Th)}}{A^{(40K)}} \quad (2)$$

як і в попередньому випадку відношення $\frac{T_{1/2}^{(Th)}}{T_{1/2}^{(40K)}}$ для періодів напіврозпадів ізоотопів ^{232}Th та ^{40}K є константою і дорівнює 11,66. Вміст ізоотопу ^{40}K у хімічному елементі калію є значно менший, ніж у попередніх ізоотопах і становить 0,017%. В цьому разі, для встановлення відношення кількостей

хімічних елементів торію та калію, $\frac{N^{(Th)}}{N^{(K)}}$, у досліджуваних зразках слід брати поправку на вміст ізоотопу ^{40}K у чистому К, тоді

$$\frac{N^{(Th)}}{N^{(K)}} = \frac{N_{Th}}{N_{40K}} * 5882 \quad (3)$$

Зауважимо, що як правило в літературі приведено кларки через масовий вміст хімічних елементів у земній корі. Перехід же до відношень кількостей хімічних елементів по числу атомів потребує введення їх корекції (Див. [8]).

Результати та їх обговорення.

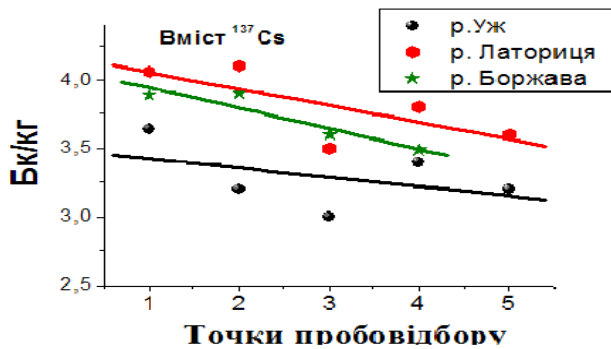
Радіоекологічний моніторинг гірських рік

Для радіоекологічного моніторингу гірських рік було здійснено 15 експедицій по басейнах трьох річок. Усього було підготовлено та досліджено, питомий вміст ГАН, 220 зразків намулів. Вперше отримано усереднені показники (стандарт) питомого вмісту ГАН природного та техногенного походження для басейнів рік Боржава, Латориця, Уж. Дослідження дозволяють запропонувати наступну оцінку кларкових відношень хімічних елементів по числу атомів для басейну р. Боржава як 1:7:9400 ат.%, р. Латориця – 1:4.5:7960 ат.% та р. Уж – 1:6.3:8300 ат.%. Результати показують геохімічні особливості басейну р. Боржава по вмісту калієвої компоненти (зменшення) у порівнянні із такими ж для рік Латориця та Уж, а також зменшення кларку торієвої, або ж збільшення уранової складової для намулів басейну р. Латориця. Це може бути обумовленим як відносною близькістю басейнів р. Латориці та р. Уж, так і їх меншою ізольованістю, ніж басейну р. Боржава. Наявність таких закономірностей говорить про перспективність використання радіаційних вимірювань для оцінки геохімічних показників досліджуваних територій. Результати, приведені на Рис. 2., демонструють просторові тенденції поширення ГАН вздовж русел гірських рік:

Рис. 2а ілюструє тенденції до зменшення концентрації техногенного ^{137}Cs в донних відкладеннях всіх досліджуваних рік намулах при переході від високогірних до низинних ділянок їх русел. Тобто, джерелом техногенного ^{137}Cs є високогірні

райони Карпат внаслідок взаємодії гір із повітряними потоками, що його переносили, проте статистична близькість точок пробовідбору для низинних ділянок є більшою, що може свідчити про нагромадження техногенного ГАН у низинних ділянках внаслідок його вимивання. Рис. 2б на прикладі р. Боржава

свідчить про порушення відношення уран/торієвої складової намулів із висотою русел, більшою акумуляцією уранової компоненти у низині, де течія ріки невисока. Він показує збільшення відношення кларкових уран/торієвих компонент – r , при переході від високогірних до низинних ділянок русла р. Боржава.



а)



б)

Рис. 2. а) – вміст ^{137}Cs в намулах для різних точок пробо відбору у 3-х досліджуваних річках Закарпаття; б) – збагачення уранової компоненти намулів вздовж русла р. Боржава, тут N – номер точки пробо відбору, r – відношення питомих активностей ГАН уран/торієвих компонент намулів.

Тут, $r = A_{\text{Bi}214} / A_{\text{Pb}212}$, де $A_{\text{Bi}214}$, $A_{\text{Pb}212}$ питомі активності, відповідно, ізотопів - міток уран / торієвих вкладів.

Зауважимо, що такі ж тенденції справедливі для рік Латориця та Уж [9]. Це пояснюється більшою мобільністю хімічних елементів уранового ряду та їх здатність до вимивання.

Радіоекологічні стандарти радіаційної погоди досліджуваних заповідних територій Закарпаття

Закономірності поширення і розподілу радіонуклідів, що визначають показники радіаційної погоди досліджувався на моделі ґрунтових профілів чотирьох природоохоронних заповідних територій: національно-природний парк (НПП) «Зачарований край», НПП «Ужанський», водно-болотне угіддя (ВБУ) «Чорне Багно» та Іхтіологічний заказник «Ріка». Проби ґрунту, як зразки заповідних територій, відбиралися на поверхні, на глибині 20 см та на глибині понад 50 см, згідно ДСТУ [5, 6], вздовж гірських хребтів, хребет-долин.

Як і в попередньому випадку, будемо вважати, що ізотопи U і Th рядів, а також ^{40}K

та техногенний ^{137}Cs , можуть служити маркерами досліджуваних природних територій. Для визначення активності ^{238}U використовували гамма-лінії ^{214}Bi (609,3 кеВ та 1120,3 кеВ) і ^{214}Pb (295,2 кеВ та 351,9 кеВ). Для ^{232}Th відповідно, – ^{212}Pb (238,6 кеВ), ^{212}Bi (727,3 кеВ) і ^{228}Ac (338,3 кеВ та 911,2 кеВ).

Враховуючи те, що пробовідбори проводилися в горах на різній висоті, різних глибинах та з різним типом ґрунтів, експериментальні методики мали доповнюватися статистичними. Зручно ввести наступні позначення: i – кількість точок вибірки на досліджуваних ділянках, n – глибина ($n=1,3$, що відповідає поверхневому, середньому та глибинному ґрунту) та A – сорт ізотопу-мітки в ґрунтовому профілі. Предметом дослідження були питомі активності ізотопу A , $c_{i,n}(A)$ (Бк/кг) для точки вибірки в координатах (i, n), а потім $c_A(n)$ – c_A , усереднені по всіх i -зразках, взятих по глибині n , тоді:

$$c_A(n) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N c_{i,n}(A), \quad (4)$$

де c_A , усереднена активність по всіх зразках:

$$c_A = \frac{1}{3} \sum_{n=1}^3 c_A(n) \quad (5)$$

тут n номер ґрунтового профіля, із якого доставлявся контрольний зразок, $n = 1, 3$, $c_{i,n}(A)$ - питомі активності для i-вої точки пробовідбору, n-го ґрунтового горизонту.

В Табл. 1. представлено стандарти вмісту ГАН для НПП «Зачарований край», які відображають характер змін їх вмісту в залежності від номера ґрунтового горизонту. Аналіз даних Табл. 1 показує, що для ^{40}K як природної мітки стандарт його вмісту, по гумусному профілю території НПП «Зачарований край», складає – 124,3 (Бк/кг). Для техногенного ^{137}Cs маркера техногенної активності – 10,86 (Бк/кг). Крім того, в межах території даного природно-заповідного об'єкту, з глибиною пробовідбору – переважає торієва складова. Так, для ^{212}Pb – 24,1 (Бк/кг), для ^{214}Bi – 18,6 (Бк/кг).

Як і в попередньому випадку, при дослідженні намулів гірських рік, має зміст дослідити кореляційні залежності в ґрунтах, питомого вмісту уран-торієвих та калій-торієвих компонент.

Таблиця 1. Результати усереднених показників ГАН (стандарти) ґрунту гумусового профілю території НПП «Зачарований край»

Ґрунтовий профіль	Питома активність ^{40}K (Бк/кг)	Питома активність ^{137}Cs (Бк/кг)	Питома активність ^{214}Bi (Бк/кг)	Питома активність ^{212}Pb (Бк/кг)
0-20	136,4	20,8	21,4	23,9
20-50	121,9	6,1	18,4	23,6
> 50	114,5	5,7	16	24,7
Дисперсія	8,1	6,6	1,86	0,42
Стандарт	124,3	10,86	18,6	24,1

В разі наявності кореляції між їх значеннями у досліджуваних зразках існує можливість для встановлення кларкових співвідношень хімічних елементів, через значення питомих активностей радіонуклідів ^{232}Th , ^{238}U рядів, а також ^{40}K .

Такі результати, по даних дослідження території НПП «Зачарований край», приведено на Рис. 3. Тут а,б,в – ґрунтові профілі для поверхні, глибина 20 та ≥ 50 см.

Із Рис. 3. випливає, що при переході з верхнього перехідного шару (0 см) до нижнього (≥ 50 см) статистичні кореляції для відношення U-Th зростають. Це зумовлено інертністю дифузії хімічних елементів у ґрунтах під дією гідродинамічних факторів середовища. Більше того, глибинні горизонти мають кращу кореляцію між вказаними компонентами ніж поверхневі.

Використавши формули (1)–(3), можна провести [9] оцінку кларків відношень кількостей хімічних елементів по числу атомів для НПП «Зачарований край»:

$$\text{U:Th:K} = 1:4.5:12500 \text{ ат. \%} \quad (6).$$

ВГУ «Чорне Багно». Аналіз даних Табл. 1. показує, що для маркера природного ^{40}K стандарт вмісту по гумусному профілю території ВГУ «Чорне Багно» складає 129,8 (Бк/кг).

Так для ^{212}Pb – 26,6 (Бк/кг), для ^{214}Bi становить 15,9 (Бк/кг). Застосовуючи статистичний аналіз (Рис. 4), бачимо, що ізотопи природних рядів і техногенного ^{137}Cs , чітко групуються у різні кластери, причому вплив антропогенних факторів на них низький.

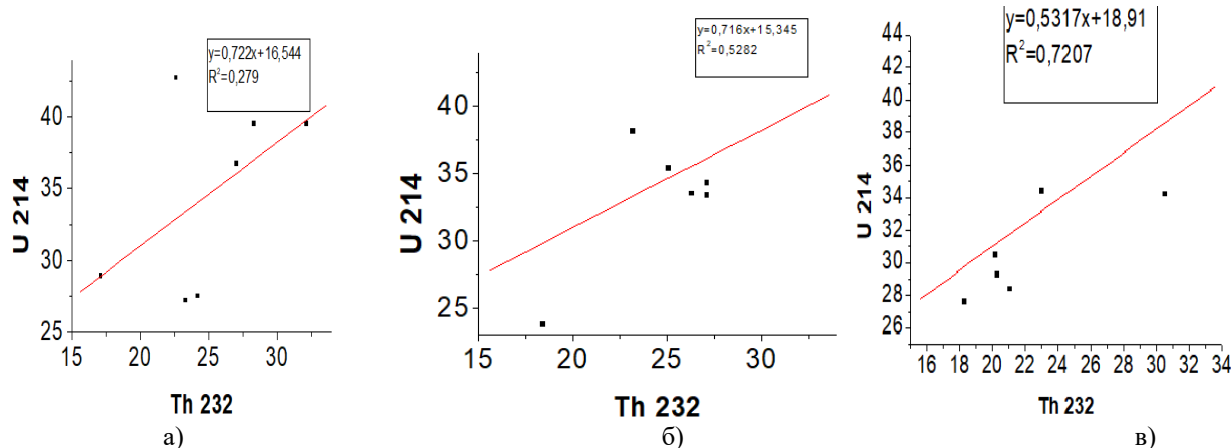


Рис. 3. Відношення U-T для заповідних територій – «Зачарований Край» – проби відбирались з глибини: а-(0 см); б-(20 см); в-(≥ 50 см).

Таблиця 2. Результати усереднених показників ГАН (стандарти) ґрунту гумусового профілю території ВГУ «Чорне Багно»

Ґрунтовий профіль	Питома активність ⁴⁰ K (Бк/кг)	Питома активність ¹³⁷ Cs (Бк/кг)	Питома активність ²¹⁴ Bi (Бк/кг)	Питома активність ²¹² Pb (Бк/кг)
0-20	121,9	10,6	14,7	27,9
20-50	139,5	7,4	17,9	25,4
> 50	128	3,4	15,2	26,5
Дисперсія	6,46	2,49	1,31	0,87
Стандарт	129,8	7,13	15,9	26,6

Для техногенного ¹³⁷Cs – 7,13(Бк/кг). Крім того, в межах території даного природно-заповідного об'єкту з глибиною пробовідбору переважає торієва складова.

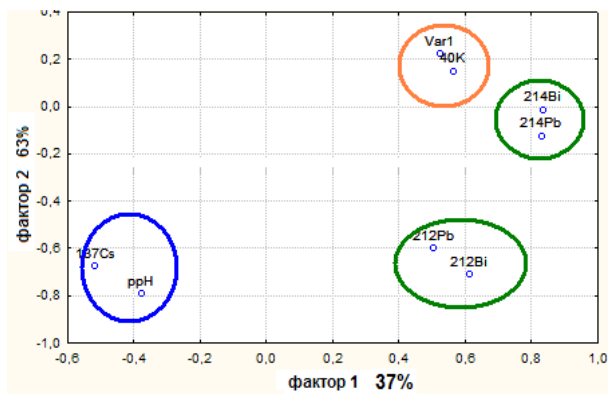


Рис. 4. Статистичні закономірності ВГУ «Чорне Багно»

Кларковий вміст відношення U/Th/K для ВГУ «Чорне Багно» становить:

$$U:Th:K = 1:3,7:9600 \text{ ат. \%} \quad (7)$$

Іхтіологічний заказник «Ріка».

Позиціонування вказаної заповідної території, представлено на Рис. 5, результати дослідження вмістів ГАН по горизонтах ґрунтів, приведено в Табл. 3.

Аналіз даних Табл. 3. показує, що для маркера природного ⁴⁰K, стандарт вмісту по

гумусному профілю території Іхтіологічного заказника «Ріка», складає – 244,3 (Бк/кг). Для техногенного ¹³⁷Cs – 9,1 (Бк/кг). В межах території даного природно-заповідного об'єкту, із збільшенням глибини пробовідбору, переважає торієва складова. Так для ²¹²Pb – 24,1 (Бк/кг), для ²¹⁴Bi – 15,9 (Бк/кг), відповідно.



Рис. 5. Ділянки відбору проб ґрунтів (●) Іхтіологічний заказник «Ріка»

Таблиця 3. Результати усереднених показників ГАН (стандарти) ґрунту гумусового профілю території Іхтіологічного заказника «Ріка»

Ґрунтовий профіль	Питома активність ⁴⁰ K (Бк/кг)	Питома активність ¹³⁷ Cs (Бк/кг)	Питома активність ²¹⁴ Bi (Бк/кг)	Питома активність ²¹² Pb (Бк/кг)
0-20	207,6	17,5	19,2	24,5
20-50	260,9	5,8	21,6	24,6
> 50	264,4	4	24,8	23,3
Дисперсія	24,4	5,6	1,95	0,55
Стандарт	244,3	9,1	21,8	24,1

Кларковий вміст відношення U/Th/K для Іхтіологічного заказника «Ріка» становить:

$$U:Th:K = 1:3,2:8700 \text{ ат. \%} \quad (8)$$

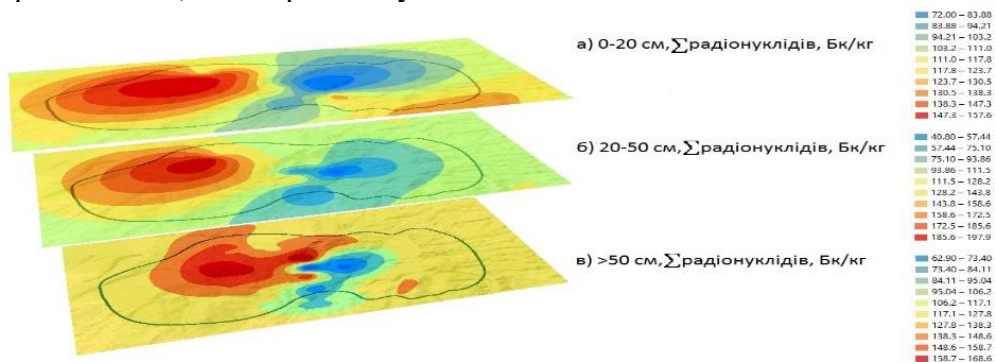


Рис. 6. Приклад радіаційного картографування ділянки НП «Зачарований край» по вмісту ГАН природних рядів.

Аналіз даних Рис. 6. показує, що розподіл ГАН в ґрунтових профілях ділянки пробовідбору ЗТ «Зачарований край» є нерівномірним і спостерігається зміщення акумуляції ГАН, при переході від нижнього перехідного профілю (горизонт > 50 см), до гумусового профілю (горизонт 0-20 см) на північний захід.

Дані картографування вмісту ізотопів U/Th (^{214}Bi , ^{214}Pb , ^{212}Bi), дають можливість [10] робити оцінки поширення ^{222}Ra та ^{220}Ra у зразках ґрунтів, досліджуваних територій.

Висновки

У результаті проведених досліджень встановлено просторові та сезонні закономірності поширення ГАН природного та техногенного походження у намулах гірських рік, а також поширення ГАН по ґрунтових горизонтах заповідних територій Закарпаття.

Результати досліджень дозволили отримати бази даних стандартів вмісту ГАН природного і техногенного походження для низки заповідних територій Закарпаття, що важливо для подальшого радіаційного картографування територій. Встановлено також природне збагачення кларкових

компонент урану на фоні компоненти торію, вздовж русел гірських рік та внаслідок міграції ГАН по глибині ґрунтів заповідних територій. Показано, що відношення цих ізотопів може бути використано як для встановлення параметрів «радіаційної погоди», так і для «радіаційної ідентифікації довкілля». Такі дані дозволили встановити, що джерелом поширення техногенних ГАН вздовж русел гірських рік є високогірні ділянки Карпат. Вперше проведена оцінка геохімічних компонент ізольованих районів заповідних територій Закарпаття по даних радіоізотопних досліджень.

Запропоновано методику оцінки поширення радону/торону на основі даних радіаційного картографування гірської території Карпат.

Отримані дані, по радіологічній ідентифікації довкілля, можуть скласти основу радіаційного картографування довкілля, яка має важливе значення для встановлення якості території проживання населення. Показано, що радіаційне картографування є достатньою умовою для оцінки поширення радіоактивного газу радону/торону та контролю екологічного стану території.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Вернадский В.И. О радиоактивных химических элементах в земной коре. *Практическая медицина*. 1915. № 10–11. С. 143–195.
2. Maslyuk V., Kovacs T. The mapping of environmental radioactivity and new perspectives for ecology studies V. Terrestrial radioisotopes in environment. *International Conference on Environmental Protection*. Doi 10.18428/TREICER-2016, P.58.
3. Svatiuk N. I., Symochko D. M. Radioecology of Transcarpathian mountain Rivers : Time and Spatial Correlations. *Nuclear Physics and Accelerators in Biology and Medicine*. Fifth International Summer School edited by A. Dubnichkova, S. Dubnichka, C. Granja, C. Leroy, I. Stetc / American Institute of Physics Conference Proceedings; 1/5/2010, Vol. 1204. Issue 1, 2010. P. 263-265.
4. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность: ГОСТ 17.1.5.01-80 [Введ. 01.01.81]. М. : Госкомитет СССР по стандартам, 1981. 6 с.
5. Якість ґрунту. Відбір проб: ДСТУ 4287:2004. [Чинний від 01.07.2005.]. К., Держспоживстандарт України, 2005. 10 с.
6. Якість ґрунту. Відбір проб: ДСТУ ISO 10381-1 – 10381-4:2004. [Чинний від 01.04.2006 та 01.09.2007]. К.: Держспоживстандарт України, 2006. 5 с.
7. Вальтер А.А., Дикий М.П., Довбня А.М. та ін. Мінералогія урану та радіоактивна нерівноважність руд родовищ альбітитової формації Українського щита. *Записки Укр. мінералог. тов-ва*. 2008. 5. С. 44–54.
8. Алексеенко В.А., Алексеенко А.В. Химические элементы в геохимических

системах. Кларки почв серитебных ландшафтов. Ростов-на-Дону : Из-во Южного федерального университета, 2013. 382 с.

9. Maslyuk V., Svatyuk N., Stets M., Frontasyeva M., Parlag O. (2012). Statistical regularities in the distribution of radionuclides in sediments of

Transcarpathia mountain rivers. *Journal of Environmental Radioactivity*. Doi:10.1016/j.jenvrad.2012.04.016.

10. Thenatural radioactivity of the Carpathian national parks and radon evaluation / Maslyuk V., Symkanich O., Svatyuk N., Parlag O., Sukharev S. *Nukleonika*. 2016. 61(3). P. 351 – 356.

Стаття надійшла до редакції 04.11.2018 р.

Н.И. Сватюк¹, В.Т. Маслюк¹, О.И. Симканич²

¹Институт электронной физики НАН Украины, ул. Университетская, 21, 88017, Ужгород, Украина.

e-mail: natashasim777@gmail.com

²Ужгородский национальный университет, ул. Волошина, 54, 88000, Ужгород, Украина

РАДИОЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ, ПОНЯТИЯ: «РАДИАЦИОННАЯ ПОГОДА» И «РАДИАЦИОННАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ СРЕДЫ»

Рассмотрены понятия и параметры "радиационной погоды" и "радиационной идентификации окружающей среды" для исследуемых территорий национально естественных парков (НЭП) «Ужанский», «Зачарованный край», водно-болотное угодье (ВБУ) «Черное Багно», Ихтиологический заказник «Рика», и 3-х рек Закарпатья: Уж, Латорица, Боржава. Полученная база стандартов содержания гамма-активных нуклидов ГАН естественного и техногенного происхождения с применением методики низкофоновой гамма-спектрометрии для ряда заповедных территорий Закарпатья. Установлено кларк содержание U/Th компоненты в образцах донных отложений и почв Закарпатья. Показана возможность оценки пространственного распространения радиоактивных изотопов радона/торона на основе данных радиационного картографирования горных территорий Карпат.

Ключевые слова: радиоэкология, или горных рек, почвы заповедников, стандарты содержания, аккумуляция, уран/ториевые кларки.

N.I. Svatyuk¹, V.T. Maslyuk¹, O.I. Symkanich²

¹Institute of Electronic Physics, NAS of Ukraine, st. University, 21, 88017, Uzhgorod, Ukraine

e-mail: natashasim777@gmail.com

²Uzhgorod National University, st. Voloshina, 54, 88000, Uzhgorod, Ukraine

RADIOLOGICAL MONITORING, CONCEPT: "RADIATION WEATHER" AND "RADIATION IDENTIFICATION OF THE ENVIRONMENT"

Background: The new concepts and parameters of the "radiation weather" and "radiation identification of the environment" for the investigated territories of the national natural parks "Uzhansky", "Enchanted land", wetlands (Black Sea), "Black Bugo", Ichthyological the ticker "Rika", and 3 rivers of Transcarpathia: Uzh, Latoritsa, Borzhava are presented. The database both the natural and technogenic gamma-active nuclides (GAN) content in the soils and sediments from selected protected areas of Transcarpathia had been obtained by using the low-background gamma spectrometry. It can estimate the clark U/Th/K ratio in samples of bottom sediments and Transcarpathian soils as the important parameters of local "radiation

weather." The possibility of estimating the spatial radon/thoron radionuclide spread based on the radiation mapping of mountain territories of the Carpathians are discussed.

Methods: The studies were carried out by using high-resolution low-background gamma-spectrometry based on a cooling Ge detector and some requirements as background conditions, the mass of the studied samples and exposure time for identification of the investigated GAN. The processing of the results was carried out using correlation and statistical factor analysis for investigation the degree of proximity of sample points of different rivers and ground horizons and for the radiation mapping of the studied territories of the Carpathians.

Results: The results of the studies allowed obtaining a database of standards for the content of natural and technogenic GAN for some protected areas of Transcarpathia, which is essential as parameters of radiation weather and for radiation mapping. The natural enrichment of the clark components of uranium against the element of thorium, along with the riverbed and the same behavior on the depth of the soils of the protected areas was also established. It is shown that the ratio of these isotopes can be used both for setting parameters of radiation weather and for radiation identification of the environment. Such results allowed one to conclude the source of man-made GANs is the high-altitude areas of the Carpathians. For the first time an estimation of geochemical components of isolated areas of protected territories of Transcarpathia on the data of radioisotopic researches.

Conclusions: The obtained data on the radiological identification of the environment can form the basis of radiation mapping of the environment. These results are significant for establishing the radiation weather quality parameters for the living biota and in particular, humanity. It has been shown that these results are sufficient to evaluate the content of radon/thoron/potassium and their ratio, which is vital for determining the geochemical state of the territory.

Keywords: radioecology, radiation weather, mountain river, protected areas, radionuclides standards, uranium/thorium/potassium clarks.

PACS NUMBER: 34.80.DP, 34.80.GS

REFERENCES

1. Vernadsky V.I. About radioactive chemical elements in the earth's crust. Practical medicine. 1915. No. 10-11. Pp. 143-195.
2. Maslyuk V., Kovacs T. The mapping of environmental radioactivity and new perspectives for ecology studies V. Terrestrial radioisotopes in environment. *International Conference on Environmental Protection*. Doi 10.18428/TREICEP-2016, P.58.
3. Svatiuk N. I., Symochko D. M. Radioecology of Transcarpathian mountain Rivers : Time and Spatial Correlations. *Nuclear Physics and Accelerators in Biology and Medicine*. Fifth International Summer School edited by A. Dubnichkova, S. Dubnichka, C. Granja, C. Leroy, I. Stetc / American Institute of Physics Conference Proceedings; 1/5/2010, Vol. 1204. Issue 1, 2010. P. 263-265.
4. Okhrana prirody. Gidrosfera. Obshhie trebovaniia k otboru prob donnykh otlozhenij vodnykh ob'ektov dlia analiza na zagraznionnost : GOST 17.1.5.01-80 [Введ. 01.01.81]. М., 1981. 6 s.
5. Yakist gruntu. Vidbir prob: DSTU 4287:2004. K., 2005. 10 s.
6. Yakist gruntu. Vidbir prob: DSTU ISO 10381-1 – 10381-4:2004. K., 2006. 5 s.
7. Valter A.A., Dikij M.P., Dovbnia A.M. ta in. Minerologia uranu ta radioaktyvna nerivnovazhnist rud rodovysh albitivoji formatsii Ukrainskoho shyta. *Zapysky Ukr. Minerolog. Tov-va*. 2008. 5. S. 44–54.
8. Alekseenko V.A., Alekseenko A.V. Khimicheskie elementy v geokhimicheskikh sistemakh. Klarki pochv seribetnykh landshaftov. Rostov-na-Donu, 2013. 382 s.
9. Maslyuk V., Svatiuk N., Stets M., Frontasyeva M., Parlag O. (2012). Statistical regularities in the distribution of radionuclides in sediments of Transcarpathia mountain rivers. *Journal of Environmental Radioactivity*. Doi:10.1016/j.jenvrad.2012.04.016.
10. The natural radioactivity of the Carpathian national parks and radon evaluation / Maslyuk V., Symkanich O., Svatiuk N., Parlag O., Sukharev S. *Nukleonika*. 2016. 61(3). P. 351 – 356.

УДК: 539.162+53.088 + 519.245

PACS: 06.20.Jr, 23.90.+w

DOI: 10.24144/2415-8038.2018.44.109-118

О.М. Поп¹, К.С. Шарохін², В.Т. Маслюк¹, А.А. Саєнко²

¹Інститут електронної фізики НАН України, 88017, м. Ужгород, вул. Університетська, 21,
e-mail: oksana_pop@i.ua

²ДВНЗ «Ужгородський національний університет», вул. Волошина, 54, 88000, Ужгород

ГАРМОНІЗАЦІЯ БАЗОВИХ ЯДЕРНИХ-ФІЗИЧНИХ КОНСТАНТ В МЕТОДІ ЯДЕРНОГО ДАТУВАННЯ: СТАНДАРТНІ МНОЖИНИ НУКЛІДІВ

Представлено схему гармонізації ядерно-фізичних констант нуклідів природних рядів ^{232}Th , ^{235}U , ^{238}U використовуючи запропонований метод стандартних множин нуклідів та методику статистичного моделювання. Показано, що наявні бази даних таких констант можуть приводити до нефізичних, зокрема, від'ємних значень активностей генетично-пов'язаних нуклідів природних рядів. виправлення значень активностей можливе лише гармонізацією масивів ядерних констант, у межах, що забезпечують виправлення значень активностей нуклідів, періоди напіврозпаду яких змінюються від долей секунди до 10^{12} років. Тому особливістю запропонованого підходу є використання при розрахунках «довгої арифметики» та методу Монте-Карло, а також тернарної діаграми для представлення 3D даних як 2D масивів. Можливості розрахункової методики ілюструються на прикладі нуклідів природного ряду ^{232}Th , для яких аналізуються можливі джерела похибок їх ядерних констант.

Ключові слова: метод стандартних множин нуклідів, ядерні константи, нефізичні рішення, довга арифметика, гармонізація, розрахунковий код, WEB-дизайн.

Вступ

Дослідження особливостей перетворень атомних ядер, які відбуваються природним чином як спонтанні, чи стимульованих ззовні, становлять основу сучасної ядерної фізики. Ядерні перетворення як α -розпад, внаслідок випромінювання атомним ядром α -частинки; β -розпад – відповідно, електрона і антинейтрино, позитрона і нейтрино, чи поглинання ядром атомного електрона з випусканням нейтрино; γ -розпад –, відповідно, γ -квантів, або ж розпад атомного ядра на два осколки порівнянної маси спричиняють явище радіоактивності. Важливою характеристикою радіоактивності, є швидкість / ймовірність радіоактивного розпаду, яку характеризують за допомогою 3-х взаємопов'язаних величин – постійної розпаду λ , середнього часу життя τ і періоду напіврозпаду $T_{1/2}$. Встановлення числових

значень цих ядерних констант має дуже важливе значення для розуміння фундаментальних проблем стійкості атомних ядер, а також для ряду прикладних застосувань: від ядерної енергетики, геології, мінералогії до геохронології, що встановлює абсолютний та відносний вік гірських порід, чи мінералів, а також Землі. Зрештою, точні визначення віку радіоізоотопів залежать від точних визначень констант розпаду або періоду напіврозпаду відповідних материнських радіоізоотопів. Проте, навіть невеликі зміни та невизначеності у значеннях періоду напіврозпаду призводять до великих коливань та невизначеностей у розрахунках віку для гірських порід [1-6].

Значення ядерних констант встановлюють експериментальним шляхом і хоч діапазон їх значень $T_{1/2}$ для кожного ізотопу надзвичайно широкий, – від мільярдів років до малих часток секунди,

вони фіксуються у різних базах ядерно-фізичних констант із певною точністю. Аналіз літературних даних показує, що значення цих констант можуть відрізнятися, що впливає, зокрема, на достовірність ядерного датування [7, 8]. Це обумовлено різними причинами, в тому числі і тим, що радіоактивний розпад це статистичний процес. Кожне радіоактивне ядро може розпастися в будь-який момент лише з певною ймовірністю, а закономірності розпаду атомних ядер спостерігаються тільки в середньому, і для великих масивів ядер.

При вирішенні задач ядерного датування фіксується активність, наприклад, дочірнього ізотопу природних рядів U та Th, який утворюється через ланцюжок радіоактивних розпадів від 3 до 7 нуклідів, для кожного із яких встановлені свої ядерні константи. Це пояснює високі вимоги до точності їх встановлення, оскільки помилка хоч для одного нукліда може привести до нефізичних значень активностей для проміжкового, чи кінцевого ізотопу цього ланцюжка.

В даній роботі запропоновано метод гармонізації значень ядерних констант, зокрема, тих, що виражаються через період напіврозпаду $T_{1/2}$, використовуючи метод стандартних множин нуклідів (СМН) для задач ядерного датування [9]. Особливістю запропонованого підходу є використання комп'ютерних можливостей «довгої арифметики» [10], лише яка і може бути застосована для такого роду задач, коли дослідження проводяться у часовому інтервалі $[0, 10^{12}]$ років. Причому, найбільш цікавим для гармонізації ядерних констант є інтервал, що знаходиться в інтервалі $[0, 1-2]$ років. Структура роботи включає огляд методів встановлення періодів напіврозпадів для довго- та короткоживучих ізотопів, основи методу СМН та особливостей розрахункових програм для їх гармонізації.

Методи встановлення ядерних констант

Період напіврозпаду $T_{1/2}$ – це час, за який розпадається половина атомів в зразку. Це поняття вводиться для опису швидкості, з якою розпадається

радіонуклід і приймається незмінність цієї константи для кожного радіонукліду. Інші ядерні константи є похідними від цього параметра: так постійна розпаду λ середній час життя дорівнює:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0.693}{\lambda}; \quad \tau = \frac{1}{\lambda}$$

Основне припущення в теорії радіоактивного розпаду полягає у тому, що у будь-який момент часу t число розпадів в одиницю часу $-dN/dt$, або їх активність пропорційно числу наявних радіоактивних ядер $N(t)$, тобто:

$$\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N(t), \quad \text{або} \quad N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1)$$

тут N_0 – початкова кількість у момент часу $t = 0$.

Діапазон значень, наприклад, $T_{1/2}$ надзвичайно широкий – від мільярдів років до малих часток секунди, тому і методи їх встановлення сильно відрізняються між собою.

Довгоживучі ізотопи. Для знаходження $T_{1/2}$ довгоживучого нукліда необхідний радіоактивний ізотоп масою m , вільний від сторонніх домішок або з відомою кількістю домішок. В цьому разі число їх атомів N визначається з умови

$$N = N_A \cdot m / \mu,$$

де μ – атомна маса відповідного хімічного елементу, N_A – число Авогадро.

В цьому разі справедливо:

$$\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N(t) = \lambda \cdot N_0 \cdot e^{-\lambda t} = -N \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \quad (2)$$

і завданням є встановлення експериментальним чином активності dN/dt , яка вважається незмінною за час спостереження. Для даного методу важливим є встановлення значення масою m та відсутність інших радіоактивних речовин, що можуть спотворювати dN/dt .

Ультра короткоживучі ізотопи. При вимірах над малих періодів напіврозпаду – до 10^{-11} с. використовують метод співпадінь. Так, для таких ізотопів важливим є встановлення каналів їх розпаду α - чи β -активності, що дозволяє не лише ідентифікувати дочірній ізотоп, але й енергії їх γ -квантів, які він випромінює при переході в основний стан. Суть методу полягає у фіксації акту розпаду нукліда

лише при співпадінні, наприклад, процесів коли одночасно реєструється як γ -квант, що випромінює материнський ізотоп та γ -квант іншої енергії, що випромінює дочірній нуклід. Знаходячи залежність зафіксованих співпадінь із часом вдається з достатньою точністю визначити його $T_{1/2}$.

Короткоживучі ізотопи: якщо ж величина $T_{1/2}$ для радіонуклідів у кілька хвилин, годин або днів, то зручно використовувати метод спостереження зміни інтенсивності ядерного випромінювання з часом. Відраховується число імпульсів N_0 за деякий проміжок часу Δt (наприклад, за одну хвилину). Через проміжок часу t_1 проводиться знову відлік імпульсів N_1 . Через проміжок часу t_2 отримуємо нове число N_2 і т.д. Фактично в цьому експерименті здійснюються відносні вимірювання активності ізотопу в різні моменти часу. В результаті виходить набір чисел N_0, N_1, \dots, N_n , який і використовується для визначення періоду напіврозпаду $T_{1/2}$ радіонукліда. Отримані експериментальні значення після врахування фону наносяться на графік, де по осі абсцис відкладається час, що минув від початку вимірювань, а по осі ординат логарифм числа $N - N_\phi$. Вимірювання $T_{1/2}$ в кілька місяців або років зручно проводити за допомогою диференціальної іонізаційної камери. Експериментально визначають $\Delta I, I_0$ і t . Визначається також λ_2 , тоді

$$T_{1/2} = \ln 2 / \lambda_2 = I_0 \cdot t \cdot \ln(2) / \Delta I,$$

де I_0 – іонізаційний струм в початковий момент часу, ΔI – різниця струму. Вимірювані величини можуть бути визначені із задовільною точністю, а отже, з достатньою точністю може бути обчислене і значення $T_{1/2}$.

Метод стандартних множин нуклідів для задач ядерного датування

У методі стандартних множин нуклідів (СМН) [9] розглядаються впорядковані множини нуклідів природних рядів розпаду $^{232}\text{Th}, ^{235,238}\text{U}$ та проводиться чисельний розрахунок їх кількості ядер / активностей. Для отримання числових даних здійснюється моделювання радіоактивних перетворень та їх лінеаризація. Це приводить до множини

лінійних ланцюгів, які можна описати системою лінійних диференціальних рівнянь Бейтмана.

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = -\lambda_1 N_1(t),$$

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = \lambda_1 N_1(t) - \lambda_2 N_2(t),$$

...

$$\frac{dN_n(t)}{dt} = \lambda_{n-1} N_{n-1}(t) - \lambda_n N_n(t). \quad (3)$$

Результатом розв'язків (3) є наступний аналітичний вираз:

$$N_n(t) = N_0 (c_1 e^{-\lambda_1 t} + c_2 e^{-\lambda_2 t} + \dots + c_n e^{-\lambda_n t}), \quad (4)$$

N_0 – початкова кількість ядер материнського нукліда N_1 в момент часу $t = 0$, а коефіцієнти C_i мають наступну структуру:

$$C_1 = \frac{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_{n-1}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1) \dots (\lambda_n - \lambda_1)},$$

$$C_2 = \frac{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_{n-1}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2) \dots (\lambda_n - \lambda_2)},$$

...

$$C_n = \frac{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_{n-1}}{(\lambda_1 - \lambda_n)(\lambda_2 - \lambda_n) \dots (\lambda_{n-1} - \lambda_n)} \quad (5)$$

Оскільки, досліджуваний нуклід може брати участь у різних лінійних ланцюгах радіоактивних перетворень із різними номерами розгалужень s , тому загальна кількість ядер $N_n^{th}(t)$ однойменного нукліда буде – сумою кількості ядер $N_n^{th}(t)$ у кожному ланцюгу:

$$N_n^{th}(t) = \frac{N_0}{\lambda_n} \cdot \sum_{s=0}^p \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=i+1 \\ j=i+2}}^n \dots \sum_{\substack{j=i+1 \\ j=i+2}}^{s=p} \prod_{\langle i,j \rangle} b_{i,j}^s \lambda_i C_i e^{-\lambda_i t} \quad (6)$$

тут: N_0 – початкове значення активності материнського ядра, C_i – коефіцієнти, що залежать від сталих розпаду λ_i :

$$C_i = \prod_{\substack{j=1, \\ i \neq j}}^n \frac{\lambda_j}{\lambda_j - \lambda_i},$$

p – число брэнчінгів радіоактивного ряду. Коефіцієнти $b_{i,j}^s \leq 1$ враховують брэнчінги радіоактивних рядів, при їх відсутності, $s = 0, j = i-1, b_{i-1,i}^0 = 1$, при $s \neq 0$ добуток

$$\prod_{\langle i,j \rangle} b_{i,j}^s \text{ буде містити члени } \dots b_{k,k+2}^s, b_{k,k+1}^s,$$

де $b_{k,k+2}^s + b_{k,k+1}^s = 1, k < i-3$, що дають вклади

в кількість ядер із різних лінійних ланцюгів, t – час. З виразу (6) слідує, що його розв'язок залежить від всієї сукупності значень констант розпаду λ_i , які суттєво (в 10^{15} разів) відрізняються по величині. Це пояснює, чому результати числового моделювання активностей деяких нуклідів природних рядів демонструють наявність нефізичних (від'ємних) розв'язків, наприклад, в околі початку відліку часу. В подальшому, обмежимося розглядом радіонуклідів природного ряду ^{232}Th , рис. 1, постійні розпаду яких приведені в таблиці 1.

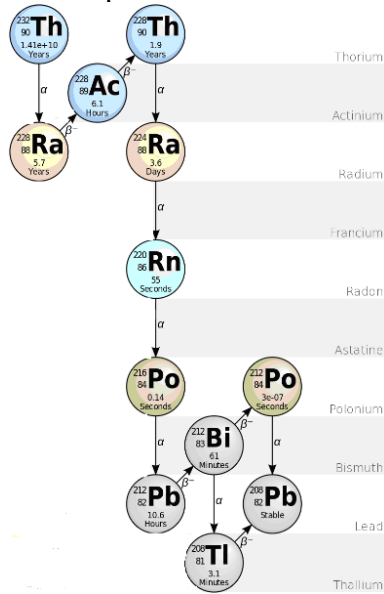


Рис. 1. Схема розпаду природного ряду ^{232}Th [18, 19], де years – роки; days – дні; hours – години; minutes – хвилини; seconds – секунди.

В цьому разі вираз, що відповідає за часову залежність активності, наприклад, ^{212}Po , див. формули (5) та (6) можна записати у вигляді:

$$\begin{aligned}
 F = & \exp(-\lambda_1 t) + \lambda_4 / (\lambda_2 - \lambda_4) \cdot \exp(-\lambda_2 t) \\
 & + \lambda_2 / \lambda_3 \cdot \lambda_4 / \lambda_3 \cdot \lambda_5 / (\lambda_5 - \lambda_3) \cdot \lambda_8 / (\lambda_8 - \lambda_3) \cdot \lambda_9 / (\lambda_9 - \lambda_3) \cdot \exp(-\lambda_3 t) \\
 & + \lambda_2 / (\lambda_4 - \lambda_2) \cdot \exp(-\lambda_4 t) \\
 & + \lambda_2 / \lambda_5 \cdot \lambda_3 / (\lambda_3 - \lambda_5) \cdot \lambda_4 / \lambda_5 \cdot \lambda_8 / (\lambda_5 - \lambda_8) \cdot \exp(-\lambda_5 t) \\
 & + \lambda_2 / \lambda_6 \cdot \lambda_3 / \lambda_6 \cdot \lambda_4 / \lambda_6 \cdot \lambda_5 / \lambda_6 \cdot \lambda_8 / \lambda_6 \cdot (-\lambda_9 / \lambda_6) \cdot \exp(-\lambda_6 t) \\
 & + \lambda_2 / \lambda_7 \cdot \lambda_3 / \lambda_7 \cdot \lambda_4 / \lambda_7 \cdot \lambda_5 / \lambda_7 \cdot \lambda_6 / \lambda_7 \cdot \lambda_8 / \lambda_7 \cdot \lambda_9 / \lambda_7 \cdot \exp(-\lambda_7 t) \\
 & + \lambda_2 / \lambda_8 \cdot \lambda_3 / (\lambda_3 - \lambda_8) \cdot \lambda_4 / \lambda_8 \cdot \lambda_5 / (\lambda_8 - \lambda_5) \cdot \lambda_9 / (\lambda_9 - \lambda_8) \cdot \exp(-\lambda_8 t) \\
 & + \lambda_2 / \lambda_9 \cdot \lambda_3 / (\lambda_3 - \lambda_9) \cdot \lambda_4 / \lambda_9 \cdot \lambda_5 / \lambda_9 \cdot \lambda_8 / (\lambda_8 - \lambda_9) \cdot \exp(-\lambda_9 t) + \\
 & (-\lambda_2 / \lambda_{10}) \cdot \lambda_3 / \lambda_{10} \cdot \lambda_4 / \lambda_{10} \cdot \lambda_5 / \lambda_{10} \cdot \lambda_6 / \lambda_{10} \cdot \lambda_7 / \lambda_{10} \cdot \lambda_8 / \lambda_{10} \cdot \lambda_9 / \lambda_{10} \cdot \exp(-\lambda_{10} t),
 \end{aligned}$$

тут $F = A / \lambda_7$, в.о., A – активність ^{212}Po , $\lambda_n t$; t – час, роки.

Таблиця 1. Постійні розпаду нуклідів природного ряду ^{232}Th

	ГАН	λ (роки)
1	^{232}Th	$4,92 \cdot 10^{-11}$
2	^{228}Ra	$1,21 \cdot 10^{-1}$
3	^{228}Ac	$9,87 \cdot 10^2$
4	^{228}Th	0,363
5	^{224}Ra	69,3
6	^{220}Rn	$3,93 \cdot 10^5$
7	^{216}Po	$1,51 \cdot 10^8$
8	^{212}Pb	$5,73 \cdot 10^2$
9	^{212}Bi	$5,98 \cdot 10^3$
10	^{212}Po	$7,29 \cdot 10^7$
11	^{208}Tl	$1,19 \cdot 10^5$

Після нескладних перетворень, враховуючи значення констант $\lambda_1 - \lambda_{10}$, табл.1 можна записати у вигляді:

$$F = \exp(-\lambda_1 t) - 1.497 \cdot \exp(-\lambda_2 t) + 0.497 \cdot \exp(-\lambda_4 t) \quad (7)$$

На рис. 2 приведено результати розрахунку часової залежності активності ^{212}Po .

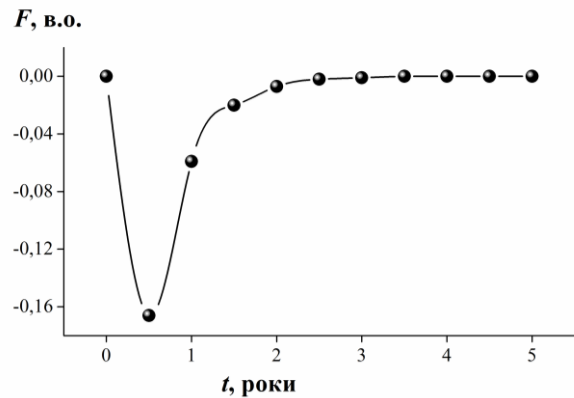


Рис. 2. Часова залежність активності ^{212}Po .

Довга математика

Як вказано вище, складності розрахунків обумовлено тим, що ядерно-фізичні константи, такі як періоди напіврозпаду – $T_{1/2}$ ізотопів природних рядів, суттєво відрізняються, що потребує розробки нових методик розрахунків. Останні були реалізовані в рамках арифметики довільної точності («довга математика»), що дозволяє проводити розрахунки із числами практично довільної розмірності.

В обчислювальній техніці операції над числами, розрядність яких перевищує довжину машинного слова даної обчислювальної машини, називаються довгою арифметикою. По суті арифметика з великими числами являє собою набір алгоритмів виконання базових операцій (додавання, множення, зведення в степінь...) над числами, реалізованими не апаратно, а програмно, використовуючи більш базові апаратні засоби роботи з числами менших порядків. Окремий випадок – арифметика довільної точності (англ. Arbitrary – precision arithmetic) – відноситься до арифметики, в якій довжина чисел обмежена тільки об'ємом доступної пам'яті.

Організація роботи з «довгими числами» багато в чому залежить від того, як ці числа подаються у комп'ютері. "Довге" число можна записати, наприклад, за допомогою масиву десяткових цифр, кількість елементів у такому масиві дорівнює кількості значущих цифр у "довгому" числі. Але якщо слід реалізовувати арифметичні операції над цим числом, то розмір масиву повинен бути достатнім, щоб розмістити в ньому і результат, наприклад, множення.

Перед початком розробки програми потрібно було визначитись із мовою програмування, потрібною бібліотекою для проведення розрахунків із підвищеною точністю. Всі початкові і вихідні числа відносяться до дійсного типу. Стандартний 32-бітний тип даних для чисел з плаваючою комою дозволяє зберігати числа в діапазоні $3,4e-38 < |x| < 3,4e38$ з точністю 7-8 цифр (тип float в мові C++, single в мові Pascal). Існують типи даних із подвоєною точністю, які займають 8-12 байт, точність яких складає 18-20 цифр (long double в мові C++, extended в мові Pascal). Однак, цієї точності не достатньо для забезпечення необхідної точності розрахунків характеристик радіоактивного розпаду. Деякі константи мають настільки різні порядки, що для виконання над ними точних арифметичних дій потрібно тип даних, точність якого складає як мінімум 34 цифри. Це завдання з розділу алгоритмічних задач «довга арифметика».

З цією метою був створений власний клас (тип даних) на мові C++, який дозволяв зберігати дійсні числа із довільною точністю і проводити над ними операції додавання, віднімання, а також множення. Кожне число представлялось масивом символів, арифметичні операції реалізовувались у стовпчик. Однак, після проведеного тестування були виявлені помилки при арифметичних операціях, що свідчило про недосконалість алгоритму реалізації цього класу. Налагодження такого серйозного класу могло зайняти забагато часу, до того ж не факт, що після завершення цього процесу всі помилки були б виправлені і всі виняткові ситуації була б передбачені в алгоритмі. Тому було прийнято рішення знайти бібліотеку, що містить клас чисел із підвищеною точністю.

Вибором став клас десяткових дійсних значкових чисел із довільною точністю BigDecimal бібліотеки java.math, створеної на мові програмування Java. BigDecimal складається з цілочисельної мантиси довільної точності і 32-бітового цілого числа (діапазон значень – 2,147,483,648...2,147,483,647), що відповідає за масштаб (експонента). Якщо це число додатне або нуль, то воно означає кількість цифр справа від десяткової точки, якщо від'ємне, то кількість цифр зліва. Тобто значення, представлене класом BigDecimal виглядає наступним чином: мантиса $\times 10^{\text{масштаб}}$.

Клас BigDecimal дає можливість здійснювати арифметичні операції, маніпуляції з масштабом, округлення, порівняння, хешування і перетворення форматів. Метод toString() дозволяє отримати число в звичному вигляді (конвертування у рядковий тип даних). Є можливість вибирати один з восьми режимів округлення, а також встановлювати точність при кожній арифметичній операції. Ці параметри не завжди є обов'язковими, однак при діленні їх краще завжди вказувати, тому що може виникнути помилка внаслідок неможливості представлення точного результату. Це може трапитись, наприклад, коли поділити число 1 на 3. Алгоритм ділення в BigDecimal побудовано таким

чином, що він буде розраховувати всі цифри після коми, а в даному випадку їх безліч (0,333...), тому і виникає помилка. Якщо ж, наприклад, задати точність 5 і режим округлення HALF_UP для цієї операції, то результатом буде число 0,33333.

Оскільки у рівняннях радіоактивного розпаду окрім арифметичних операцій ще присутня функція експоненти, то виникла потреба у її реалізації саме для класу BigDecimal. У стандартних бібліотеках Java дану функцію не було реалізовано. Тому було знайдено і удосконалено алгоритм знаходження експоненти, що не відноситься до стандартних бібліотек. Він складається із формули знаходження експоненти за допомогою ряду Тейлора з деякими модифікаціями.

Веб-додаток для представлення модифікованих ядерних констант

Для більш детального дослідження та усунення цих ефектів та гармонізації різних масивів ядерно-фізичних констант, був розроблений алгоритм та запропонована програма Nuclear Dating, що дозволяє виконувати розрахунки ланцюгів радіоактивного розпаду з підвищеною точністю (більше 100 десяткових розрядів). Інший етап таких розрахунків – встановлення допустимої області значень ядерно-фізичних констант, яка виключає отримання нефізичних рішень виразів (1). Візуалізація результатів роботи здійснюється шляхом представлення 3D масивів через 2D платформи. В результаті отриманні перші результати гармонізації ядерно-фізичних констант.

Було створене також програмне забезпечення у вигляді веб-додатку за сучасними веб-стандартами для зручної взаємодії з програмою з будь-якого пристрою, що має доступ до мережі Інтернет та засоби вводу даних. Програма надає функціональні можливості для поставлених задач з візуалізацією. Розробка виконана в середовищі Visual Studio Code 1.29 мовою програмування ECMAScript. Використовувались сторонні бібліотеки з відкритим вихідним кодом JS: D3 (для побудовування тернарного графіку), Math (для оптимізації математичних розрахунків виразу), Big.js (для підвищення точності розрахунків), JQuery (для оптимізації коду програми), FileSaver (дозволяє виконувати збереження файлів на локальному пристрої – як залежність для TableExport), XLSX (дозволяє будувати таблиці в форматі xls – як залежність для TableExport), TableExport (дозволяє експорт даних з таблиць html у вигляді файлів xlsx, csv та txt). Програмна логіка спроектована за патерном «Модуль». Для дизайну використовувались лише каскадні таблиці стилів CSS3. Зборка відбувалася за допомогою пакувальника WebPack, що дозволило оптимізувати кінцевий розмір програми.

Сама програма розміщена в домені GitHub — найбільшого веб-сервісу для хостингу ІТ проєктів і їх спільної розробки — і доступна в будь-який момент за адресою <https://konstantin-sharohin.github.io/>.

При початковому завантаженні програми інтерфейс користувача виглядає наступним чином (рис. 3).

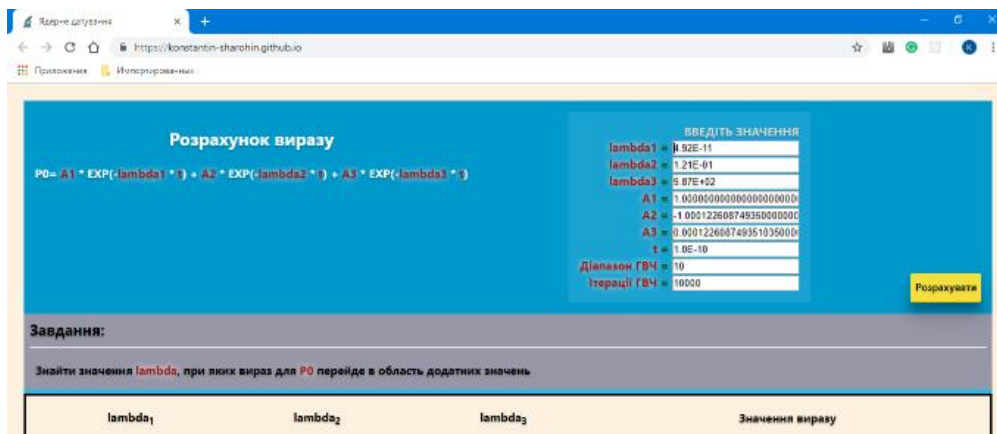


Рис. 3. Інтерфейс користувача програми Nuclear Dating.

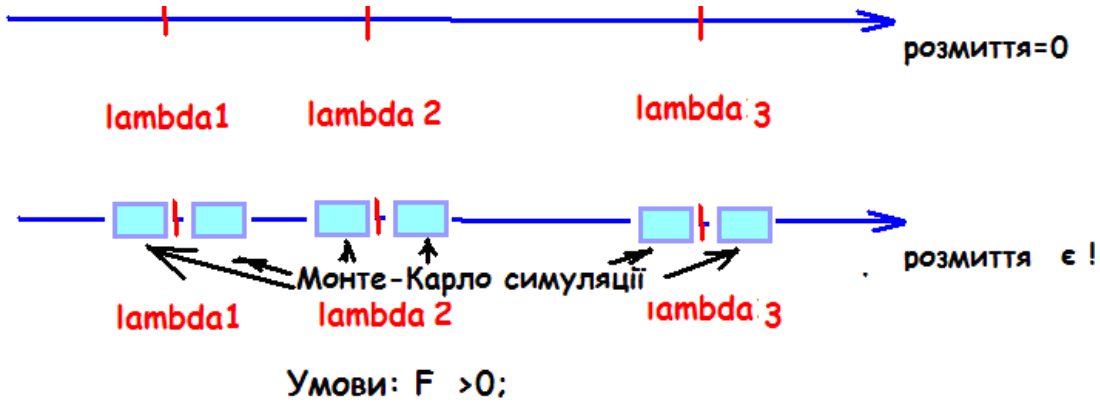


Рис. 4. Ілюстрація алгоритму розрахунків.

В цій версії програми вираз попередньо закодований, однак в полях справа можна ввести довільні значення для його складових (за замовчуванням дані вже введені).

Алгоритм розрахунків ілюструється на рис. 4. В околі ядерних констант $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ вводиться розмиття в межах заданої похибки. Інший етап – використання методу статистичних випробувань, або методу Монте-Карло для цього діапазону і фіксуються значення при яких активності досліджуваних нуклідів будуть мати додатне значення.

Після натиснення кнопки «Розрахувати» під сірим блоком із

завданням буде згенеровано тернарний графік, на якому у вигляді точок зображений розподіл значень «лямбда» згідно умовам (рис. 5).

Висновки

Таким чином, показана можливість гармонізації ядерних констант для генетично пов'язаних нуклідів природних рядів урану-торію. Встановлено, що розв'язок системи диференціальних рівнянь Бейтмена залежить від сукупності значень констант розпаду λ_i , які суттєво відрізняються по величині. Обґрунтовано використання комп'ютерних можливостей «довгої арифметики» для гармонізації ядерно-фізичних констант.

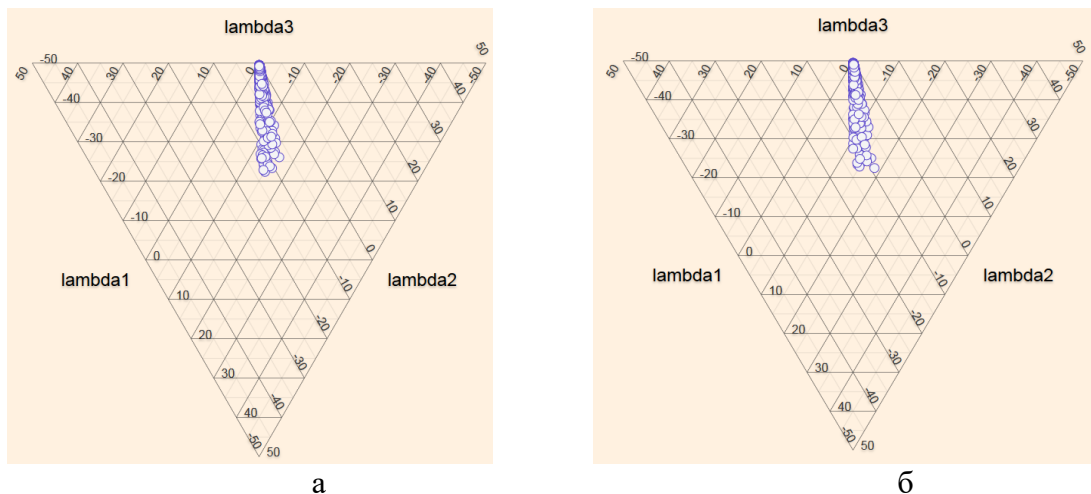


Рис. 5. Тернарний графік, на якому приведені результати розрахунку кількості ядер нуклідів, де а) – $T_{1/2}^{232\text{Th}} = 1,41 \cdot 10^{10}$ років; б) – $T_{1/2}^{232\text{Th}} = 14 \cdot 10^9$ років.

Приведено результати розрахунку часової залежності активності ^{212}Po . Створене також програмне забезпечення у вигляді веб-додатку за сучасними веб-стандартами з можливістю візуалізації

результатів роботи через представлення 3D масивів. Отриманні перші результати гармонізації ядерно-фізичних констант.

Автори вдячні **Стецю М.В.** за ідею розрахунків.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Collé R., Fitzgerald R.P., Laureano–Perez L. A new determination of the ^{209}Po half-life // *J. Phys. G: Nucl. Part. Phys.* – 2014. – 41. – 105103 (12pp) (doi:10.1088/0954-3899/41/10/105103).
2. Begemann F., Ludwig K.R., Lugmair G.W., Min K., Nyquist L.E., Patchett P.J., Renne P.R., Shih C.-Y., Villa I.M., Walker R.J. Call for an improved set of decay constants for geochronological use // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2001. – Vol. 65, No. 1. – pp. 111–121.
3. Mattinson James M. Analysis of the relative decay constants of ^{235}U and ^{238}U by multi-step CA-TIMS measurements of closed-system natural zircon samples // *Chemical Geology.* – 2010. – V. 275. – pp. 186–198 (doi:10.1016/j.chemgeo.2010.05.007).
4. Parsons-Davis Tashi, Wimpenny Josh, Keller C. Brenhin, Thomas Keenan, Samperton Kyle M., Renne Paul R., Mundil Roland, Moody Ken, Knight Kim, Kristo Michael J., Williams Ross New measurement of the ^{238}U decay constant with inductively coupled plasma mass spectrometry // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* – 2018. – V. 318. – pp. 711–721 (<https://doi.org/10.1007/s10967-018-6148-y>).
5. Varga Zsolt, Nicholl Adrian, Mayer Klaus Determination of the ^{229}Th half-life // *Physical Review C.* – 2014. – 89. – 064310 (DOI: 10.1103/PhysRevC.89.064310).
6. Snelling Andrew A. Determination of the Radioisotope Decay Constants and Half-lives: Potassium-40 (^{40}K) // *Answers Research Journal.* – 2016. – 9. – pp. 171–196.
7. NuDat 2 ver. 2.7. On-line data base of National Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory.
8. Гусев Н.С., Дмитриев П.П. Радиоактивные цепочки: справочник. – М., Атомиздат, 1978. – 88 с.
9. Pop O., Maslyuk V. Applications of the uranium's set of isotopes for nuclear dating: the Monte-Carlo method // *Radiochimica Acta.* – 2018 (<https://doi.org/10.1515/ract-2018-3001>).
10. https://uk.wikipedia.org/wiki/Довга_арифметика.

Стаття надійшла до редакції 17.11.2018.

О.М. Поп¹, К.С. Шарохин², В.Т. Маслюк¹, А.А. Саенко²

¹Інститут електронної фізики НАН України

²ГВУЗ «Ужгородський національний університет»

ГАРМОНИЗАЦІЯ БАЗОВИХ ЯДЕРНО-ФІЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ В МЕТОДЕ ЯДЕРНОГО ДАТИРОВАНИЯ: СТАНДАРТНЫЕ МНОЖЕСТВА НУКЛИДОВ

Представлена схема гармонизации ядерно-физических констант нуклидов природных рядов ^{232}Th , ^{235}U , ^{238}U используя предложенный метод стандартных множеств нуклидов и методику статистического моделирования. Показано, что существующие базы данных таких констант могут приводить к нефизическим, в частности, отрицательных значений активностей генетически-связанных нуклидов природных рядов. Исправление значений активностей возможно лишь гармонизацией массивов ядерных констант, в пределах, обеспечивающих исправление значений активностей нуклидов, периоды полураспада которых изменяются от долей секунды до 10^{12} лет. Поэтому особенностью предложенного подхода является использование при расчетах «длинной

арифметики» и метода Монте-Карло, а также тернарной диаграммы для представления 3D данных как 2D массивов. Возможности расчетной методики иллюстрируются на примере нуклидов природного ряда ^{232}Th , для которых анализируются возможные источники погрешностей их ядерных констант.

Ключевые слова: метод стандартных множеств нуклидов, ядерные константы, нефизические решения, длинная арифметика, гармонизация, расчетный код WEB-дизайн.

O.M. Pop¹, K.S. Sharokhin², V.T. Maslyuk¹, A.A. Saenko²

¹Institute of Electron Physics, Nat. Acad. Sci. of Ukraine

²Uzhhorod National University

HARMONIZATION OF BASIC NUCLEAR-PHYSICAL CONSTANTS IN THE NUCLEAR DATING METHOD: STANDARD SETS OF NUCLIDE

Background. The important characteristic of radioactive decay is the half-life period. For various radioactive isotopes the half-life period can lie in very wide ranges - from nanoseconds to millions years. It is shown that the existing databases of such constants can lead to non-physical, in particular, negative values of the activities of genetically related nuclides of natural series.

Methods: The scheme of harmonization of the nuclear-physical constants of nuclides of natural series ^{232}Th , ^{235}U , and ^{238}U is presented, using the method of standard sets of nuclides and the method of statistical modeling. A feature of the approach is the use at calculations of "long arithmetics» and the Monte-Carlo method, in a time interval $[0, 10^{12}]$ years. The most interesting for harmonization of nuclear constants is the interval $[0, 1-2]$ years.

Results: It is shown that the solution of the system of differential equations of Bateman depends on all set of values of the decay constants λ_i , which significantly (in 10^{15} times) differ in magnitude. It explains why the results of numerical modelling of the activities of some nuclides of natural series show the presence of non-physical (negative) solutions, for example, in the vicinity of the start time of the time. Possibilities of the calculation technique are illustrated on an example of nuclides of the natural series ^{232}Th . The first results of harmonization of nuclear-physical constants are obtained.

Conclusions: The created software in the form of the web application with modern web standards. The program gives functionality for tasks in view by representation 3D files

Keywords: a method of standard sets of nuclide, nuclear constants, non-physical solutions, long arithmetics, harmonization, calculation code WEB-design.

REFERENCES

1. Collé R., Fitzgerald R.P., Laureano-Perez L. (2014) "A new determination of the ^{209}Po half-life", J. Phys. G: Nucl. Part. Phys., 41, 105103 (12pp) (doi:10.1088/0954-3899/41/10/105103).
2. Begemann F., Ludwig K.R., Lugmair G.W., Min K., Nyquist L.E., Patchett P.J., Renne P.R., Shih C.-Y., Villa I.M., Walker R.J. (2001) "Call for an improved set of decay constants for geochronological use", Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 65, No. 1, pp. 111–121.
3. Mattinson James M. (2010) "Analysis of the relative decay constants of ^{235}U and ^{238}U by multi-step CA-TIMS measurements of closed-system natural zircon samples", Chemical Geology, V. 275, pp. 186–198 (doi:10.1016/j.chemgeo.2010.05.007).
4. Parsons-Davis Tashi, Wimpenny Josh, Keller C. Brenhin, Thomas Keenan, Samperton Kyle M., Renne Paul R.,

- Mundil Roland, Moody Ken, Knight Kim, Kristo Michael J., Williams Ross (2018) “New measurement of the ^{238}U decay constant with inductively coupled plasma mass spectrometry”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, V. 318, pp. 711–721 (<https://doi.org/10.1007/s10967-018-6148-y>).
5. Varga Zsolt, Nicholl Adrian, Mayer Klaus (2014) “Determination of the ^{229}Th half-life”, *Physical Review C*, 89, 064310 (DOI: 10.1103/PhysRevC.89.064310).
 6. Snelling Andrew A. (2016) “Determination of the Radioisotope Decay Constants and Half-lives: Potassium-40 (^{40}K)”, *Answers Research Journal*, 9, pp. 171-196.
 7. NuDat 2 ver. 2.7. On-line data base of National Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory.
 8. Gusev N.S., Dmitriev P.P. (1978), *Radioactive Chains: A Handbook [Radyoaktyvnye tsepochky. M.: Atomyzdat]*, Moscow: Atomizdat, 88 p.
 9. Pop O., Maslyuk V. (2018) “Applications of the uranium’s set of isotopes for nuclear dating: the Monte-Carlo method”, *Radiochimica Acta*. (<https://doi.org/10.1515/ract-2018-3001>).
 10. https://uk.wikipedia.org/wiki/Long_arithmetic.

© Ужгородський національний університет

УДК: 539.184/186

PACS: 34.80.Dp

DOI 10.24144/2415-8038.2018.44.119-125

В.О. Боровик

Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, 88000, Ужгород, Україна
e-mail: vladimir.borovik@uzhnu.edu.ua

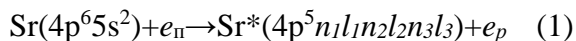
АВТОІОНІЗАЦІЯ АТОМА СТРОНЦІЮ ПРИ ЗБУДЖЕННІ 4p⁶ ОБОЛОНКИ

Експериментально, шляхом визначення сумарної інтенсивності ліній в електронних спектрах, що утворюються при розпаді атомних автоіонізаційних станів 4p⁵n₁l₁n₂l₂n₃l₃, одержано переріз авто-іонізації атома стронцію в діапазоні енергій зіткнень від порогу збудження 4p⁶ оболонки при 20.98 еВ до 600 еВ. Поведінка перерізу характеризується наявністю резонансної структури у припороговій області енергій 21-30 еВ і широкого максимуму поблизу 100 еВ. Максимальне значення перерізу складає 1.6·10⁻¹⁶ см² при 24.8 еВ. Проведено аналіз процесів збудження та розпаду автоіонізаційних станів, які визначають величину і енергетичну залежність одержаного перерізу автоіонізації.

Ключові слова: електрон, атом стронцію, оболонка, стан, конфігурація, автоіонізація, поперечний переріз.

Вступ

Електронне збудження 4p⁶ оболонки і наступний нерадіаційний розпад утворених автоіонізаційних станів (т. зв. процес «збудження-автоіонізація») для атома стронцію може бути представлений наступними реакціями



де $e_{\text{п}}$, e_p , $e_{\text{еж}}$ визначають відповідно первинний, розсіяний та ежектований електрони.

Автоіонізація (2) є непрямим іонізаційним процесом, який суттєво збільшує повний переріз іонізації атома при енергіях вище порогу збудження відповідної електронної оболонки. Для атома стронцію внесок автоіонізації (2) в повний переріз іонізації електронним ударом становить більш ніж 16% [1]. Дослідження цього автоіонізаційного внеску (або перерізу автоіонізації) в плані його абсолютного значення, енергетичної залежності, ролі в його формуванні різних електронних конфігурацій неможливі традиційними методами дослідження іонізації, що

засновані на вимірах повного іонного струму. Це пов'язано з тим, що іонізаційна і автоіонізаційна компоненти іонного струму експериментально не розрізняються. Між тим, як було показано в дослідженнях автоіонізації атомів лужних металів [2, 3], виміри електронних автоіонізаційних спектрів в широкому діапазоні енергій зіткнень і визначення їх повної інтенсивності дозволяє отримати з прийнятною точністю не тільки абсолютне значення перерізу автоіонізації, але і його енергетичну поведінку. Останнім часом ця методика була успішно використана для дослідження перерізу автоіонізації атома барію в енергетичній області від порогу збудження 5p⁶ оболонки до 600 еВ [4].

З метою пошуку закономірностей і відмінностей перебігу автоіонізаційних процесів у лужноземельних атомах, в даній роботі досліджено переріз автоіонізації атома стронцію при збудженні електронним ударом його зовнішньої 4p⁶ оболонки.

Експериментальна установка і методичні аспекти вимірів

Дослідження проведені на комплексі експериментальної апаратури для дослідження високотемпературних парів

атомів лужноземельних металів [5, 6] (див. рис. 1). До його складу входили електронний спектрометр та системи вакуумної відкачки СВВ, електроживлення СЖ і детектування корисного сигналу АСД. Електронний спектрометр

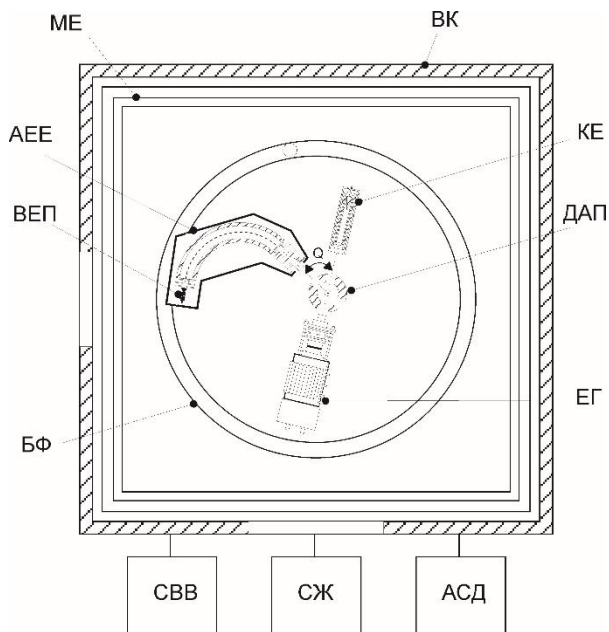


Рис. 1. Блок-схема комплексу експериментальної апаратури для дослідження електронних спектрів атомів металів: ВК - вакуумна камера; СВВ – система вакуумної відкачки; СЖ – система живлення; АСД – автоматизована система детектування корисного сигналу ЕГ – електронна гармата; МЕ – магнітний екран вакуумної камери; АЕЕ – аналізатор енергій електронів; ДАП – джерело атомного пучка; КЕ – колектор первинних електронів; БФ – базовий фланець; ВЕП - вторинний електронний помножувач.

складався з джерела первинного електронного пучка ЕГ, джерела атомного пучка ДАП та аналізатора енергій ежектованих електронів АЕЕ. Дослідження спектрів у припороговій області енергій виконувалися із застосуванням в якості джерела електронного пучка 127° електростатичного монохроматора [7]. Для досліджень при енергіях зіткнень більше 50 еВ використовувалась 5-ти електродна електронна гармата ЕГ [7] (див. рис. 1). При типовій інтенсивності електронного пучка 0.1 мкА його моноенергетичність на виході монохроматора або гармати складала відповідно ≤ 0.1 еВ та ≤ 0.4 еВ. Ці параметри визначалися за шириною піка пружного розсіювання в спектрах втрат енергії розсіяних електронів. Похибки шкал енергій

первинних і ежектованих електронів становили ± 0.1 еВ і ± 0.05 еВ відповідно.

Для енергетичного аналізу розсіяних і ежектованих електронів застосовувався 127° електростатичний циліндричний дефлектор з енергетичною і кутовою роздільною здатністю 0.07 еВ і 3° відповідно. Він був встановлений під “магічним” кутом спостереження 54.7° до напрямку первинного електронного пучка. Це значення кута відповідає мінімальному впливу анізотропії кутового розподілу ежектованих електронів на енергетичну залежність інтенсивності ліній в спектрах ежектованих електронів [8].

Особливістю конструкції джерела атомного пучка було об’єднання функцій камери зіткнень і охолоджуваної пастки для конденсації атомних парів. Це дало змогу ефективно екранувати область взаємодії електронного і атомного пучків і тим самим стабілізувати температурний режим камери зіткнень, аналізатора та джерела електронного пучка. Цілісність конструкції також забезпечувала захист зовнішнього об’єму вакуумної камери від проникнення пари досліджуваного металу. Конструкція джерела була розрахована на робочу температуру не менше 700°C . Виміри електронних спектрів атомів стронцію було проведено при типовому значенні температури джерела 550°C .

Спектри ежектованих електронів атомів стронцію вимірювалися для різних значень енергії первинного електронного пучка, починаючи з порогу збудження оболонки $4p^6$ при 20.98 еВ [9] до 600 еВ. Мінімальний крок зміни енергії становив 0.1 еВ у припороговій області. Приклади спектрів ежектованих електронів атома стронцію для значень енергії первинних електронів 27.7, 42 і 102 еВ представлені на рис. 2.

Як можна бачити, кількість та інтенсивність ліній в спектрах суттєво змінюються зі зміною енергії зіткнень. Зокрема, із збільшенням енергії зіткнень число ліній збільшується, а деякі з них з’являються в спектрах групами по дві-чотири лінії одночасно, що вказує на багатоканальність розпаду певних автоіонізаційних станів. Помітний також

суттєвий перерозподіл інтенсивності ліній на енергетичних ділянках 15-17 еВ та 17-20 еВ.

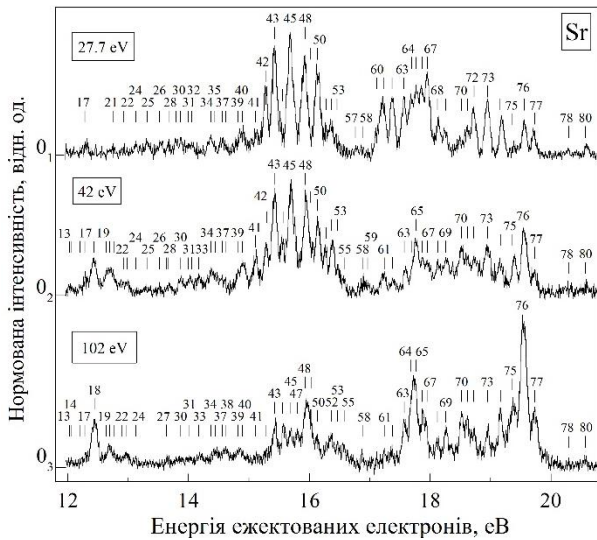
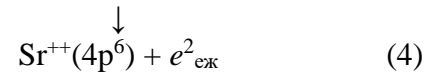
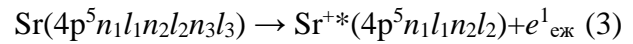


Рис. 2. Спектри ежкетованих електронів атома стронцію для різних значень енергії первинного електронного пучка. Нумерація ліній згідно роботи [10].

У відповідності з методикою [2, 3], переріз автоіонізації атома стронцію при збудженні $4p^6$ оболонки визначався як сума нормованих інтенсивностей ліній, що відповідають електронному розпаду станів $4p^5n_1l_1n_2l_2n_3l_3$, в спектрах, виміряних для різних значень енергії первинних електронів. Остаточне значення перерізу визначалося як середнє значення даних трьох незалежних вимірів. З врахуванням зміни експериментальних умов у продовж вимірів, повна невизначеність складала 45% при енергіях нижче 30 еВ та 30% для більш високих енергій. Одержаний переріз у відносних одиницях переводився в абсолютні одиниці нормуванням на розрахований переріз збудження стану $4p^54d5s^2\ ^3P_1$ при енергії зіткнень 600 еВ [9] (лінія 43 в спектрах на рис. 2).

Слід зазначити особливість застосування методики [2, 3] при дослідженні атомних автоіонізаційних станів в атомах лужноземельних металів, і зокрема стронцію. Наявність у нього двохвалентної s -оболонки знижує поріг збудження іонних автоіонізаційних станів $4p^5n_1l_1n_2l_2$ до 26.92 еВ [10, 11], що створює для високоенергетичних атомних автоіонізаційних станів $4p^5n_1l_1n_2l_2n_3l_3$

додатковий канал електронного розпаду, а саме



Як було показано раніше [9], саме цей канал розпаду є відповідальним за незначну інтенсивність або повну відсутність в спектрах ежкетованих електронів ліній, пов'язаних з розпадом атомних автоіонізаційних станів з енергетичними порогоми вище 26.9 еВ. Енергії електронів $e^2_{\text{еж}}$ не перевершують 1-2 еВ і тому канал розпаду (4) не може бути спостережуваним в досліджених спектрах. Таким чином, одержуваний за методикою [2, 3] переріз автоіонізації при енергіях зіткнень вище 27 еВ має бути меншим за повний переріз автоіонізації атома стронцію при збудженні $4p^6$ оболонки. Однак, як показав аналіз перерізу двократної іонізації атома стронцію електронним ударом [1], в зазначеній області енергій зіткнень частка даного каналу розпаду може становити не більше 5% від повного перерізу автоіонізації.

Результати й обговорення

На рис. 3 представлено одержаний в даній роботі переріз автоіонізації атома стронцію $\sigma_{\text{авт}}$. Як можна бачити, основною особливістю перерізу є сильний припороговий максимум з резонансною структурою a і b . Переріз сягає свого максимального значення $1.6 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ при енергії зіткнень 24.8 еВ (резонанс a), що складає 16% від значення повного перерізу іонізації атома стронцію [1].

Виразний резонансний характер перерізу автоіонізації в діапазоні 21-35 еВ відображає наявність сильних резонансів негативних іонів у перерізах електронного збудження автоіонізаційних станів в конфігураціях $4p^54d5s^2$, $4p^54d^25s$, $4p^55s^25p$ [12]. З другого боку, різке падіння перерізу зразу за порогом збудження найвищого за енергією стану $4d^2(^3F)(^4F)7d\ ^5F_1$ при 28.53 еВ [9], електронний розпад якого ще спостерігається в спектрах ежкетованих електронів [13, 14], вказує на наявність

процесу двоетапного розпаду автоіонізаційних станів з порогами збудження вище 29 еВ (див. реакції (3) та (4)).

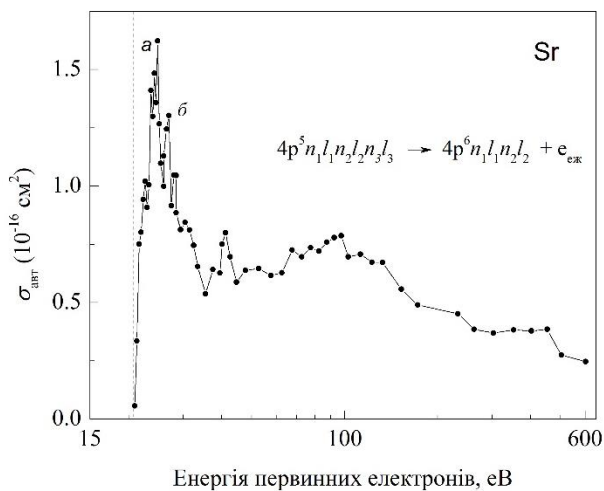


Рис. 3. Переріз автоіонізації $\sigma_{\text{авт}}$ атома стронцію при збудженні $4p^6$ оболонки електронним ударом. Вертикальною пунктирною лінією позначено поріг збудження $4p^6$ оболонки при 20.98 еВ [10].

Синглетні автоіонізаційні стани, а також стани, що формуються в результаті дипольних переходів ($\Delta J = 1$) і які складають більшість з ідентифікованих станів з порогами вище 25 еВ (див. таблицю 2 в роботі [9]), визначають енергетичну залежність перерізу автоіонізації атома стронцію при енергіях зіткнень вище 60 еВ. На рисунку 4 порівняно переріз автоіонізації атома стронцію з перерізом автоіонізації атома барію при збудженні у останнього $5p^6$ оболонки [4]. Як видно, за загальним виглядом енергетичних залежностей ці дані подібні, що говорить про спільні за характером процеси формування перерізів – утворення резонансів негативних іонів у припороговій області енергій і внесок електронного розпаду синглетних та дипольно дозволених станів при великих енергіях зіткнень. Більший у два рази переріз автоіонізації атома барію відповідає більшій ефективності збудження його $5p^6$ оболонки. Краща енергетична відокремленість припорогових резонансів в автоіонізаційному перерізі барію пов'язана з більшим, майже у два рази, значенням спин-орбітального розщеплення $5p^6$ оболонки ($\Delta E \sim 2$ еВ) [9].

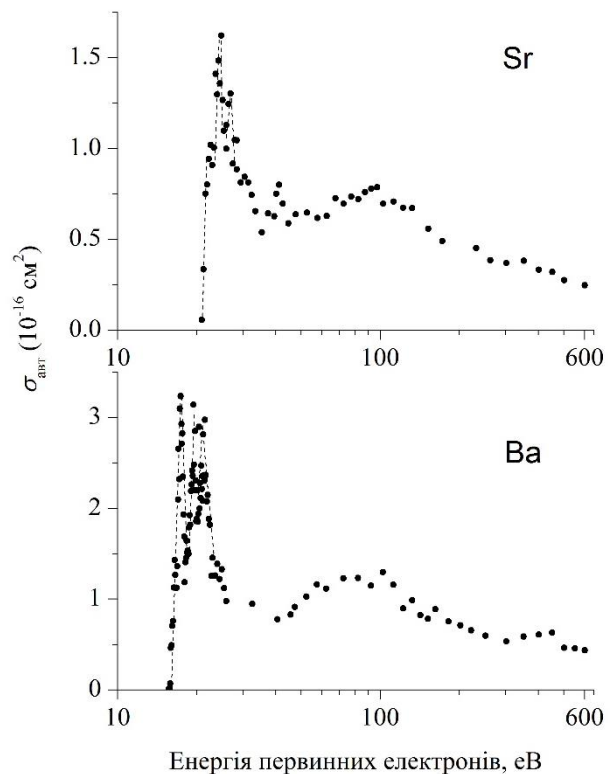


Рис. 4. Перерізи автоіонізації атомів стронцію і барію. Пунктирними лініями виділені контури припорогових резонансів.

Висновки

Представлено переріз автоіонізації атома стронцію при збудженні $4p^6$ оболонки електронами в діапазоні енергій зіткнень від порогу збудження до 600 еВ. Дані одержані у вигляді нормованих повних інтенсивностей спектрів ежектованих електронів, що утворюються при розпаді автоіонізаційних станів $4p^5 n_1 l_1 n_2 l_2 n_3 l_3$. Розглянуто роль окремих електронних конфігурацій у формуванні перерізів автоіонізації. Зокрема показано, що ефективно резонансне збудження автоіонізаційних станів в конфігураціях $4p^5 4d 5s^2$, $4p^5 4d^2 5s$, $4p^5 5s^2 5p$ визначає резонансну поведінку перерізу при низьких енергіях зіткнень. Форма і значення перерізу при великих енергіях зіткнень визначаються внеском дипольно дозволених та синглетних станів в конфігураціях $4p^5 4d 5s^2$ та $4p^5 4d^2 5s$.

Автор висловлює подяку д.ф.-м.н., професору І.І. Шафраньошу за корисні поради та продуктивне обговорення результатів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Veinshtein L. A., Ochkur V. I., Rakhovskii V.I., Stepanov A. M. Absolute values of electron impact ionization cross sections for magnesium, calcium, strontium and barium // *Sov. Phys. – ЖЕТР.* – 1972. – V. 34, – P. 271-275.
2. Evrij M. J., Borovik A. A. (Jr), Shimon L. L., Kontros J. E., Borovik A. A. Resonance excitation of the $3p^6$ -subshell in potassium: Contribution to the single ionization // *Nucl. Instrum. Methods B.* – 2005. – V. 233, – P. 280-283.
3. Borovik A., Kupliauskiene A. The $5p^6$ autoionization cross section of cesium atoms: contribution to single ionization by electron impact // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 2009. – V. 42, – P. 165202(5).
4. Боровик В.О., Шафраньош І.І., Боровик О.О. Перерізи автоіонізації атомів цезію та барію при збудженні $5p^6$ оболонки електронним ударом // *Науковий вісник УжНУ. Серія Фізика.* – 2018. - № 43, – С. 81-88.
5. Borovik A. A., Grum-Grzhimailo A. N., Bartschat K., Zatsarinny O. Electron impact excitation of the $(3p^5 4s^2)^2P_{3/2,1/2}$ autoionizing states in potassium // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 2005. – V. 38, – P. 1081-1092.
6. Hrytsko V., Kerevicius G., Kupliauskiene A., Borovik A. The $5p$ autoionization spectra of Ba atoms excited by electron impact: identification of lines // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 2016. – V. 49, – P. 145201(12).
7. Borovik A.A. An electron spectrometer for studying the autoionization processes in metal vapors // *Ukr. Phys. Journal.* – 2008. – V. 53, – No 10, – P. 1021-1027.
8. Berezhko E.G., Kabachnik N.M. Theoretical study of inner-shell alignment of atoms in electron impact ionisation: angular distribution and polarisation of X-rays and Auger electrons // *J. Phys. B.* – 1977. – V. 10, – P. 2467-2477.
9. White M.D., Rassi D., Ross K.J. The ejected-electron spectrum of strontium vapour autoionising and Auger levels excited by 23.5 to 500 eV electrons // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 1979. – V. 12, – P. 315-322.
10. Kupliauskiene A., Kerevicius G., Borovik V., Shafranyosh I., Borovik A. The energy structure and decay channels of the $4p^6$ -shell excited states in Sr // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 1979. – V. 50, – P. 22520(14).
11. Nagata T. *et al.* Single and double photoionisation of Sr atoms between 38 and 50 nm // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 1986. – V. 19, – P. 1281-1290.
12. Borovik A.A., Vakula V.V., Kupliauskiene A.V. Classification and excitation dynamics of the $4p^6$ -core excited lowest autoionizing states in strontium // *Lith. J. Phys.* – 2007. – V. 47, – No. 2, – P. 129–135.
13. Schmitz W., Breuckmann B., Mehlhorn W. Low-energy electron spectra of atomic Ca and Sr excited by 2 keV electrons // *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* – 1976. – V. 9, – P. L493–497.
14. Казаков С.М., Христофоров О.В. Электронные спектры автоионизационных состояний стронция и кальция, возбуждаемых электронами низких и промежуточных энергий // *ЖЭТФ.* – 1985. –Т. 88, – № 4, – С. 1118–1130.

Стаття надійшла до редакції 12.10.2018 р.

В.А. Боровик

Ужгородський національний університет, ул. Волошина, 54, Ужгород, 88000, Україна
e-mail: vladimir.borovik@uzhnu.edu.ua

АВТОИОНИЗАЦИЯ АТОМА СТРОНЦИЯ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ $4p^6$ ОБОЛОЧКИ

Експериментально, путем определения суммарной интенсивности линий в электронных спектрах, образующихся при распаде атомных автоионизационных состояний $4p^5n_1l_1n_2l_2n_3l_3$, получено сечение автоионизации атома стронция в диапазоне энергий столкновений от порога возбуждения $4p^6$ оболочки при 20.98 эВ до 600 эВ. Поведение сечения характеризуется наличием резонансной структуры в припороговой области энергий 21-30 эВ и широкого максимума вблизи 100 эВ. Максимальное значение сечения составляет $1.6 \cdot 10^{-16}$ см² при 24.8 эВ. Проведен анализ процессов возбуждения и распада автоионизационных состояний, которые определяют величину и энергетическую зависимость полученного сечения автоионизации.

Ключевые слова: электрон, атом стронция, оболочка, состояние, конфигурация, автоионизация, сечение.

V.O. Borovik

Uzhgorod National University, Ukraine, 88000, Uzhgorod, Universitetska Str., 21

THE $4p^6$ AUTOIONIZATION OF STRONTIUM ATOM

Background: Autoionization is an indirect ionization process that significantly increases the total ionization cross section of the atom above the excitation threshold of the corresponding electron shell. For strontium atom, the autoionization contribution to the total ionization cross section by electron impact is more than 16%. Measurements of electron autoionizing spectra in a broad range of impact energies and the determination of their total intensity allow obtaining with an acceptable accuracy not only the absolute value of the autoionization contribution (the autoionization cross section), but also its energy behavior. In this paper, the $4p^6$ autoionization cross section of strontium atoms is investigated in the impact-energy range from the excitation threshold of the $4p^6$ shell to 600 eV.

Methods: The study of the ejected-electron spectra of strontium atoms were carried out by using an electron spectrometer consisted of a source of the incident electron beam, an electron energy analyzer (of 127° electrostatic type) and an atomic beam source. To minimize the influence of the anisotropy of the angular distribution of ejected electrons, the measurements were carried out at a "magic" observation angle of 54.7°. The incident and ejected-electron energy resolutions were about 0.4 eV and 0.07 eV, respectively. The increment step of the incident electron energy was 0.1 eV in the near-threshold energy region. The autoionization cross section of strontium atoms was determined as the normalized total intensities of ejected-electron spectra measured at different impact energies.

Results: The autoionization cross sections for $4p^6$ shell of strontium atoms were determined in an incident-electron energy range from the lowest autoionization thresholds up to 600 eV. The energy behavior of the cross section is characterized by the presence of the strong resonance structure in the threshold region of 21-30 eV and a broad maximum at approximately 100 eV. The cross section reaches its maximum value of $1.6 \cdot 10^{-16}$ cm² at 24.8 eV. An analysis is made of the excitation and decay processes of the $4p^5n_1l_1n_2l_2n_3l_3$ autoionizing states that determine the magnitude and the energy behavior of the measured autoionization cross section.

Conclusions: The strong resonant excitation of the levels in $4p^5 4d 5s^2$, $4p^5 4d^2 5s$, and $4p^5 5s^2 5p$ configurations determines the resonant behavior of the measured autoionization cross section at low impact energies. The shape and magnitude of the cross section at high impact energies are determined by the total contribution from dipole-allowed and singlets autoionizing levels in the configurations $4p^5 4d 5s^2$, $4p^5 4d^2 5s$.

Key words: electron, strontium atom, shell, state, configuration, autoionization, cross section.

PACS NUMBER: 34.80.Dp

REFERENCES

1. Veinshtein L. A., Ochkur V. I., Rakhovskii V.I., Stepanov A. M. Absolute values of electron impact ionization cross sections for magnesium, calcium, strontium and barium // *Sov. Phys. – JETP.* – 1972. – V. 34, – P. 271-275.
2. Evrij M. J., Borovik A. A. (Jr), Shimon L. L., Kontros J. E., Borovik A. A. Resonance excitation of the $3p^6$ -subshell in potassium: Contribution to the single ionization // *Nucl. Instrum. Methods B.* – 2005. – V. 233, – P. 280-283.
3. Borovik A., Kupliauskiene A. The $5p^6$ autoionization cross section of cesium atoms: contribution to single ionization by electron impact // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 2009. – V. 42, – P. 165202(5).
4. Borovik V.O., Shafranyosh I.I., Borovik O.O. Autoionization cross sections of cesium and barium atoms for $5p^6$ shell excited by electron impact // *Uzhgorod University Scientific Herald. Series Physics.* – 2018. - № 43, – C. 81-88.
5. Borovik A. A., Grum-Grzhimailo A. N., Bartschat K., Zatsarinny O. Electron impact excitation of the $(3p^5 4s^2)^2P_{3/2,1/2}$ autoionizing states in potassium // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 2005. – V. 38, – P. 1081-1092.
6. Hrytsko V., Kerevicius G., Kupliauskiene A., Borovik A. The $5p$ autoionization spectra of Ba atoms excited by electron impact: identification of lines // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 2016. – V. 49, – P. 145201(12).
7. Borovik A.A. An electron spectrometer for studying the autoionization processes in metal vapors // *Ukr. Phys. Journal.* – 2008. – V. 53, – No 10. – P. 1021-1027.
8. Berezko E.G., Kabachnik N.M. Theoretical study of inner-shell alignment of atoms in electron impact ionisation: angular distribution and polarisation of X-rays and Auger electrons // *J. Phys. B.* – 1977. – V. 10, – P. 2467-2477.
9. White M.D., Rassi D., Ross K.J. The ejected-electron spectrum of strontium vapour autoionising and Auger levels excited by 23.5 to 500 eV electrons // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 1979. – V. 12, – P. 315-322.
10. Kupliauskiene A., Kerevicius G., Borovik V., Shafranyosh I., Borovik A. The energy structure and decay channels of the $4p^6$ -shell excited states in Sr // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 1979. – V. 50, – P. 22520(14).
11. Nagata T. *et al.* Single and double photoionisation of Sr atoms between 38 and 50 nm // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 1986. – V. 19, – P. 1281-1290.
12. Borovik A.A., Vakula V.V., Kupliauskiene A.V. Classification and excitation dynamics of the $4p^6$ -core excited lowest autoionizing states in strontium // *Lith. J. Phys.* – 2007. – V. 47, – No. 2. – P. 129–135.
13. Schmitz W., Breuckmann B., Mehlhorn W. Low-energy electron spectra of atomic Ca and Sr excited by 2 keV electrons // *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* – 1976. – V. 9, – P. L493–497.
14. Kazakov S.M., Khristoforov O.V. Electron spectra from autoionizing states of strontium and calcium excited by low- and intermediate-energy electrons // *Sov. Phys. – JETP.* – 1985. –V. 61(4), – P. 656–664.

УДК: 539.184; 539.186

PACS: 32.80.Zb, 52.20.Fs

DOI: 10.24144/2415-8038.2018.44.126-135

Г.М. Гомонай, В.І. Роман, Л.О. Бандурина, О.І.Гомонай,

В.В. Звенигородський, Ю.І. Гутич

Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська, 21, 88017, Ужгород

e-mail: annagomonai@gmail.com

ПРИПОРОГОВЕ ЗБУДЖЕННЯ РЕЗОНАНСНОЇ ЛІНІЇ λ132,2 нм ІОНА Tl⁺ ЕЛЕКТРОННИМ УДАРНОМ

Спектроскопічним методом в умовах пучків моноенергетичних електронів й іонів, що перетинаються під кутом 90°, досліджено припорогову ділянку енергетичної залежності ефективного перерізу електронного збудження резонансної лінії λ132,2 нм іона Tl⁺. Встановлено, що виявлені допорогові максимуми є результатом резонансного захоплення іоном електрона, що налітає, збудження системи "електрон+іон Tl⁺" в $5d^{10}6s6p(^1P^o_1)np$ автоіонізаційні стани та їх радіаційного розпаду на збуджені $5d^{10}6s^2np$ стани атома Tl, тобто є діелектронними сателітами резонансної лінії. Абсолютні величини перерізів збудження діелектронних сателітів складають $(1\div 1,5)\times 10^{-16}$ см² і є одного порядку величини з ефективними перерізами збудження резонансної лінії іона Tl⁺.

Ключові слова: іон, електрон, діелектронна рекомбінація, талій.

Вступ

Серед усіх процесів зіткнень електронів з атомними частинками дослідження взаємодії між електронами й іонами є вкрай важливе і необхідне для кращого розуміння основних процесів зіткнень у плазмі. У процесах збудження, рекомбінації та іонізації іонів електронним ударом важливу роль відіграють квазістаціонарні автоіонізаційні стани (АІС) [1]. Наявність далекодіючого кулонівського поля іона при електрон-іонних зіткненнях призводить до специфічних властивостей, які набагато слабкіше проявляються або взагалі відсутні у нейтральних атомів. Так, кожний іонний рівень є межею збіжності нескінченної послідовності АІС, які утворюються в результаті резонансного захоплення електрона, що налітає, збудженим іоном. АІС мають два канали розпаду: електронний і радіаційний. У першому випадку відбувається резонансне збудження іона, яке дає додатковий резонансний внесок у переріз збудження, причому у припороговій області енергій внесок резонансів, як правило, є за величиною того ж порядку, що і пряме

збудження, а в деяких випадках є визначальним. Радіаційний канал розпаду АІС дає додатковий внесок у процес фоторекомбінації і призводить до діелектронної рекомбінації (ДР) іона.

При дослідженні електронного збудження іонів Pb групи Періодичної системи елементів (Zn⁺ [2–4], Cd⁺ [5, 6] та Hg⁺ [7]) було виявлено, що nd^{10} субвалентна оболонка має суттєвий вплив на процес збудження валентної ns оболонки, оскільки міжоболонкові кореляційні ефекти відіграють важливу роль у перерозподілі ймовірностей електронного і радіаційного каналів розпаду АІС. Дослідження електронного збудження іонів III групи Періодичної системи елементів (Al⁺, Ga⁺, In⁺ та Tl⁺) цікаве, перш за все, з точки зору фундаментальної атомної фізики, як атомної системи, яка, окрім субвалентної nd^{10} оболонки, має заповнену валентну ns^2 оболонку, характеризується сильними кореляціями як всередині оболонок, так і між оболонками, а також великою ймовірністю збудження (окрім одного з s - чи d -електронів) одночасно двох s -електронів.

З іншого боку, отримані дані знаходять

широке застосування в астрофізиці, аналітичній техніці, фізиці лазерів, при розробці нових технічних пристроїв та технологій. Наприклад, у спектрах зірок типу Hg-Mn було виявлено іонні лінії індію і талію [8], дослідження яких у лабораторних умовах може допомогти у створенні моделей тих процесів, які є найбільш ймовірними в тому чи іншому астрофізичному об'єкті.

На початок наших досліджень було відомо всього декілька окремих експериментальних робіт, в яких в умовах пучків, що перетинаються, досліджувалося збудження резонансної лінії іона Ga^+ [9], іонізації іонів Al^+ [10], Ga^+ [11], In^+ [12, 13] і Tl^+ [14], та теоретична робота з визначення сил зіткнень при збудженні інтеркомбінаційних переходів іона Al^+ [15].

Збудження іона Tl^+ електронним ударом при електрон-іонних зіткненнях практично не досліджувалося. Зауважимо, що ефективні перерізи збудження деяких найбільш інтенсивних спектральних ліній іона Tl^+ досліджувалися у роботі [16] методом пучків, що перетинаються, при електрон-атомних зіткненнях у процесі збудження з одночасною однократною іонізацією. При електрон-іонних зіткненнях, за винятком наших робіт (див., наприклад, [17, 18]), інших даних з досліджень збудження резонансних переходів іона Tl^+ електронним ударом немає.

Накопичений нами експериментальний досвід (зокрема, в отриманні електронних пучків високого ступеня моноенергетичності $\Delta E_{1/2} = 0,3 - 0,5$ eV) дозволив приступити до вирішення назрілих завдань, пов'язаних з необхідністю вивчення ролі АІС у збудженні складних багатоелектронних іонів металів електронним ударом.

Дана робота присвячена встановленню ролі АІС у припороговому збудженні резонансної $\lambda 132,2$ нм ($5d^{10}6s6p \ ^1P^{\circ}_1 \rightarrow 5d^{10}6s^2 \ ^1S_0$) лінії іона Tl^+ при зіткненні з повільними моноенергетичними електронами.

Експериментальна апаратура

Експерименти виконано спектроскопічним методом в умовах пучків електронів і іонів, що перетинаються під

кутом 90° , на установці, основні вузли якої детально описано в роботах [5, 19] і схематично наведено на рис. 1.

В еквіпотенціальній області зіткнень, в умовах вакууму $P \approx (10^{-6} - 10^{-7})$ Па, іонний пучок (перерізом $2,5 \times 2,5$ мм², енергією $E_i = 800$ eV, струмом $I_i = (5 - 7) \times 10^{-7}$ А) перетинався з електронним пучком стрічкової форми (перерізом 1×8 мм², енергією $E_e = (6 - 14)$ eV, струмом $I_e = (2 - 10) \times 10^{-5}$ А), утвореним низькоенергетичною трианодною електронною гарматою.

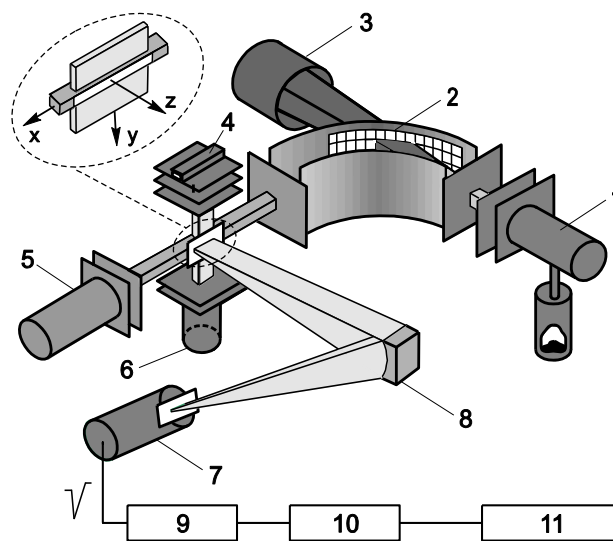


Рис. 1. Схема експерименту з електрон-іонних зіткнень: 1 – джерело іонів; 2 – 90° електростатичний конденсатор; 3 – охолоджувана пастка атомів; 4 – триелектродна електронна гармата; 5 – колектор іонів; 6 – колектор електронів; 7 – фотодетектор; 8 – дифракційна ґратка монохроматора; 9 – підсилювач; 10 – дискримінатор; 11 – модуляційна система реєстрації. Вставка – конфігурація пучків в області зіткнень.

Випромінювання від певного спектрального переходу, яке було результатом розпаду збуджуваного при зіткненнях стану іона, спостерігалось перпендикулярно площині перетину пучків. Спектральне розділення цього випромінювання у вакуумній ультрафіолетовій (ВУФ) області спектра здійснювалося 70° вакуумним монохроматором ВМ-70, виготовленим за схемою Сейя-Наміока. Реєстрація корисного сигналу відбувалася за допомогою модуляційної системи реєстрації, яка окрім власне модуляції пучків прямокутними імпульсами, що зсунуті за фазою на одну четверту періоду модуляції, виконувала

також функції перетворення аналогової інформації у цифрову, накопичення отриманої інформації, яка надходила через крейт КАМАК до персонального комп'ютера. Комп'ютер здійснював подальшу обробку цієї інформації, а також керування всією процедурою вимірювання. Живлення основних вузлів електронної установки: електронної гармати, джерела іонів, селектора іонів, фотоелектронного помножувача, нагрівачів всередині камери зіткнень, а також подачу керованої напруги, що відповідає за розгортку електронного струму за енергією, забезпечував високостабільний модуль живлення.

Для отримання пучка однозарядних іонів P^{+} нами використовувалося малогабаритне і відносно просте джерело іонів, яке схематично наведено на рис. 2.

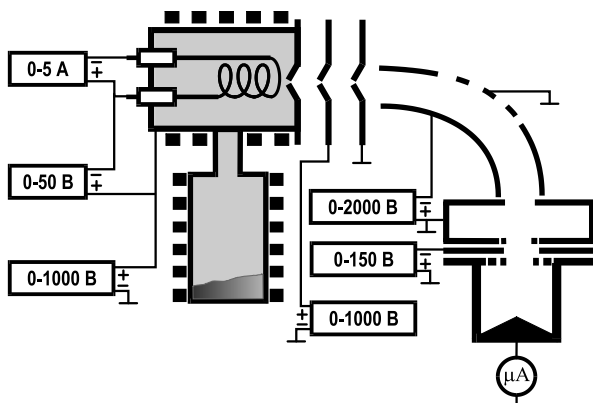


Рис. 2. Джерело іонів зі спіральним катодом прямого розжарювання та схема його електричного живлення

Для завантаження у резервуар джерела використовувався спектрально чистий метал. Внаслідок нагрівання резервуару до температури (500 – 800) °C пара металу випаровувалася в іонізаційну камеру циліндричної форми. За рахунок розрядної напруги, прикладеної між катодом та стінкою іонізаційної камери, атоми металу іонізувалися електронами, які надходили з поверхні нагрітого катоду. Для запобігання конденсації пари металу на деталях джерела іонів, температура іонізаційної камери задавалася вищою, аніж у резервуарі.

Вихідний отвір ($\varnothing 1$ мм) іонізаційної камери та електроди іонно-оптичної системи були виготовлені у формі усіченого конусу. Це сприяло більш ефективному витягуванню і фокусуванню іонів у пучок.

Численні контрольні експерименти дозволили підібрати довжину “розрядного проміжку” (тобто відстані між катодом джерела іонів та вихідною щілиною іонізаційної камери), який складав 1 – 1,5 мм, та оптимальні температури нагріву резервуару з кожною робочою речовиною, а також іонізаційної камери. Такий режим роботи, а також ряд технічних вдосконалень конструкції джерела іонів дозволили отримувати стабільний пучок однозарядних іонів талію у камері зіткнень, переважно в основному стані.

Результати та їх обговорення

Проведені нами ретельні виміри припорогової ділянки енергетичної залежності ефективного перерізу електронного збудження резонансної лінії $\lambda 132,2$ нм ($6s6p\ ^1P^{\circ}_1 \rightarrow 6s^2\ ^1S_0$) іона P^{+} в енергетичному інтервалі 6 – 14 еВ виявили резонансні особливості як за порогом, так і до порога збудження цієї лінії. Результати дослідження наведено на рис. 3.

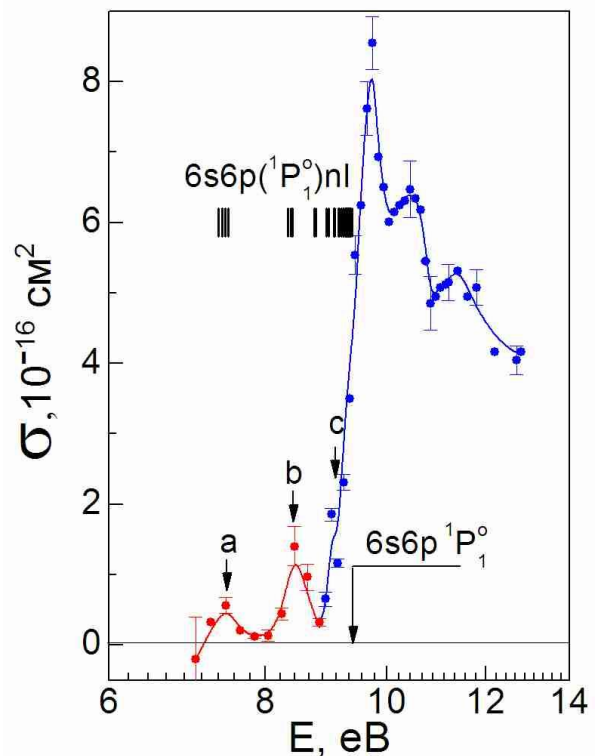
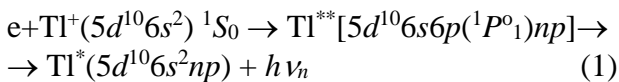


Рис. 3. Припорогова ділянка функції збудження резонансної лінії $\lambda 132,2$ нм іона P^{+} електронним ударом (a, b, c – діелектронні сателіти).

Вертикальними відрізками на експериментальних точках вказана відносна статистична невизначеність вимірів, рівна 15%, для довірчого інтервалу 68%.

Варто зауважити, що ширини (на половині висоти) вказаних допорогових особливостей (максимумів **a**, **b**, **c**) відповідали розкиду збуджуючих електронів за енергією і становили $\approx 0,5$ еВ. Ця обставина дозволила припустити, що вони мають резонансну природу, тобто пов'язані з утворенням та розпадом АІС атома талію. Найбільш ймовірно, що природа цих особливостей пов'язана з утворенням та розпадом АІС $6s6pnp$ конфігурації ($n \geq 7$) на збуджені рівні атома Тl:



Із літературних даних про енергії та конфігурації АІС атома Тl [20–23] випливає, що допорогові резонанси можуть бути пов'язані переважно з радіаційними переходами з $6s6p(^1P^o_1)np$ (2P і 2D) АІС ($n = 7 - 11$) (див. таблицю 1), які є найбільш інтенсивними і в спектрах фотопоглинання. При енергіях, що близькі до порогу збудження резонансного рівня, енергетичні

залежності ефективного перерізу діелектронних сателітів та збудження резонансної лінії в експерименті не вдалося розділити. Причиною цього є енергетична неоднорідність електронів. Однак бачимо, що на висхідній ділянці функції збудження є особливість у вигляді згину, яка за енергією співпадає з АІС атома талію. Це говорить про те, що радіаційний розпад АІС, енергетично розташованих близько до порогу збудження резонансного рівня, суттєво впливає на резонансне збудження, зменшуючи його ефективний переріз.

Що стосується структури за порогом збудження, то її характер свідчить на користь припущення, що вона є також результатом резонансних процесів і пов'язана з резонансним збудженням, тобто утворенням та розпадом АІС в електронному каналі. За даними зі спектрів ежектованих електронів [23] у цій області енергій знаходяться АІС $5d^96s^26p^2$ конфігурації. На жаль, через недостатність інформації про наявні АІС у цій області енергій електронів надати чітку інтерпретацію структурі на сьогодні важко.

Таблиця 1. Ідентифікація діелектронних сателітів резонансної лінії $\lambda 132,2$ нм іона Tl^+

Резонансна особливість на ФЗ	Енергія в максимумі, еВ	Енергія АІС*, еВ	Конфігурація* АІС
a	$7,4 \pm 0,1$	7,34 7,39 7,43 7,47	$6s6p(^1P_1)7p$
b	$8,4 \pm 0,1$	8,33 8,38 8,41	$6s6p(^1P_1)8p$
c	$9,0 \pm 0,1$	8,95 8,98 9,07 9,09	$6s6p(^1P_1)10p$ $6s6p(^1P_1)10p$ $6s6p(^1P_1)11p$ $6s6p(^1P_1)11p$

*Енергії та конфігурації АІС взято із роботи [21].

Однак, зважаючи на те, що для такого важкого іона як Tl^+ ($Z = 81$) сильно проявляється ефект міжконфігураційної взаємодії, оскільки релятивістські та кореляційні ефекти є дуже суттєвими, можна стверджувати, що внесок АІС $5d^96s^26p^2$

конфігурації має бути досить ефективним. Поява $4f^{14}$ електронної оболонки в загальній конфігурації іона призводить до сильного екранування ядра іона Tl^+ , внаслідок чого відбувається перекриття траєкторій руху електронів у валентній та субвалентній

оболонках (їх середні радіуси відрізняються менше, ніж у два рази). Як показано в роботі [24], енергії зв'язків $6s$ електронів зростають на 30%, а $5d^{10}$ електронів зменшуються на 15% порівняно з нерелятивістським випадком, тобто роль $5d^{10}$ оболонки у процесі збудження іона Tl^+ суттєво зростає. АІС, утворені при збудженні одного з електронів $5d^{10}$ оболонки є важливим каналом резонансного внеску у збудження резонансних рівнів цього іона практично в околі порогів їх збудження.

Абсолютні перерізи збудження діелектронних сателітів визначені шляхом порівняння їх інтенсивностей з інтенсивністю резонансної лінії $\lambda 132,2$ нм, ефективний переріз збудження якої отримано шляхом нормування експериментальних даних на теоретичний розрахунок перерізу збудження рівня $6s6p\ ^1P^o_1$ іона Tl^+ при енергії 100 еВ, який було проведено методом сильного зв'язку двох станів [18] (див. рис. 3). Так як вплив інших каналів розсіювання на резонансний перехід невеликий, то у розкладі функції розсіювання було збережено тільки два стани: початковий ($6s^2\ ^1S_0$) і кінцевий ($6s6p\ ^1P^o_1$). Також слабкий вплив на резонансний перехід можна очікувати від 5% домішки $^3P^o$ терма [25]. Тому розрахунки проводилися в рамках чистого LS зв'язку. З іншого боку, точність абсолютної величини перерізу збудження прямо залежить від точності хвильових функцій мішені. Як показано в [24], домінуючим фактором у кореляційній взаємодії є саме поляризація багатоелектронного остова $1s^2\dots 5d^{10}$ валентними електронами. Тому, як розрахунки хвильових функцій мішені, так і розрахунки процесу розсіювання, проводилися з використанням модельного поляризаційного потенціалу остова, в який було введено підгоночний параметр, що характеризує середній радіус остова. У даних розрахунках він підбирався таким чином, щоб отримати експериментальне значення сили осцилятора, яка є найбільш чутливим індикатором точності хвильових функцій мішені при розрахунках перерізів збудження. Отримана величина енергії переходу також близька до експериментальної, що вказує на самоузгодженість розрахунків. Необхідно також відзначити, що напівемпірична

процедура підбору поляризаційного потенціалу побічно враховує скалярні релятивістські поправки, зв'язані, наприклад, з релятивістським стискуванням внутрішніх оболонок важких іонів.

Як бачимо, у випадку іона Tl^+ в області високих енергій електронів розрахунок за напівемпіричною формулою Ван Регемортера досить добре узгоджується з розрахунком методом сильного зв'язку двох станів.

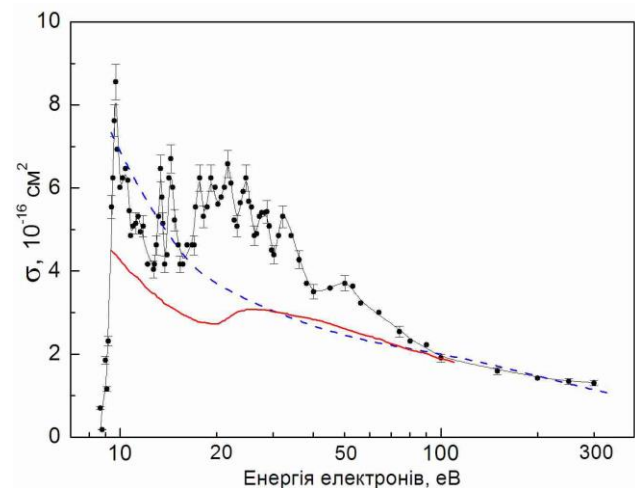


Рис. 3 Ефективний переріз збудження електронним ударом резонансної лінії $\lambda 132,2$ нм іона Tl^+ : точки – експеримент, суцільна лінія (червона) – розрахунок методом сильного зв'язку двох станів [18], штрих-пунктир (синій) – розрахунок за формулою Ван Регемортера.

Цікаво відзначити той факт, що інтенсивність випромінювання діелектронних сателітів резонансної лінії ($6s6p\ ^1P^o_1 \rightarrow 6s^2\ ^1S_0$) виявилася набагато слабшою, ніж інтенсивність діелектронних сателітів резонансної інтеркомбінаційної лінії ($6s6p\ ^3P^o_1 \rightarrow 6s^2\ ^1S_0$) іона Tl^+ [26]. На нашу думку, це пов'язано з тим, що всі АІС $6s6p(^1P^o_1)np$ конфігурації енергетично розташовані вище $6s6p\ ^3P^o_{0,1,2}$ рівнів іона Tl^+ . Тому для них найбільш ймовірним каналом розпаду є електронний розпад на ці рівні, що призводить до домінуючої резонансної структури на їх функціях збудження (див., наприклад, [17]).

Висновки

Отримані результати свідчать про складний механізм припорогового збудження резонансної лінії іона Tl^+ електронним ударом, що зв'язано з ефективним перебігом одночасно з прямим

збудженням також резонансних процесів – ДР і резонансного збудження. ДР є основним механізмом збудження сателітних ліній, які займають вузький діапазон довжин хвиль поблизу резонансної лінії.

Діелектронні сателіти резонансної лінії $\lambda 132,2$ нм ($6s6p \ ^1P^o_1 \rightarrow 6s^2 \ ^1S_0$) іона Tl^+ пов'язані переважно з радіаційними переходами з $6s6p(^1P^o_1)np$ (2P і 2D) АІС ($n = 7 - 11$) на $6s^2np$ збуджені рівні атома талію. Абсолютні величини перерізів збудження діелектронних сателітів

складають $\sim 10^{-16}$ см² за величиною, тобто вони є одного порядку з ефективним перерізом збудження резонансної лінії цього іона. Причому, у порозі збудження резонансного рівня радіаційний розпад АІС призводить до помітної деформації перерізу збудження у порозі і зменшує внесок резонансного збудження. Суттєве зростання ймовірності радіаційного розпаду АІС у випадку релятивістського іона Tl^+ зв'язане з проявом кореляційних ефектів, зокрема з сильним конфігураційним змішуванням рівнів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- Jacobs V.L., Behar E., Rozsnyai B.F. Autoionization phenomena in dense photoionized plasmas // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2001. – V. 71, No. 2–6. – P. 397–416.
- Rogers W.T., Dunn G.H., Olsen J.O. et al. Absolute emission cross section for electron impact excitation of Zn^+ ($4p \ ^2P$) and ($5s \ ^2S$) terms // Phys. Rev. A. – 1982. – V. 2, No. 2. – P. 682–691.
- Имре А.И., Гомонай А.Н., Вукстич В.С., Немет А.Н. О резонансных процессах в околопороговом возбуждении резонансных линий иона Zn^+ при электрон-ионных столкновениях // Письма в ЖЭТФ. – 1998. – Т. 68, в. 8. – С. 614–618.
- Имре А.И., Гомонай А.Н., Вукстич В.С., Немет А.Н. Возбуждение резонансных линий иона Zn^+ электронным ударом. // Оптика и спектроскопия. – 2000. – Т. 89. № 2. – С. 200–206.
- Гомонай А.Н. // Возбуждение резонансных линий иона кадмия моноэнергетическими электронами // Оптика и спектроскопия. – 2003. – Т. 94, № 4. – С. 538–545.
- Гомонай А.Н., Имре А.И., Вукстич В.С. Проявление эффекта Костера-Кронига в припороговом электронном возбуждении иона кадмия // Оптика и спектроскопия. – 2005. – Т. 99, № 6. – С. 885–893.
- Crandall D.H., Phaneuf R.A., Dunn G.H. Electron impact excitation of Hg^+ // Phys. Rev. A. – 1975. – V. 11. – N4. – P. 1223–1232.
- Johansson S., Kalus G., Brage T., Leckrone, and Wanlgren G.M. Hyperfine structure and isotope shift in $Tl \ II$ with astrophysical applications // Astrophys. J. – 1996. – V. 462. – P. 943–947.
- Stefani G., Camilloni R., Dunn G.H. and Rogers W.T. Absolute emission cross section for electron-impact excitation of Ga^+ to the $4 \ ^1P$ levels // Phys. Rev. A. – 1982. – V. 25, N6. – P. 2096–3002.
- Montaque R.G., Harrison M.F.A. A measurement of the cross section for electron impact ionization of Al^+ // J. Phys. B.: At. and Mol. Phys. – 1983. – V. 16, N16. – 3045–3051.
- Rogers W.T., Stefani G., Camilloni R., Dunn G.H., Mzezane A.Z., Henry R.J.W. Electron-impact ionization of Zn^+ and Ga^+ // Phys. Rev. A. – 1982. – V. 25, N2. – P. 737–738.
- Bell E.W., Djuric N., Dunn G.H. Electron-impact ionization of In^+ and Xe^+ // Phys. Rev. A. – 1993. – V. 48, N6. – P. 428–4291.
- Haibin G., Dufei F., Fuquan L. et al. Electron impact ionization cross section of Ar^+ , Kr^+ , In^+ and Ge^+ // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1982. – V. 202, Issues 1-2. – P. 323–327.
- Divine T.F., Feeney P.K., Sayle W.E., and Hooper J.W. Absolute experimental cross section for the ionization of Tl^+ ions by electron impact // Phys. Rev. A. – 1976. – V. 13, N1. – P. 54–57.
- Tayal S.S., Burke P.G., Kingston A.E. Electron impact excitation of intercombination transitions in $Al \ II$ // J. Phys. B.: At. and Mol. Phys. – 1984. – V. 17,

- N19. – 3847-3856.
16. Непийпов Э.И., Шимон Л.Л. Возбуждение ионных линий при столкновениях электронов с атомами таллия // Укр. физ. журнал. – 1973. – Т. 189, № 4. – С. 539–543.
 17. Запесочный И.П., Имре А.И., Контрош Е.Э., Запесочный А.И., Гомонай А.Н. Резонансы при возбуждении интеркомбинационного $6^1S_0 - 6^3P_1$ перехода иона таллия в электрон-ионных столкновениях // Письма в ЖЭТФ. – 1986. – Т. 43, № 10. – С. 463–465.
 18. Imre A.I., Gomonai A.N., Kontros J.E., Zapesochny I.P., Zatsarinny O.I. Electron-impact excitation of the Tl^+ ion // XVI ICPEAC (New-York, USA). – 1989. – P. 876.
 19. Ovcharenko E.V., Imre A.I., Gomonai A.N., Hutych Yu.I. Emission cross-sections of the In^{2+} ion VUV laser transitions at electron- In^+ ion collisions // J. Phys. B Atom. Mol. Opt. Phys. – 2010. – V. 43, No. 17. – P. 175206 (8pp.).
 20. Козлов М.Г. Спектры поглощенных паров металлов в вакуумном ультрафиолете / М.: Наука, 1981. – 263 с.
 21. Baig M.A., Connerade J.P. New high-resolution study of the 6s subshell spectrum of Tl I // J. Phys. B: At. Mol. Phys. – 1985. – V. 18, No. 17. – P. 3487–3497.
 22. Baig M.A., Ahmad S., Akram M. et al. The absorption spectrum of Tl in the vacuum ultraviolet: single and double excitations of 5d, 6s and 6p electrons // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 1992. – V. 25, No. 8. – P. 1719–1734.
 23. Back C., Pejcev V., Ross K.J., Wilson M. The ejected-electron spectrum of thallium vapour autoionising levels excited by low-energy electron impact // J. Phys. B: At. Mol. Phys. – 1983. – V.16. – P. 2413–2426.
 24. Desclaux J.P. Relativistic effects in outer shells of heavy atoms / J.P. Desclaux, Yong-Ki Kim // J. Phys. B: At. Mol. Phys. – 1975. – V. 8, No. 8. – P. 1177–1181.
 25. Migdalek J., Baylis W.E. Relativistic oscillator strengths and excitation energies for the $ns^2 1S_0 - nsnp 3P_1, 1P_1$ transitions. I. The mercury isoelectronic sequence // J. Phys. B: At. Mol. Phys. – 1985. – V. 18, No. 8. – P. 1533–1548.
 26. Гомонай А.Н., Имре А.И., Контрош Е.С. Диэлектронная рекомбинация иона таллия // Оптика и спектроскопия. – 1996. – Т. 81, вып. 1. – С. 29-32.

Стаття надійшла до редакції 14.10.2019 р.

А.Н. Гомонай, В.И. Роман, Л.А. Бандурина, А.И. Гомонай,
В.В. Звенигородский, Ю.И. Гутич

Институт электронной физики НАНУ, Украина, 88017, Ужгород, ул. Университетская, 21,
e-mail: annagomonai@gmail.com

ПРИПороГОВОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ РЕЗОНАНСНОЙ ЛИНИИ $\lambda 132,2$ нм ИОНА Tl^+ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

Спектроскопическим методом в условиях пересекающихся под углом 90° пучков моноэнергетических электронов и ионов исследован припороговый участок энергетической зависимости эффективного сечения электронного возбуждения резонансной линии $\lambda 132,2$ нм иона Tl^+ . Выявлено, что обнаруженные допороговые максимумы являются результатом резонансного захвата электрона ионом, возбуждения системы "электрон+ион Tl^+ " в $5d^{10}6s6p(^1P^o_1)np$ автоионизационные состояния и их радиационного распада на возбужденные $5d^{10}6s^2np$ состояния атома Tl, то есть диэлектронными сателлитами резонансной линии. Абсолютные величины сечений возбуждения диэлектронных сателлитов равны $(1 \div 1,5) \times 10^{-16}$ см² и сравнимы с эффективными сечениями возбуждения резонансной линии иона Tl^+ .

Ключевые слова: ион, электрон, диэлектронная рекомбинация, таллий.

A.N. Gomonai, V.I. Roman, L.O. Banduryna, A.I. Gomonai,
V.V. Zvenihorodsky, Yu.I. Hytych

Institute of Electron Physics. NAS of Ukraine, Ukraine, 88017, Uzhgorod, Universitetska Str., 21

NEAR-THRESHOLD EXCITATION OF THE $\lambda 132.2$ nm RESONANCE LINE OF THE Tl^+ ION BY ELECTRON IMPACT

Background: Among all processes of collision of electrons with atomic particles the study of the interaction between electrons and ions is extremely important and necessary for a better understanding of the basic collisional processes in plasma. In the processes of excitation, recombination, and ionization of ions by electron impact autoionization states play an important role. Their radiation decay makes an additional contribution to the photo-recombination process and leads to dielectronic recombination of an ion. Such contribution is most significant in the case of heavy many-electron ions such as the Tl^+ ion. Excitation of the Tl^+ ion by an electron impact at electron-ion collisions is practically not investigated up to date.

Methods: Experiments were performed using a spectroscopic method in conditions of electron and ion beams intersecting at an angle of 90° . The ribbon electron beam (cross section 1×8 mm², energy $E_e = 6-14$ eV, current $I_e = (2-10) \times 10^{-5}$ A) was formed by a low-energy three-electrode electron gun. The ion beam (cross section 2.5×2.5 mm², energy $E_i = 800$ eV, current $I_i = (5-7) \times 10^{-7}$ A) was obtained using a low-voltage arc discharge source. The radiation due to decay of the ion states excited during the collisions was detected perpendicular to the plane of the beams intersection. Spectral separation of the radiation in a vacuum ultraviolet region was carried out by 70° vacuum monochromator based on the Seya-Namioka scheme.

Results: Thorough measurements of the near-threshold region of the energy dependence of the effective cross section of the electron excitation of the resonance $\lambda 132.2$ nm line ($6s6p \ ^1P^o_1 \rightarrow 6s^2 \ ^1S_0$) of the Tl^+ ion in the 6–14 eV energy range revealed resonant features both after and before the excitation threshold of the line. The widths of the before-threshold peculiarities is defined by the dispersion of the excited electrons energy. This is indicative of their resonant nature, i.e., they are due to the formation and decay of the autoionization states (AIS) of the Tl atom. Most likely, they are related to the formation and decay of the AIS of the $6s6pnp$ configuration ($n \geq 7$) to the excited levels of the Tl atom. The nature of the after-threshold structure indicates that it is also the result of resonance processes and is due to the formation and decay of the AIS, most likely of the $5d^9 6s^2 6p^2$ configuration, in the electronic channel. The absolute values of the excitation cross sections of the dielectronic satellites were determined by comparison of their intensities with the intensity of the resonance $\lambda 132.2$ nm line which effective excitation cross section was obtained by normalizing the experimental data on the theoretical calculation by the tight-binding method of two states of the excitation cross section of the $6s6p \ ^1P^o_1$ level of the Tl^+ ion at the 100 eV energy.

Conclusions: The energy dependence of the effective excitation cross section of the dielectronic satellites of the Tl^+ ion resonance line showed that the absolute values of their excitation cross sections are $\sim 10^{-16}$ cm² and are of the same order of magnitude with that for the resonance line. It is shown that the main excitation mechanism of the resonance line satellites is dielectronic recombination which effectiveness essentially depends on the ratio of the probabilities of the AIS radiation and electron decay. In the case of the relativistic Tl^+ ion a strong configuration mixing of levels leads to significant increase of the AIS radiation decay probability.

Key words: ion, electron, dielectronic recombination, thallium.

PACS NUMBER: 32.80.Zb, 52.20.Fs

REFERENCES

1. Jacobs V.L., Behar E., Rozsnyai B.F. photoionized plasmas // Journal of Autoionization phenomena in dense Quantitative Spectroscopy and Radiative

- Transfer. – 2001. – V. 71, No. 2–6. – P. 397–416.
2. Rogers W.T., Dunn G.H., Olsen J.O. et al. Absolute emission cross section for electron impact excitation of Zn^+ ($4p\ ^2P$) and ($5s\ ^2S$) terms // *Phys.Rev.A.* – 1982. – V.2, No.2. – P.682–691.
 3. Imre A.I., Gomonai A.N., Vukstich V.S. Nemet A. N. On resonance processes in near-threshold excitation of the resonance lines of a Zn^+ ion in electron-ion collisions // *JETP Letters.* – 1998. – V. 68, No. 8. – P. 646–650.
 4. Imre A.I., Gomonai A.N., Vukstich V.S. Nemet A. N. Excitation of resonance lines of a Zn^+ ion by electron impact // *Optics and Spectroscopy.* – 2000. – V. 89, No. 2. – P. 179–184.
 5. Gomonai A.N. Excitation of resonance lines of the cadmium ion by monoenergetic electrons // *Optics and Spectroscopy.* – 2003. – V. 94, No. 4. – P. 488–495.
 6. Gomonai A.N., Imre A.I., Vukstich V.S. Manifestation of the Coster–Kronig effect in the near-threshold electron-impact excitation of the Cd^+ Ion // *Optics and Spectroscopy.* – 2005. – V. 99, No. 6. – P. 849–857.
 7. Crandall D.H., Phaneuf R.A., Dunn G.H. Electron impact excitation of Hg^+ // *Phys.Rev.A.* – 1975. – V.11. – N4. – P.1223–1232.
 8. Johansson S., Kalus G., Brage T., Leckrone, and Wanlgren G.M. Hyperfine structure and isotope shift in Tl II with astrophysical applications // *Astrophys. J.* – 1996. – V.462. – P.943–947.
 9. Stefani G., Camilloni R., Dunn G.H. and Rogers W.T. Absolute emission cross section for electron-impact excitation of Ga^+ to the $4\ ^1P$ levels // *Phys. Rev. A.* – 1982. – V.25, N6. – P.2096–3002.
 10. Montaque R.G., Harrison M.F.A/ A measurement of the cross section for electron impact ionization of Al^+ // *J. Phys. B.: At. and Mol. Phys.* – 1983. – V.16, N16. – 3045–3051.
 11. Rogers W.T., Stefani G., Camilloni R., Dunn G.H., Mzezane A.Z., Henry R.J.W. Electron-impact ionization of Zn^+ and Ga^+ // *Phys. Rev. A.* – 1982. – V.25, N2. – P.737–738.
 12. Bell E.W., Djuric N., Dunn G.H. Electron-impact ionization of In^+ and Xe^+ // *Phys. Rev. A.* – 1993. – V.48, N6. – P.428–4291.
 13. Haibin G., Dufei F., Fuquan L. et al. Electron impact ionization cross section of Ar^+ , Kr^+ , In^+ and Ge^+ // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* – 1982. –V. 202, Issues 1-2. – P. 323–327.
 14. Divine T.F., Feeney P.K., Sayle W.E., and Hooper J.W. Absolute experimental cross section for the ionization of Tl^+ ions by electron impact // *Phys. Rev. A.* – 1976. – V.13, N1. – P.54–57.
 15. Tayal S.S., Burke P.G., Kingston A.E. Electron impact excitation of intercombination transitions in Al II // *J. Phys. B.: At. and Mol. Phys.* – 1984. – V.17, N19. – 3847–3856.
 16. Nepiyov E.I., Shimon L.L. Excitation of ion lines in collisions of electrons with thallium atoms // *Ukr. Fiz. Zh.* – 1973. – V. 189, No. 4. – P. 539–543.
 17. Zapesochnyi I.P., Imre A.I., Kontrosh E.E., Zapesochnyi A.I., Gomonai A.N. Resonances caused by the excitation of a $61S0-63P1$ intercombination transition of a thallium ion in the electron-ion collisions // *JETP Lett.* – 1986. – V. 43, No.10. – P. 596–598.
 18. Imre A.I., Gomonai A.N., Kontros J.E., Zapesochny I.P., Zatsarinny O.I. Electron-impact excitation of the Tl^+ ion // XVI ICPEAC (New-York, USA). – 1989. – P. 876.
 19. Ovcharenko E.V., Imre A.I., Gomonai A.N., Hutykh Yu.I. Emission cross-sections of the In^{2+} ion VUV laser transitions at electron- In^+ ion collisions // *J. Phys. B Atom. Mol. Opt. Phys.* – 2010. – V. 43, No. 17. – P. 175206 (8pp.).
 20. Kozlov M. G. Absorption Spectra of Metal Vapors in a Vacuum Ultraviolet. – Moscow, Nauka, 1981 (in Russian).
 21. Baig M.A., Connerade J.P. New high-resolution study of the $6s$ subshell spectrum of Tl I // *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* – 1985. – V. 18, No. 17. – P. 3487–3497.
 22. Baig M.A. , Ahmad S. , Akram M. et al. The absorption spectrum of Tl in the vacuum ultraviolet: single and double

- excitations of $5d$, $6s$ and $6p$ electrons // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 1992. – V. 25, No. 8. – P. 1719–1734.
23. Back C., Pejcev V., Ross K.J., Wilson M. The ejected-electron spectrum of thallium vapour autoionising levels excited by low-energy electron impact // J. Phys. B: At. Mol. Phys. – 1983. – V.16. – P. 2413–2426.
24. Desclaux J.P. Relativistic effects in outer shells of heavy atoms / J.P. Desclaux, Yong-Ki Kim // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1975. – V. 8, No. 8. – P. 1177– 1181.
25. Migdalek J., Baylis W.E. Relativistic oscillator strengths and excitation energies for the $ns^2\ ^1S_0$ – $nsnp\ ^3P_1$, 1P_1 transitions. I. The mercury isoelectronic sequence // J. Phys. B: At. Mol. Phys. – 1985. – V. 18, No. 8. – P. 1533–1548.
26. Gomonai A.N., Imre A.I., Kontrosh E.E. Dielectronic recombination of a thallium ion // Optics and Spectroscopy. – 1996. – T. 81, No. 1. – P. 22–25.

© Ужгородський національний університет

УДК: 539.184.5

PACS: 34.80.Dp, 32.80.Dz

DOI: 10.24144/2415-8038.2018.44.136-140

В.І. Роман¹, О.О. Боровик^{1,2}

¹Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська, 21, 88017, Ужгород

²Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, 88000, Ужгород, Україна

e-mail: viktoriyaroman11@gmail.com

ЕЛЕКТРОННЕ ЗБУДЖЕННЯ КВАЗІМЕТАСТАБІЛЬНОГО СТАНУ ($4p^5 5s 5p$)⁴S_{3/2} АТОМА РУБІДІЮ

Експериментально досліджено електронне збудження квазіметастабільного стану ($4p^5 5s 5p$)⁴S_{3/2} атома рубідію в діапазоні енергій зіткнень від порогу до 19 еВ. Функція збудження, яка одержана при моноенергетичності електронного пучка 0.12 еВ, вказує на наявність припорогових резонансів негативного іона рубідію. Здійснено порівняння з експериментальними та теоретичними перерізами збудження квартетного автоіонізаційного стану ($4p^5 4d 5s$)⁴P_{1/2} атома рубідію та квазіметастабільного стану ($3p^5 4s 4p$)⁴S_{3/2} атома калію. Максимальне значення перерізу збудження стану ($4p^5 5s 5p$)⁴S_{3/2} складає $\sigma = 3.77 \times 10^{-18}$ см².

Ключові слова: атом, збудження, рубідій, квазіметастабільний стан.

Вступ

Цікавою особливістю, яка проявляється при збудженні p^6 оболонки у важких лужних атомах, є ефект конфігураційного змішування між квартетними та дублетними рівнями. Якщо квартетні рівні при цьому зберігають метастабільність по відношенню до автоіонізації, то можливим є утворення “квазіметастабільних” станів атома [1]. Для таких станів є відкритими радіаційний і електронний канали розпаду. Це дає змогу спостерігати їх як в енергетичних спектрах ежектованих електронів, так і в оптичних спектрах випромінювання [2, 3].

Ще однією особливістю, яка є характерною для майже всіх $p^5 n_1 l_1 n_2 l_2$ автоіонізаційних станів (АІС) лужних атомів є наявність на їх функціях збудження інтенсивних резонансів в припороговій області енергій, походження яких можна пов'язати лише з утворенням короткоіснуючих станів негативного іона [4-6].

Радіаційний розпад АІС атомів калію та рубідію вперше досліджувався в [3]. У роботі представлено функції АІС з енергіями збудження 18.8 та 17 еВ, які відповідають лініям $\lambda = 720$ Å атома калію та $\lambda = 824$ Å атома рубідію. Автор попередньо ідентифікує дані АІС як квартети з конфігураціями $3p^5 4s 4p$ (K) та $4p^5 5s 5p$ (Rb).

Електронний канал розпаду квазіметастабільного стану ($3p^5 4s 4p$)⁴S_{3/2} атома калію

було вперше досліджено в роботі [7]. Ці дослідження показали ефективність методу електронної спектроскопії з використанням моноенергетичного електронного пучка для дослідження розпаду квазіметастабільних станів.

Наші перші результати дослідження електронного розпаду квазіметастабільного стану ($4p^5 5s 5p$)⁴S_{3/2} атома рубідію були представлені в [8], де розглянуто його функцію збудження в діапазоні енергій зіткнень до 3 еВ над порогом. Дана робота є продовженням цих досліджень. Ми представляємо детальний аналіз процесу електронного збудження квазіметастабільного ($4p^5 5s 5p$)⁴S_{3/2} стану із залученням інших експериментальних даних із функцій збудження квартетного ($4p^5 4d 5s$)⁴P_{1/2} АІС атома рубідію та квазіметастабільного ($3p^5 4s 4p$)⁴S_{3/2} стану атома калію.

Методика досліджень

Експериментальна техніка і методика проведення вимірювань описані в наших попередніх роботах [5, 9]. Тут коротко опишемо тільки основні деталі досліджень. Електронний спектрометр містив монохроматор первинного електронного пучка, аналізатор енергій ежектованих електронів та джерело пучка нейтральних атомів ефузійного типу [9]. Електронні спектри вимірювалися під "магічним" кутом спостереження 54.7° [10], при енергетичному розділенні

аналізатора 0.04 eV і моноенергетичності первинного електронного пучка 0.12 eV.

Функція збудження була одержана у вигляді нормованої на струм первинного електронного пучка інтенсивності лінії $(4p^5 5s 5p)^4 S_{3/2}$ (див. рис. 1) в спектрах при різних значеннях енергії зіткнень. Одержана таким чином функція являє собою енергетичну залежність повного ефективного перерізу збудження АІС у відносних одиницях. Оскільки співвідношення інтенсивностей ліній у спектрі є прямопропорційним співвідношенню абсолютних значень їх перерізів збудження, знаючи абсолютне значення перерізу АІС $(4p^5 5s^2)^2 P_{3/2}$, яке при 17.6 eV дорівнює $6.2 \times 10^{-18} \text{ см}^2$ [5], ми визначили абсолютне значення перерізу досліджуваного стану.

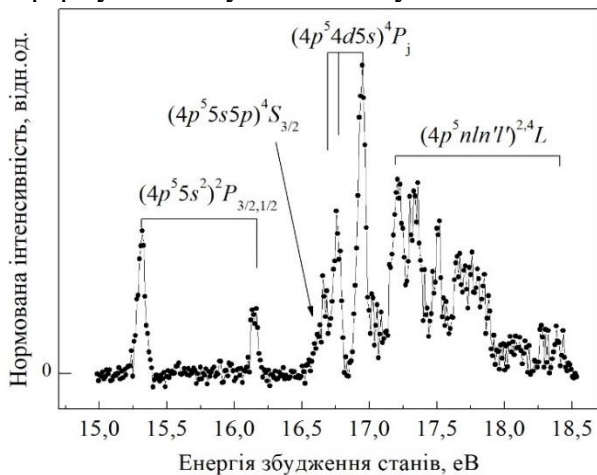


Рис. 1. Спектр ежектованих електронів атома рубідію при енергії зіткнень 18.5 eV.

Невизначеність перерізу збудження сягала 40%. Крім суми всіх апаратурних похибок, це наслідок того, що лінія, яка відповідає розпаду АІС $(4p^5 5s 5p)^4 S_{3/2}$ перекривається сусідньою, більш інтенсивною лінією (див. рис. 1), що відповідає розпаду $(4p^5 4d 5s)^4 P_{1/2}$ АІС (енергії збудження 16.64 eV та 16.69 eV [11], відповідно).

Результати та їх обговорення

На рисунку 2а) представлено функцію збудження квазіметастабільного стану $(4p^5 5s 5p)^4 S_{3/2}$ в діапазоні енергій зіткнень 16.7-19.2 eV. Переріз збудження характеризується наявністю слабого припорогового максимуму *k* та широкого максимуму близько 1.4 eV над порогом із максимальним значенням перерізу $\sigma = 3.77 \times 10^{-18} \text{ см}^2$. Навіть при наявному розкиді точок можна впевнено окреслити принаймні три структурні особливості при 17.8,

18.1 та 18.3 eV (позначені буквами *l*, *m*, *n*, відповідно). Така осциляційна поведінка перерізу може свідчити про утворення тут короткоіснуючих станів негативного іона Rb^- .

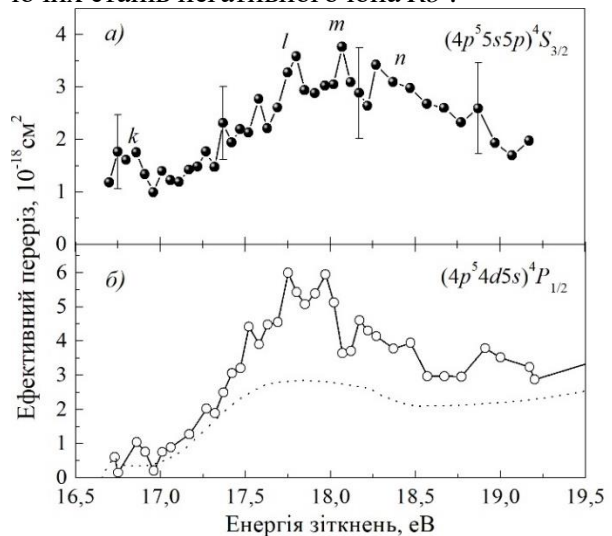


Рис. 2. Ефективні перерізи збудження квазіметастабільного $(4p^5 5s 5p)^4 S_{3/2}$ стану (а) та $(4p^5 4d 5s)^4 P_{1/2}$ АІС (б) атома рубідію. Пунктирна лінія – теоретичні розрахунки методом *R*-матриці з *B*-сплайнами [5].

Якщо порівняти даний переріз збудження із перерізом сусіднього по енергії збудження АІС $(4p^5 4d 5s)^4 P_{1/2}$ (див. рис. 2б)), то можна помітити подібну енергетичну поведінку – маленький припороговий максимум і наступний чітко виражений широкий максимум. Детальний теоретичний аналіз перерізу $(4p^5 4d 5s)^4 P_{1/2}$ [5] показав, що припорогове збудження даного АІС має виключно резонансний характер і розрахунки методом *R*-матриці з *B*-сплайнами (пунктирна лінія на рис. 2б)) прогноують наявність принаймні двох резонансів негативного іона Rb^- в цій області.

Аналогічний висновок можна зробити порівнявши перерізи збудження квазіметастабільних станів $(4p^5 5s 5p)^4 S_{3/2}$ атома рубідію та $(3p^5 4s 4p)^4 S_{3/2}$ атома калію (див. рис. 3). Загальна поведінка даних перерізів є різною – різкий припороговий максимум з осциляційною структурою $(3p^5 4s 4p)^4 S_{3/2}$ стану і більш широкий максимум перерізу збудження $(4p^5 5s 5p)^4 S_{3/2}$ стану, зсунутий на 1.5 eV над порогом. Аналіз перерізу збудження стану $(3p^5 4s 4p)^4 S_{3/2}$ разом з теоретичними розрахунками методом *R*-матриці з *B*-сплайнами (пунктирна лінія на рис. 3б)) показав, що резонансна осциляційна структура є суперпозицією шести парціальних перерізів станів іона *K* переважно з конфігурацією $(3p^5 4s 4p^2)$. Всі

парціальні перерізи містять по кілька вузьких резонансів приблизно однакової інтенсивності, що в кінцевому підсумку зумовлює складну структуру повного перерізу.

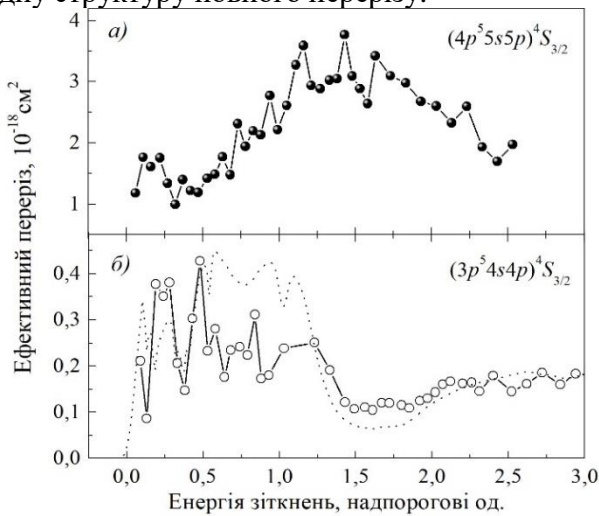


Рис. 3. Ефективні перерізи збудження квазімета-стабільних $(4p^5 5s 5p)^4 S_{3/2}$ стану атома рубідію (а) та $(3p^5 4s 4p)^4 S_{3/2}$ стану атома калію (б). Пунктирна лінія – теоретичні розрахунки методом R -матриці з B -сплайнами [5]. Експериментальні дані приведені в надпорогових одиницях, пороги збудження $(4p^5 5s 5p)^4 S_{3/2}$ та $(3p^5 4s 4p)^4 S_{3/2}$ станів – 16.64 еВ та 20.02 еВ, відповідно.

Слід також відмітити, що попередні дослідження припорогового збудження дублетних $(np^5(n+1)s^2)P_{3/2,1/2}$ АІС в атомах натрію, калію та цезію [12] показали, що картина процесу резонансного електронного збудження субвалентної p^6 оболонки в атомах лужних

металів представляє собою поступове ускладнення від натрію до цезію парціальної структури цих перерізів. Але разом із тим, суперпозиція великої кількості парціальних перерізів веде до видимого спрощення форми сумарного ефективного перерізу збудження станів. Це якраз і показує порівняння перерізів збудження квазімета-стабільних станів атома калію та рубідію – спрощення форми перерізу при переході до більш важчого атома. Але цей же факт та дослідження [12] вказують на те, що парціальна структура перерізу збудження $(4p^5 5s 5p)^4 S_{3/2}$ стану атома рубідію має бути ще більш ускладнена, ніж в атома калію. Більш детальну картину парціального складу перерізу збудження даного стану можуть дати тільки теоретичні розрахунки.

У майбутньому планується дослідження функції збудження квазімета-стабільного $(4p^5 5s 5p)^4 S_{3/2}$ стану при енергіях зіткнень до 100 еВ та порівняння її з оптичними даними [3].

Висновки

У роботі представлено дослідження електронного каналу розпаду квазімета-стабільного $(4p^5 5s 5p)^4 S_{3/2}$ стану атома рубідію в діапазоні енергій зіткнень до 3 еВ над порогом збудження. Аналіз поведінки перерізу збудження дослідженого стану та порівняння його з теоретичними й експериментальними даними перерізів збудження інших квартетних АІС вказують на складну парціальну структуру припорогового резонансного збудження за рахунок короткоіснуючих станів негативного іона Rb^- .

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- Mendelson A.J., Barty C.P.J., Sher M.H., Young J.F., Harris S.E. Emission spectra of quasimeta-stable levels of alkali-metals atoms // *Phys. Rev. A.* – 1987. – V. 35. – No. 5. – P. 2095–2101.
- Bogachev G.G., Marushka Ya.I. On the role of resonant processes in the excitation of certain KI^p emissions in electron-atom collisions // *XIX Int. Conf. on Photonic, Electronic and Atomic Collisions: Abstr. of Contrib. Papers.* – Vancouver, Canada, 1995. – P. 483.
- Богачев Г.Г. О радиационном распаде автоионизационных состояний атомов калия и рубидия // *УФЖ.* – 1974. – № 12. – С. 2061–2062.
- Borovik A., Zatsarinny O., Bartschat K. Resonance effects in electron and photon impact excitation of the p^6 subvalence subshell in alkali atoms // *J. Phys. B.* – 2009. – V. 42. – No. 4. – P. 044010–044020.
- Borovik A., Roman V., Zatsarinny O., Bartschat K. Electron impact excitation of the lowest doublet and quartet core-excited autoionizing states in Rb atoms // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 2013. – V.46, No. 1. – P.015203-015209.
- Боровик А.А. Динамика електронного возбудження квартетних состояний атомов калия // *Опт. спектр.* – 2009. – Т. 106. – № 2. – С. 187–192.
- Borovik A.A. Jr., Borovik A.A., Zatsarinny O., Bartschat K. Near-threshold electron-

- impact excitation of the $3p^5 4s 4p^4 S_{3/2}$ quasimetastable state in potassium // *Phys. Rev. A.* – 2006. – V. 73. – P. 062701–062703.
8. Роман В.І. Електронне збудження стану $(4p^5 5s 5p)^4 S_{3/2}$ атома рубідію // В зб.: Матеріали та програма науково-технічної конференції “ФЕЕ-2014” – Суми. – С. 94.
 9. Borovik A.A. An electron spectrometer for studying autoionization processes in metal vapors // *UPJ.* –2008. – V. 53, No. 10. – P. 1021–1027.
 10. Berezhko E. and Kabachnik N. Theoretical study of inner-shell alignment of atoms in electron impact ionisation: angular distribution and polarisation of x-rays and Auger electrons // *J. Phys. B.* – 1977. – V.10. – P.2467-2477.
 11. Роман В.І., Купліаускіене А.В., Боровик О.О., Зацарінний О.І. Динаміка збудження автоіонізаційних станів атома рубідію і молекули Rb_2 при електрон-атомних зіткненнях // *Доповіді НАНУ.* – 2014, № 7. – С. 76–81.
 12. A. Borovik, O. Zatsarinny, K. Bartschat Excitation of the $np^5(n+1)s^2 \ ^2P_{3/2}$ autoionizing states in Na, K, and Cs atoms by low-energy electron impact // *J. Phys: Conf. Ser.* – 2009. – V.194. –P. 042018.

Стаття надійшла до редакції 20.10.2018 р.

В.І. Роман¹, А.А. Боровик^{1,2}

¹Інститут електронної фізики НАНУ, Україна, 88017, Ужгород, ул. Университетская, 21

²Ужгородський національний університет, Україна, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54,

ЕЛЕКТРОННОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ КВАЗИМЕТАСТАБИЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ $(4p^5 5s 5p)^4 S_{3/2}$ АТОМА РУБИДИЯ

Експериментально досліджено електронне возбудження квазіметастабільного стану $(4p^5 5s 5p)^4 S_{3/2}$ атома рубідію в діапазоні енергій зіткнень від порога до 19 еВ. Функція возбудження, отримана при моноенергетичності електронного пучка 0.12 еВ, вказує на наявність припорогових резонансів. Проведено порівняння з експериментальними і теоретичними сеченнями возбудження квартетного автоіонізаційного стану $(4p^5 4d 5s)^4 P_{1/2}$ атома рубідію і квазіметастабільного стану $(3p^5 4s 4p)^4 S_{3/2}$ атома калію. Максимальне значення сечення возбудження стану $(4p^5 5s 5p)^4 S_{3/2}$ рівно $\sigma = 3.77 \times 10^{-18} \text{ см}^2$.

Ключевые слова: атом, возбудження, рубідій, квазіметастабільне стан.

V.I. Roman¹, A.A. Borovik^{1,2}

¹Institute of Electron Physics. NAS of Ukraine, Ukraine, 88017, Uzhgorod, Voloshina Str., 54

²Uzhgorod National University, Ukraine, 88000, Uzhgorod, Universytetska Str., 21

ELECTRON-IMPACT EXCITATION OF THE $(4p^5 5s 5p)^4 S_{3/2}$ QUASIMETASTABLE STATE IN RUBIDIUM ATOM

Background: Among the metals, the alkali atoms possess the simplest electronic structure of their outer shells, consisting of one valence electron and a filled subvalent shell. This makes them a favorite test object for experimental and theoretical studies of different excitation and ionization processes. An important role of resonance processes in excitation of the $4p^5 n_1 l n_2 l_2$ autoionizing states in Rb atoms is expected from the evident resonance character of the autoionization contribution to the total ionization cross section and from the sharp rise of the excitation cross section close to the excitation thresholds of the lowest metastable and quasi-metastable autoionizing states. In the present work we consider the electron-impact excitation function of the $(4p^5 5s 5p)^4 S_{3/2}$ state in Rb atom. By comparing

with other data we analyze the excitation processes forming the shape of excitation function at near-threshold impact energies.

Methods: The measurements were carried out using an ejected-electron spectrometer consisting of a monochromator and an analyzer for electrons (both of 127° electrostatic type) and an atomic beam source. Sets of spectra were processed by subtracting the background intensity in deriving the line intensities. The ejected-electron excitation function of the $(4p^5 5s 5p)^4 S_{3/2}$ state was obtained as an incident-electron energy dependence of the corresponding line intensity. The cumulative relative uncertainty of the excitation cross section is estimated to be 40%.

Results: The ejected-electron excitation function for the $(4p^5 5s 5p)^4 S_{3/2}$ state was studied in an impact energy region from the excitation threshold up to 3 eV above it. The excitation function shows small sharp resonance just above the threshold and a broad resonance lying about 1.5 eV above it with a “fine structure” k - n . The wide, asymmetric shape of these features suggests the combined effect of several overlapping resonances which are typical for excitation of the subvalence shells in heavy alkali atoms. A comparison of the excitation function was made with the excitation functions of the close-lying $(4p^5 5s 5p)^4 P_{1/2}$ state and $(3p^5 4s 4p)^4 S_{3/2}$ quasimetastable state in potassium. The cross section reaches its maximum value of $3.77 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$.

Conclusions: The total excitation cross section of the $4p^5 4s 4p^4 S_{3/2}$ quasimetastable level in rubidium has been investigated experimentally for incident electron energies up to 3 eV above the excitation threshold. In the experimental energy dependence of the cross section a complicated structure was found due to core-excited Rb^- resonances.

PACS NUMBER: 34.80.DP

REFERENCES

- Mendelson A.J., Barty C.P.J., Sher M.H., Young J.F., Harris S.E. Emission spectra of quasimetastable levels of alkali-metals atoms // *Phys. Rev. A.* – 1987. – V. 35. – No. 5. – P. 2095–2101.
- Bogachev G.G., Marushka Ya.I. On the role of resonant processes in the excitation of certain KI^b emissions in electron-atom collisions // *XIX Int. Conf. on Photonic, Electronic and Atomic Collisions: Abstr. of Contrib. Papers.* – Vancouver, Canada, 1995. – P. 483.
- Bogachev G.G. On radiative decay of autoionizing states of potassium and rubidium atoms // *Ukr. Phys. J.* - 1974. - No. 12. - P. 2061-2062.
- Borovik A., Zatsarinny O., Bartschat K. Resonance effects in electron and photon impact excitation of the p^6 subvalence subshell in alkali atoms // *J. Phys. B.* – 2009. – V. 42. – No. 4. – 044010–044020.
- Borovik A., Roman V., Zatsarinny O., Bartschat K. Electron impact excitation of the lowest doublet and quartet core-excited autoionizing states in Rb atoms // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 2013. – V.46. – P.015203-015209.
- Borovik A.A. Dynamics of electron impact excitation of quartet states in potassium atom // *Opt. Spectr.* - 2009. - V. 106. - P. 187-192.
- Borovik A.A. Jr., Borovik A.A., Zatsarinny O., Bartschat K. Near-threshold electron-impact excitation of the $3p^5 4s 4p^4 S_{3/2}$ quasimetastable state in potassium // *Phys. Rev. A.* – 2006. – V. 73. – P. 062701–0627.
- Roman V.I. Electron impact excitation of the $(4p^5 5s 5p)^4 S_{3/2}$ state of rubidium atom // In the book: *Materials and program of the scientific and technical conference "FEE-2014"* - Sumy. - P. 94.
- Borovik A.A. An electron spectrometer for studying autoionization processes in metal vapors // *UPJ.* –2008. – V. 53. – P. 1021–1027.
- Berezhko E. and Kabachnik N. Theoretical study of inner-shell alignment of atoms in electron impact ionisation: angular distribution and polarisation of x-rays and Auger electrons // *J. Phys. B.* – 1977. – V.10. – P.2467-2477.
- Roman V.I., Kupliauskiene A.V., Borovik A.A., Zatsarinny O.I. Excitation dynamics of autoionizing states in rubidium atom and molecule Rb_2 in electron-atom collisions // *Reports of NASU.* – 2014. – V. 7. – P. 76–81.
- A. Borovik, O. Zatsarinny, K. Bartschat. Excitation of the $np^5(n+1)s^2 \text{ } ^2P_{3/2}$ autoionizing states in Na, K, and Cs atoms by low-energy electron impact // *J. Phys: Conf. Ser.* – 2009. – V.194. –P. 042018.

УДК: 539.184.5

PACS: 34.80.Dp, 34.80.Gs

DOI: 10.24144/2415-8038.2018.44.141-147

А.І. Булгакова, А.М. Завілопуло

Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська, 21, 88017, Ужгород
e-mail: alla.bulgakova.uzh@gmail.com

МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МОЛЕКУЛИ ГЛЮТАМІНУ

Проведені мас-спектрометричні дослідження глютаміну методом пучків, що перетинаються у діапазоні енергій бомбардуючих електронів 6–70 еВ і при температурах джерела 340–460К. Експеримент виконувався на установці з монопольним мас-спектрометром (МС) типу МХ-7304А, який відноситься до класу динамічних аналізаторів мас з іонізацією електронним ударом. Проведено детальний аналіз одержаних мас-спектрів молекули глютаміну.

Ключові слова: молекула, електрон, мас-спектрометрія, глютамін.

Вступ

Амінокислоти – молекули життєво важливих органічних сполук, що одночасно містять у своєму складі аміно (-NH₂) та карбоксильну (-COOH) групи. Вони є мономерними одиницями білків, у складі яких залишки амінокислот з'єднані пептидними зв'язками. Більшість білків побудовані із комбінації дев'ятнадцяти «первинних» амінокислот, тобто таких, що містять первинну аміногрупу, і однієї «вторинної» амінокислоти проліну або імінокислоти (містить вторинну аміногрупу), що кодується генетичним кодом. Їх називають стандартними або протеїногенними амінокислотами [1,2]. Чималу кількість амінокислот виявлено в міжзоряних хмарах та в метеоритах, що сприяє розповсюдженню гіпотези про позаземне походження життя на Землі. В той же час в експериментах Юрі та Міллера [3,4] було переконливо продемонстровано синтез значної кількості амінокислот в іскровому розряді, що імітував процеси в атмосфері на ранніх етапах історії Землі. Взагалі, застосування фізичних методів досліджень при вивченні складних органічних молекул обіцяє чимало відкриттів на шляху пізнання таїн живої матерії. Через це актуальність теми роботи є цілком очевидною.

Вивчення взаємодій випромінювання заряджених часток, інфрачервоного та ультрафіолетового, з біологічними об'єктами дає важливу інформацію як про молекулярну структуру цих об'єктів, так і про процеси, які відбуваються в них на атомному і молекулярному рівнях. Одним з важливих

методів дослідження структури речовини та фізичних процесів, які відбуваються в ній є мас-спектрометричний і спектральний аналіз [5, 6].

Амінокислоти, що відносяться до найбільш важливих органічних сполук, будучи структурними «цеглинами» білків, широко досліджуються як експериментальними так і теоретичними методами [7-10]. При розвитку різної патології в біологічних тканинах змінюється склад флуорофорів, що призводить до змін в їх спектрах флуоресценції [5]. З другого боку, властивості білків визначаються характеристиками складових амінокислот, яких налічується понад 20 серед них такі як фенілаланін, пролін, гістидин, гліцин, глютамін, метіонін. При цьому максимальний негативний заряд локалізовано як на атомах кисню карбоксильної групи так і на атомах кисню. На всіх же атомах водню локалізовано позитивний заряд. Зауважимо, що в індольному кільці триптофану і атомі кисню, якій примикає до бензольного кільця тирозину також спостерігається зосередження значної кількості негативного заряду на атомі азоту, що міститься. Дослідження механізмів і особливостей цих процесів, крім методів оптичної спектроскопії, можливе за допомогою методів взаємодії з повільними електронами, які включають електронну мас-спектроскопію, тобто вивчення мас-спектрів, температурних залежностей виникнення позитивних іонів-фрагментів, дисоціативної іонізації молекул амінокислот

під дією низькоенергетичних (4-30 eV) електронів та визначення енергій появи іонізованих фрагментів. Вказані аспекти є, без сумніву, актуальною задачею, яка досліджувалася у даній роботі.

Експеримент

Експеримент виконувався на установці з монопольним мас-спектрометром (МС) типу МХ-7304А, який відноситься до класу динамічних аналізаторів з іонізацією електронним ударом. Монопольний мас-аналізатор, на відміну від квадрупольного розділяє іони не тільки ортогонально, але також і в напрямку входу частинок в аналізатор. Таким чином, пучок іонів на виході з джерела іонів повинен бути паралельним, монокінетичним і спрямованим уздовж осі аналізатора. Для покращення ефективності іонізації і отримання оптимальних режимів роботи було проведено моделювання серійного джерела іонів, що дозволило виявити ряд його недоліків, а з метою їх усунення запропонована нова конструкція [11]. Експериментальне випробування роботи модернізованого катодного вузла показало, що корисний сигнал на колектор іонів збільшився в 9 разів. Особливо слід відзначити, що поле катода не викликає відхилення електронів за межі області іонізації, що суттєво збільшує ефективність іоноутворення. Модернізоване таким чином джерело іонів [12], працює в режимі стабілізації електричного струму і дозволяє отримувати пучки електронів регульованої енергії в діапазоні 4-90 eV при струмах порядку 0.003-0,3 mA і неоднорідності по енергіях не більше $\Delta E=250$ meV (повна ширина на половині висоти максимуму розподілу). При вимірюванні великих значень корисного сигналу іонний струм реєструється циліндром Фарадея, а для реєстрації слабких сигналів корисний сигнал детектується ВЕП. Надійний контроль основних параметрів мас-спектрометра здійснюється комп'ютером, що дозволяє вимірювати як мас-спектри, так і функції іонізації молекул електронним ударом. Калібрування шкали мас проводилося по мас-спектрам ізотопів Kг і Хе, а шкала енергій електронів - по початковій ділянці функції іонізації атома Kг і молекули азоту. Пучок досліджуваних молекул глютаміну отримували за допомогою ефузійного

джерела, температура якого могла змінюватися в широких межах. Це давало можливість досліджувати температурні залежності утворення різних фрагментів досліджуваної молекули.

Експериментальна методика мас-спектрометричних досліджень відпрацьовувалася на атомарних [13] і молекулярних [14] об'єктах, в тому числі на біомолекулах [15, 16]. Експеримент проводився в три етапи. На першому готувалися умови для досліджень: відкачувалась камера до глибокого вакууму, разом з прогрівом вузлів установки для створення оптимальних режимів роботи мас-спектрометра і ефузійного джерела молекул. На другому етапі перевірялися параметри мас-спектрометра на відповідність паспортним даним і виконувалось калібрування шкали мас по ізотопним пікам атомів Kг і Хе і шкали енергій по початковим ділянкам (4-15 eV) функцій іонізації Kг і N₂. Після цього проводилися безпосередньо виміри мас-спектрів, таким чином щоб забезпечити точність на рівні 3÷5%. Температурні залежності утворення позитивних іонів фрагментів вимірювались за допомогою спеціального прецизійного пристрою зі зворотним зв'язком, що дозволяло підтримувати температуру молекул в газовій фазі з точністю $\pm 0,05$ K.

Результати та їх обговорення

Молекула глютаміну. Молекули амінокислот існують у вигляді різних конформерів [10]. Вони можуть описуватися двома структурними елементами – аміно та карбоксильною групою (див. рис.1). Карбоксильна група може обертатися, а атом водню – орієнтуватися як у напрямку азоту, так і у протилежному напрямку. Можливим є також об'єднання цих двох структурних елементів з утворенням конформерів з найменшими значеннями внутрішньої енергії. Крім того, на конформаційну мінливість молекул впливає її здатність переорієнтовувати гнучку групу –COOH та амінну групу з утворенням різних внутрішньо-молекулярних водневих зв'язків: між неподіленою парою атомів азоту та атомом водню гідроксильної групи (N...H-O), або ж зв'язок між атомом водню амінної групи й атомом кисню карбонільної (N-H...O=C) та гідроксильної (N-H...O-H) груп.

Глютамін, як яскравий представник стандартних амінокислот, що входять до складу білка, являє собою 2-амінопентанамід-5-ову кислоту $C_5H_{10}N_2O_3$, $m/z=146$, температуру плавлення - 458 K [17]. На рис. 1 показані різні варіанти представлення структурної формули глютаміну.

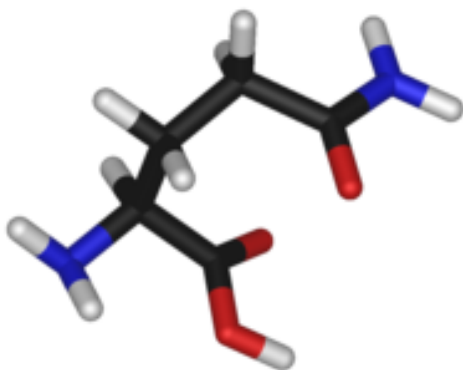
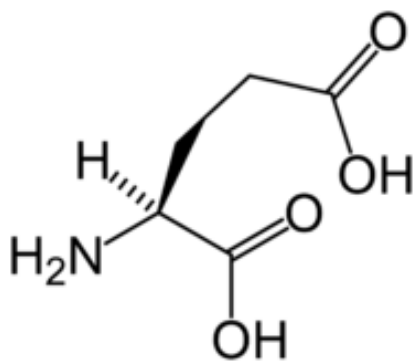
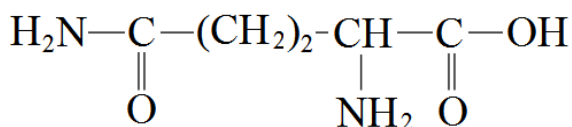


Рис. 1. Різні види структурної формули глютаміну.

Зазначимо, що домінуючий канал фрагментації іонізованої молекули глютаміну, як і інших молекул амінокислот, зумовлений втратою нейтрального радикала $COOH$. При цьому виникає перехідний іон. Материнський іон-прекурсор з внутрішньою енергією, меншою за енергію його дисоціації, залишається стабільним. Іонізація призводить до послаблення зв'язків молекулярного іона порівняно з нейтральним прекурсором (рис 1).

Мас-спектр. Зауважимо, що практично відсутні роботи присвячені взаємодії електронів з глютаміном, але є велика

кількість робіт по взаємодії фотонів з молекулами амінокислот [18-22]. Що стосується мас-спектрометричних досліджень, то, крім мас-спектрів в стандартних базах даних NIST і SDBS [23-24], інших даних нами не знайдено.

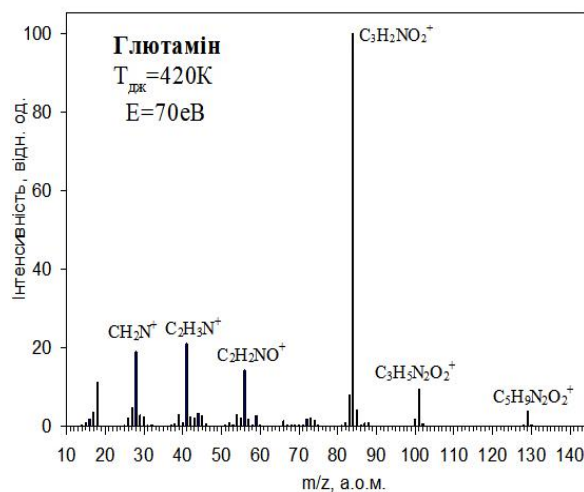
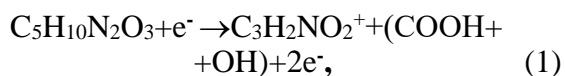
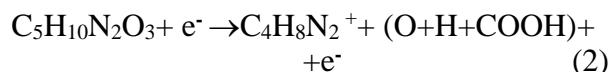


Рис. 2. Мас-спектр молекули глютаміну в діапазоні 10÷150 а.о.м.

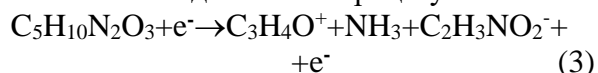
Нами проведені мас-спектрометричні дослідження глютаміну методом пучків, що перетинаються у діапазоні енергій бомбардуючих електронів 10–70 eV і при температурах джерела 340-440K. На рис. 2 показано мас-спектр молекули глютаміну, отриманий при температурі джерела 420 K. Як видно з рисунку, домінуючим у мас-спектрі є пік, що відповідає іону-фрагменту з $m/z=84$ а.о.м., тобто фрагменту $C_3H_2NO_2^+$ або $C_4H_8N_2^+$, який може утворюватися за рівняннями:



Або



В області малих мас спостерігаються піки, що відповідають $m/z=28$ (CH_2N^+), 41 ($C_2H_3N^+$), 56 (C_3H_4O). Поява найбільш інтенсивного серед них фрагмента C_3H_4O можлива внаслідок такого процесу:



Що стосується мас-пиків в інтервалі 85-130 а.о.м., то тут є тільки два відносно інтенсивних піка з $m/z=101$ ($C_3H_5N_2O_2^+$) і 129 ($C_5H_9N_2O_2^+$). В таблиці 1 надано порівняння

наших результатів з даними [23-24]. Спостерігається непогане узгодження приведених відносних величин мас-пиків, причому температура випаровування молекул глютаміну надана тільки в [24] і вона дорівнювала 429 К, тобто вона на 10 К більше, ніж в нашому експерименті. Оскільки температура джерела сильно впливає на процес фрагментації, то можливим поясненням суттєвої різниці в 1,75 раз у величинах пиків для іонів фрагментів NH_2^+ і OH^+ є температура.

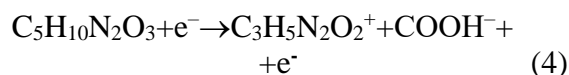
Таблиця 1

Порівняння відносних інтенсивностей іонів-фрагментів молекули глютаміну

m/z	Іон	Наші дані	NIST [23]	SDBS [24]
16	NH_2^+	2,68	4.69	4,7
17	NH_3 (OH^+)	6,47	6.69	6,7
18	H_2O^+	11,10	8.99	9,0
28	CH_2N^+	25,99	26.09	26,1
29	CH_3N^+	2,82	3.39	3,4
30	CH_4N^+	2,48	3.7	3,4
41	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$	24,99	26.49	26,5
42	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$	2,22	3.09	3,1
43	C_3H_7	1,95	2.59	2,6
45	COOH^+	3,85	4.19	4,2
55	C_2HNO^+	2,79	3.49	3,5
56	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$	17,86	18.69	18,7
59	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}^+$	3,78	4.49	4,5
73	$\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2^+$	2,78	2.99	3,0
83	C_3HNO_2^+	8,91	9.69	9,7
84	$\text{C}_3\text{H}_2\text{NO}_2^+$ ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2^+$)	100	100	100
85	$\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}_2^+$	4,49	4.99	5,0
100	$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2^+$	1,97	2.19	2,2
101	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2^+$	9,99	10.39	10,4
129	$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2^+$	3,89	4.09	4,1
146	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3^+$	-	-	-

При спектроскопічних дослідженнях [20-22] показано, що в результаті фрагментації і дисоціації молекул амінокислот в оптичних спектрах інтенсивно випромінюють лінії, які

належать до карбоксильної ($-\text{COOH}$), аміногрупи ($-\text{NH}_2$), молекули азоту, монооксиду вуглецю та ціану [21]. Найменшу енергію мають зв'язки C-C, N-C, C-O, що призводить до фрагментації молекули глютаміну електронним ударом і появою в мас-спектрі іонів-фрагментів карбоксильної, аміно- груп. Наприклад, пик масою $m=101$ а.о.м. ($\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2^+$) може утворюватися внаслідок розриву зв'язку $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$, що супроводжується передачею протона від групи COOH :



Слід наголосити, що більш детальне пояснення процесів фрагментації молекули глютаміну електронним ударом потребує ретельних квантово-хімічних розрахунків енергій та довжин зв'язків. Тому рівняння (1)-(4) можуть мати інші складові в залежності від результатів таких розрахунків, як показано в [21].

Отримані результати свідчать про складні процеси, що відбуваються при взаємодії електронів з молекулою глютаміну, особливо складний характер мають температурні залежності утворення позитивних іонів-фрагментів.

Висновки

Зроблено аналіз мас-спектрометричних досліджень молекули глютаміну. Отримані мас-спектри та проведено порівняння з результатами баз даних SDBS та NIST, показано, що вони в основному співпадають.

Висока ефективність виникнення іонних фрагментів молекули глютаміну та сильна температурна залежність їх утворення при взаємодії з електронами свідчать про дуже складний механізм електронної фрагментації молекули глютаміну.

Автори висловлюють щире подяку Л.Г. Романовій за допомогу при написанні цієї роботи.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Якубке Х.Д. Аминокислоты. Пептиды. Белки / Х.Д. Якубке, Х. Ешкайт // Москва «Мир» - 1985. – 75 с.
2. Аналитика как инструмент клинической химии. Изд. Санкт-Петербург. 2011. 33с.
3. Miller S.L. Production of amino acids under possible primitive earth conditions // Science. – 1953. – V.117, N3046. May 15. – P. 528–529.

4. Miller S.L. and H.C. Urey. Organic compound synthesis on the primitive earth // *Science*. – 1959. – V.130, N3370. July 31. – P. 245–251.
5. Черницький, Е.И. Слобожанина Спектральний люмінесцентний аналіз в медицині. Минск, Наука і техніка - 1989. – 140 с.
6. B.O. Golichenko, V.M. Naseka, V.V. Strelchuk, O.F. Kolomys. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 2017. V. 20, N 3. P. 297-304. doi: <https://doi.org/10.15407/spqeo203.297>
7. Christopher M. Jones, Matthew Bernier, Erin Carson, Kathryn E. Colyer, Rachel Metz, Anna Pawlow, Emily D. Wischow, Ian Webb, Erica J. Andriole, John C. Poutsma. Gas-phase acidities of the 20 protein amino acids. *International Journal of Mass Spectrometry*. 2007. 267 (27) 54–62
8. E.P.L. Hunter and Sharon G. Lias. Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, V. 27, No. 3, 1998. P. 414-456.
9. Tatiana Domratcheva, Bella L. Grigorenko, Ilme Schlichting, and Alexander V. Nemukhin. Molecular Models Predict Light-Induced Glutamine Tautomerization in BLUF Photoreceptors. *Biophysical Journal* Volume 94 May 28 3872–3879.
10. Fatma Kandemirli, Murat Saracoglu, Mohammed A. Amin, Murat A. Basaran, Can Dogan Vurdu. The Quantum Chemical Calculations of Serine, Therionine and Glutamine. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 3819 – 3827.
11. Агафонова А.С., Сурков В.А., Завилопуло А.Н., Миронец Е.А. Джерело іонів // Патент України № 58673 от 098.2010.
12. N. Zaviropulo, E. A. Mironets, and A. S. Agafonova // *Instruments and Experimental Techniques*, 2012, Vol. 55, No. 1, pp. 65–71.
13. О.Б. Шпенник, А.М. Завилопуло, О.В. Пилипчинець. Іонізація телуру в газовій фазі електронами. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.* 2018. № 5 С.44-52
doi: doi.org/10.15407/dopovidi2018.04.044
14. О.Б. Шпенник, О.В. Пилипчинець, А.М. Завилопуло. Фрагментація молекули РТСДА електронним ударом. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.* 2018. № 2. С. 43-49. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.02.043>
15. Ostroverkh, A. Zaviropulo, O. Shpenik. Ionization of adenine and thymine molecules by electron impact. // *MPS- -2018. Budapest. Book of Abstracts*. P. 31
16. A.N. Zaviropulo, O.B. Shpenik, A.N. Mylymko, V.Yu. Shpenik, O.V. Pylypchynets *Mass spectrometry of D-ribose molecules // MPS-2018. Budapest. Book of Abstracts*. P. 26
17. А.А. Банышев, Е.П. Вржещ, Е.А. Ширшин. Применение лазерной флуориметрии для определения влияния аминокислотной замены на индивидуальные фотофизические параметры флуоресцирующей формы флуоресцентного белка mRFP1 // *Квантовая электроника*. – 2009. – Т.39, № 3.- С.273-278.
18. А.А. Банышев, Е.А. Ширшин, В.В. Фадеев. Определение фотофизических параметров молекулы триптофана методами лазерной флуориметрии // *Квантовая электроника*. – 2008. – Т.31, №1. – С. 77-81.
19. А.А. Генерал, М.И. Мигович, В.А. Кельман, Ю.В. Жменяк, В.В. Звенигородский. Спектрально-люминесцентные свойства молекулы глицина в газовом розряде // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2015. – Т. 82, № 6. – С. 956–960.
20. Мигович М.І. В.А. Кельман. Теоретичне та експериментальне вивчення спектроскопічних характеристик ароматичних амінокислот // *Укр. фіз. журн.* – 2014. – Т. 59, № 6. – С. 581–588.
21. Мигович М.І. В.А. Кельман. Експериментальне дослідження та квантово-хімічні розрахунки спектрально-люмінесцентних властивостей молекули проліну // *Журнал фізичних досліджень*. – 2017. – Т. 21, № 1/2. – С. 1801-1-1802-2
22. Мигович М.І. В.А. Кельман. Исследование спектрально-люминесцентных свойств молекулы треонина // *Оптика и спектроскопия*. – 2016. – Т 121, № 1. – С. 69–74.
23. NIST. Електронний ресурс: <https://webbook.nist.gov>
24. SBSDB. Електронний ресурс: <https://sdbdb.aist.go.jp>

Стаття надійшла до редакції 07.12.2018 р.

А.И. Булгакова, А.Н. Завилопуло

Институт электронной физики НАНУ, Украина, 88017, Ужгород, ул. Университетская, 21

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛЕКУЛЫ ГЛЮТАМИНА

Проведены масс-спектрометрические исследования глутамина методом пучков, пересекающихся в диапазоне энергий бомбардирующих электронов 6-70 эВ и при температурах источника 340-460К. Эксперимент выполнялся на установке с монополярным масс-спектрометром (МС) типа МХ-7304А, который относится к классу динамических анализаторов масс с ионизацией электронным ударом. Сделан анализ масс-спектрометрических исследований молекулы глутамина и проведено сравнение с результатами баз данных SDBS и NIST.

Ключевые слова: молекула, электрон, масс-спектрометрия, глутамин.

A.I. Bulhakova, A.N. Zavilopulo

Institute of Electron Physics NAS of Ukraine, Ukraine, 88017, Uzhgorod, Universitetska str., 21

MASS SPECTROMETRIC RESEARCH GLUTAMINE MOLECULE

Background: Amino acids are molecules of vital organic compounds, which simultaneously contain amino (-NH₂) and carboxyl (-COOH) groups. Currently, a large number of amino acids are found in interstellar clouds, meteorites. This contributes to the propagation of the hypothesis of the extraterrestrial origin of life on Earth. In general, the penetration of physical methods of research into the study of complex organic molecules is predicted and promises many discoveries in the path of knowledge of the mystery of living matter.

Methods: One of the important methods of studying the structure of matter and physical processes that occur in it is mass spectrometry and spectral analysis. The experiment was performed on a monopole mass spectrometer (MX) type MX-7304A, which belongs to the class of dynamical mass spectrometers with ionization by electron impact. The monopole mass analyzer, in contrast to the quadrupole, divides the ions not only orthogonally, but also in the direction of the input of particles into the analyzer. Thus, a bundle of ions at the outlet of the ion source should be parallel, monokinetic and directed along the axis of the analyzer. A bundle of investigated glutamine molecules was obtained using an effusion source whose temperature could vary widely. This made it possible to investigate the temperature dependence of the formation of various fragments of the investigated molecule. Measurements of mass spectra were carried out in such a way as to ensure accuracy of 3-5%. Temperature dependences of the formation of positive ions of fragments were measured using a special precision feedback device, which allowed maintaining the temperature of the molecules in the gas phase with an accuracy of $\pm 0,05$ K.

Results: Mass spectrometric studies of glutamine have been carried out by the method of bundles, which are transformed in the range of bombarding electrons energy 6-70 eV and at temperatures of 340-460 K. The dominant mass spectrum is the peak that corresponds to the ion-fragment with $m/z = 84$ a.o.m., which corresponds to the fragment C₃H₂NO₂⁺. The smallest energy is the C-C, N-C, C-O bonds, which leads to the fragmentation of the glutamine molecule by electron impact and the appearance of a carboxylic, amino group in the mass spectrum of the ion-fragments.

Conclusions: The high efficiency of the occurrence of ionic fragments of glutamate molecules and the strong temperature dependence of their formation in interaction with electrons indicate a very complex mechanism of electronic fragmentation of the glutamine molecule, which in turn significantly influences the composition of fluorophores.

Key words: molecule, electron, mass spectrometry, glutamine.

PACS NUMBER: 34.80.DP, 34.80.GS

REFERENCES

1. Yakubke Kh.D. Amino acids. Peptides. Squirrels / Kh.D. Yakubke, Kh. Eshkite // Moscow "Peace" –1985. –P. 75.
2. Analytics as a tool of clinical chemistry. Ed. St. Petersburg. 2011. –P. 33.
3. Miller S.L. Production of amino acids under possible primitive earth conditions // Science. – 1953. – V.117, N3046. May 15. – P. 528–529.
4. Miller S.L. and H.C. Urey. Organic compound synthesis on the primitive earth // Science. – 1959. – V.130, N3370. July 31. – P. 245–251.
5. Chernitsky, E.I. Slobozhanina Spectrum-luminescent analysis in medicine. Minsk, Science and Technology –1989. –P. 140.
6. B.O. Golichenko, V.M. Naseka, V.V. Strelchuk, O.F. Kolomys. Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2017. V. 20, N 3. P. 297-304. doi: doi.org/10.15407/spqeo203.297
7. Christopher M. Jones, Matthew Bernier, Erin Carson, Kathryn E. Colyer, Rachel Metz, Anna Pawlow, Emily D. Wischow, Ian Webb, Erica J. Andriole, John C. Poutsma. Gas-phase acidities of the 20 protein amino acids. International Journal of Mass Spectrometry. 2007. 267 (27) 54–62
8. E.P.L. Hunter and Sharon G. Lias. Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update. J. Phys. Chem. Ref. Data, V. 27, No. 3, 1998. P. 414-456.
9. Tatiana Domratcheva, Bella L. Grigorenko, Ilme Schlichting, and Alexander V. Nemukhin. Molecular Models Predict Light-Induced Glutamine Tautomerization in BLUF Photoreceptors. Biophysical Journal Volume 94 May 28 3872–3879.
10. Fatma Kandemirli, Murat Saracoglu, Mohammed A. Amin, Murat A. Basaran, Can Dogan Vurdu. The Quantum Chemical Calculations of Serine, Therionine and Glutamine. Int. J. Electrochem. Sci., 9 (2014) 3819 – 3827.
11. Agafonova A.S., Surkov V.A., Zavilopulo A.N., Mironets E.A. Source of ions // Patent of Ukraine № 58673 dated 09/08/2010.
12. N. Zavilopulo, E. A. Mironets, and A. S. Agafonova // Instruments and Experimental Techniques, 2012, Vol. 55, No. 1, pp. 65–71.
13. O.B. Shpenik, A.M. Zavilopulo, O.V. Pylypchynets. Ionization of tellurium in the gas phase by electrons. Dopov. Nac. akad. nauk ukr. 2018. No. 5 P.44-52 doi: doi.org/10.15407/dopovidi2018.04.044
14. O.B. Shpenik, O.V. Pylypchynets, A.M. Zavilopulo. Fragmentation of the PTCDA molecule by electron impact. Dopov Nac akad nauk ukr 2018. Number 2. C. 43-49. doi: https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.02.043
15. Ostroverkh, A. Zavilopulo, O. Shpenik. Ionization of adenine and thymine molecules by electron impact. // MPS-Budapest-2018. Budapest. Book of Abstracts. P. 31
16. A.N. Zavilopulo, O.B. Shpenik, A.N. Mylymko, V.Yu. Shpenik, O.V. Pylypchynets Mass spectrometry of D-ribose molecules // MPS-Budapest-2018. Budapest. Book of Abstracts. P. 26
17. Passport Glutamine 100286_sds_ru_ru.pdf
18. A.A. Banyshev, E.A. Shirshin, V.V. Fadeev. Determination of photophysical parameters of a tryptophan molecule by laser fluorimetry methods // Quantum Electronics. –2008. – T.31, №1. –P. 77-81.
19. A.A. General, M.I. Migovich, V.A. Kelman, Yu.V. Zhmenyak, V.V. Zvenigorodsky. Spectral-luminescent properties of glycine molecule in a gas discharge // Journal of applied spectroscopy. – 2015. –Vol. 82, No. 6. – P. 956-960.
20. Migovich M.I., V.A. Kelman. Theoretical and experimental study of spectroscopic characteristics of aromatic amino acids // Ukr. phys. journ –2014. – Vol. 59, No. 6. – P. 581-588.
21. Migovich M.I., V.A. Kelman. Experimental research and quantum-chemical calculations of the spectral-luminescent properties of the molecule of proline // ZHFD. - 2017. - Vol. 21, No. 1/2. - P. 1801-1-1802-2
22. Migovich M.I. V.A. Kelman. Study of the spectral-luminescent properties of the threonine molecule // Optics and Spectroscopy. –2016. –T 121, No.1. –P. 69–74.
23. NIST: <https://webbook.nist.gov/chemistry>
24. SBSD: <https://sdb.sdb.aist.go.jp>

УДК: 539.184.5

PACS: 82.80.Ms

DOI: 10.24144/2415-8038.2018.44.148-153

О.В. Снігурський, Л.Г. Романова, О.В. Папп, В.С. Вукстич

Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська, 21, 88017, Ужгород

e-mail: rappalex13@gmail.com

МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ ПРОЦЕСІВ ДИСОЦІАТИВНОЇ ІОНІЗАЦІЇ МОЛЕКУЛ ГЛУТАМІНУ

Здійснено експериментальне дослідження фрагментації молекул глутаміну електронами малих енергій. Основний акцент зроблено на механізмах утворення позитивно заряджених фрагментів із вихідних молекул. Головну увагу приділено енергетичним характеристикам виходу іонних фрагментів. Проведено інтерпретацію мас-спектру, та визначено хімічний склад основних іонних фрагментів.

Ключові слова: глутамін, іонізація, мас-спектр, потенціал появи.

Вступ

Амінокислоти – біологічно важливі органічні сполуки, які містять амінну ($-\text{NH}_2$) та карбоксильну ($-\text{COOH}$) групи, як правило, разом з бічним ланцюгом, специфічним для кожної амінокислоти.

Біля 20% людського тіла складається з білків. Білки відіграють вирішальну роль практично у всіх біологічних процесах, що відбуваються у живих організмах, а амінокислоти є їх структурними блоками. Оскільки більша частина наших клітин, м'язів та тканин складається з амінокислот, вони відповідальні за значне число важливих функцій організму, однією з найважливіших з яких є процеси метаболізму (обміну речовин).

Відомо, що взаємодія іонізуючого випромінювання з живими організмами має своїм наслідком ряд критичних ефектів, що відбуваються на генетичному рівні [1]. Деградація живих клітин пов'язана з прямою дією іонізуючого випромінювання високої енергії, з незворотними змінами при утворенні хімічно-активних радикалів у великій кількості, а також з виникненням канцерогенних змін у живих тканинах [2]. У той же час більшість подібних змін викликана саме вторинними, низько енергетичними ($< 100\text{eV}$) електронами, здатність яких до руйнування складових амінокислот призводить до фатальних розривів молекулярних зв'язків у живих

клітинах [3]. Саме тому взаємодія повільних електронів зі складними молекулами, в тому числі з молекулами амінокислот, викликає значний інтерес з точки зору відстеження перетворень у живих клітинах під дією іонізуючого випромінювання.

Не дивлячись на беззастережну важливість вивчення основних механізмів структурних змін у молекулах амінокислот під дією низькоенергетичного електронного удару, дані такого роду є далеко не повними та узгодженими. Згідно з базою даних Національного Інституту Стандартів США (NIST), наявні на сьогодні дані з деградації (фрагментації) молекул амінокислот є значною мірою суперечливими, у той час як відомості про потенціали іонізації "материнських" молекул та енергії появи їх іонізованих фрагментів взагалі викликають небезпідставний сумнів [4].

L-глутамін є заміною амінокислотою, а відповідно може утворюватися природним чином у організмі людини. Глутамін є найбільш поширеною амінокислотою в крові та інших рідинах організму людини [5]. Тим не менш, існують випадки (травми, або хвороби), коли потреби у глутаміні в організмі людини є більшими, ніж швидкість його утворення. Тому глутамін вважається умовно незамінною амінокислотою. Крім того, глутамін відіграє важливу роль для імунної системи та здоров'я кишечника (6).

Експеримент

Експериментальні дослідження проводилися з використанням мас-спектрометричного методу з використанням техніки молекулярного та електронного пучків, що перетинаються під кутом 90° з подальшою екстракцією продуктів іонізації та їх аналізу. Мас-спектрометричні вимірювання проводилися на експериментальній установці МИ1201. Магнітні мас-спектрометри МИ1201 отримали широке застосування в різних дослідницьких установах ще в 70–80-х роках минулого століття [7]. На сьогодні деякі елементи цих досить дорогих комплексів трохи застаріли і вичерпали свій ресурс. Тим не менше, за умови відповідної модернізації МИ1201, він може успішно експлуатуватися і надалі.

З метою покращення робочих параметрів вказаного приладу, а саме для реалізації нових схемних рішень, що мають на меті автоматизацію процесу мас-спектрометричного експерименту, які б забезпечували автоматичне керування розгорткою мас-спектру, роботою джерела іонів мас-спектрометра та реєстрацією ряду важливих параметрів експерименту (інтенсивності піків, відношення маси досліджуваних іонів до їх заряду – m/z , температури робочої речовини та елементів мас-спектрометра), було здійснено його суттєву модернізацію.

На рис. 1 зображено загальну блок-схему модернізованої системи реєстрації мас-спектрометра.

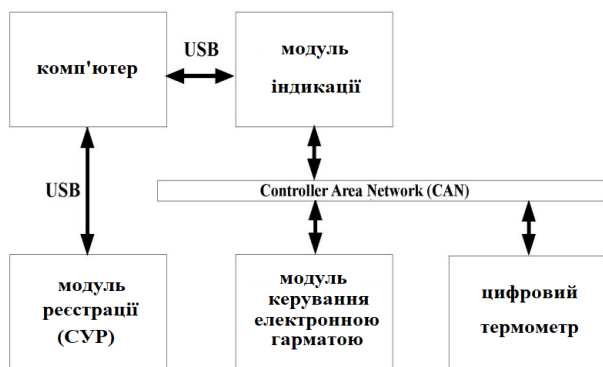


Рис. 1. Загальна блок-схема системи реєстрації.

У процесі експерименту зразок досліджуваної речовини був поміщений

ефузійну комірку циліндричної форми, яка знаходить у джерелі іонів мас-спектрометра. Джерела електронного та молекулярного пучків вводилися в оптимальні режими роботи. З метою дегазації внутрішніх стінок установки перед проведенням досліджень аналітичну частину та іонізаційну камеру установки прогрівали протягом 2 годин при температурі 150°C .

Ефузійне джерело розігрівалося до необхідної температури, останнє стабілізувалося цифровим термометром. Вимірювання температури проводилися із точністю $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Як вже згадувалося, амінокислоти можуть сильно потерпати від термічної деградації при зовнішньому нагріванні, тому вказані мас-спектри вимірювалися послідовно при різних значеннях температури. Проаналізовані дані показали, що оптимальним діапазоном значень температур є $60\text{--}120^\circ\text{C}$. Мас-спектри отримувалися при постійних значеннях температури ефузійної комірки і струму емісії іонізуючих електронів та були нормовані за основним (найбільш інтенсивний пік у спектрі) піком у спектрі. Крім мас-спектрів, також вимірювалися енергії іонізації вихідних молекул та потенціали (енергії) появи їх основних фрагментів. Вимірювання останніх проводилися у області енергій $8\text{--}12$ еВ. Експериментальні пороги іонізації вказаних об'єктів визначалися шляхом підгонки вимірюваних кривих іонізації з використанням алгоритму Маркуардта-Левенберга методу найменших квадратів.

Результати та їх обговорення

Вимірюваний мас-спектр молекули глутаміну представлений на рис. 2. На рис. 3–5 наведено порогові ділянки кривих виходу основних іонних фрагментів. Всі наведені криві демонструють подібну поведінку, та відрізняються тільки у нахилах у порогових ділянках, та у абсолютних значеннях потенціалів появи вказаних фрагментів.

Іонізація молекули глутаміну найімовірніше відбувається за рахунок неподіленої електронної пари атома азоту з подальшим розривом зв'язку з суміжним атомом вуглецю. Але відповідно до отриманого мас-спектру, видно, що

інтенсивність відповідних піків, а саме $m=16$ а.о.м., та $m=130$ а.о.м., є дуже мала. Подібна картина спостерігається і на мас-спектрах NIST[8]. Це може бути пов'язано з тим, що вищезгадані продукти іонізації не є позитивно заряджені та не можуть бути виявлені за допомогою мас-спектрометра та/або утворені позитивно заряджені фрагменти є нестабільними.

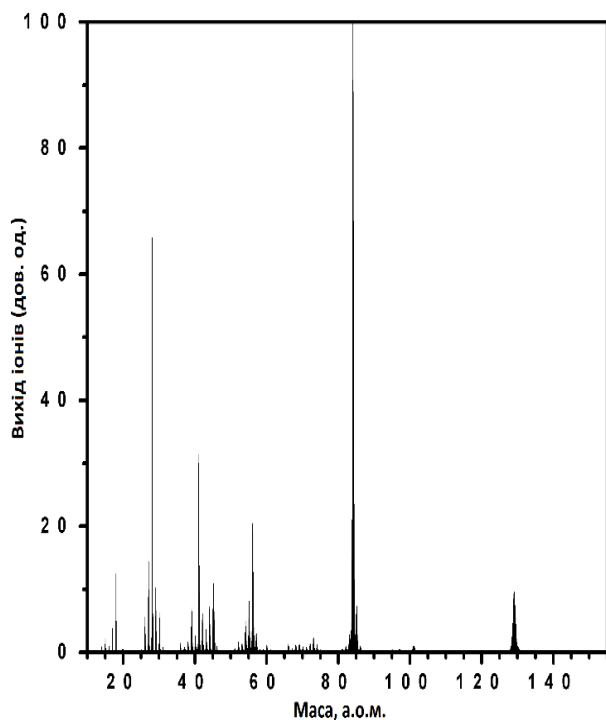
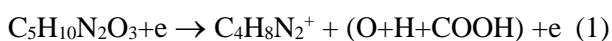


Рис. 2. Мас-спектр молекули глутаміну.

Найбільший пік мас-спектра глутаміну відповідає іону з масою $m=84$ а.о.м. Цей фрагмент може бути утворений у процесі втрати COOH та атомів водню і кисню, при дисоціації подвійного зв'язку карбонільної групи. Найімовірніше, що цей процес є не каскадним, тобто дисоціація відповідних зв'язків відбувається одночасно. Отже, канал утворення фрагмента $m=84$ а.о.м. можна записати так:



Значення енергії появи даного фрагмента було отримано експериментально, та склало 8.5 ± 0.2 еВ.

Наступним інтенсивним піком у мас-спектрі є фрагмент масою $m=56$ а.о.м., що у випадку мінімальної кількості структурних перетворень відповідає фрагменту $\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}$.

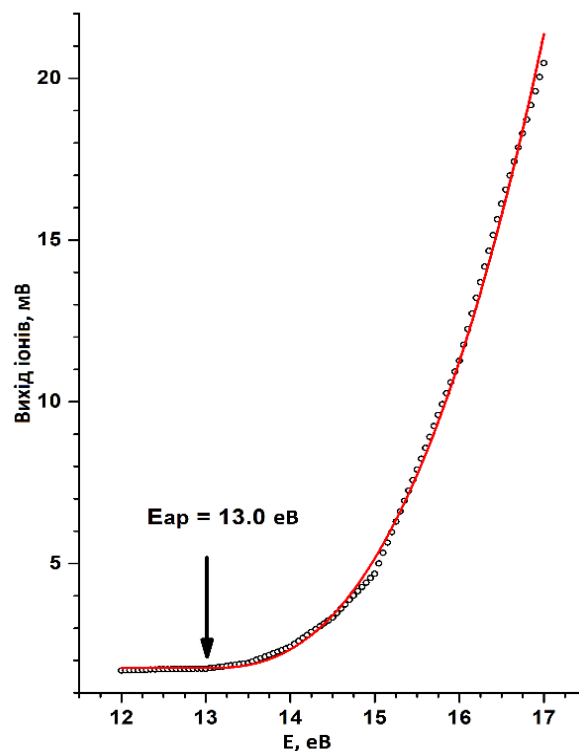


Рис. 3. Функція виходу іонного фрагмента $m=56$ а.о.м. Точки – дані експерименту. Суцільна крива – результат підгонки. Стрілка – положення порогу появи.

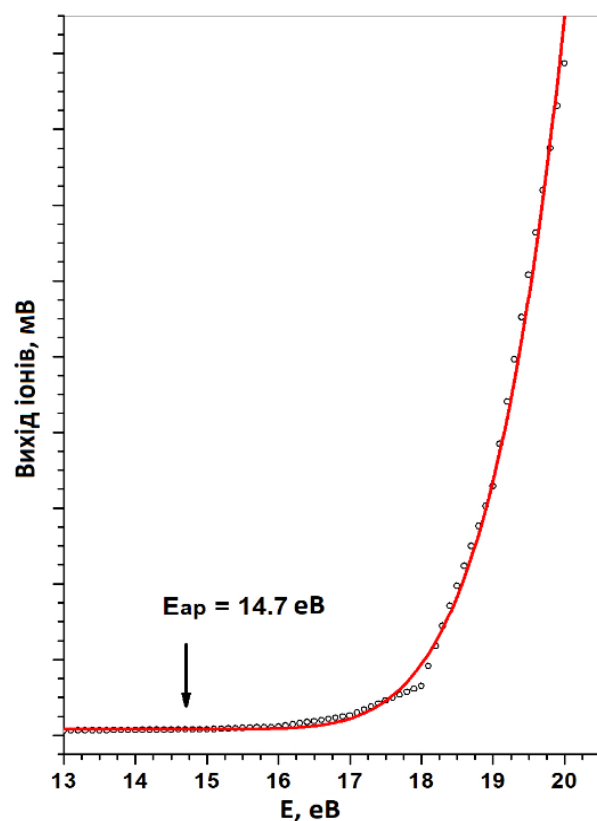


Рис. 4. Функція виходу іонного фрагмента $m=41$ а.о.м. Точки – дані експерименту. Суцільна крива – результат підгонки. Стрілка – положення порогу появи.

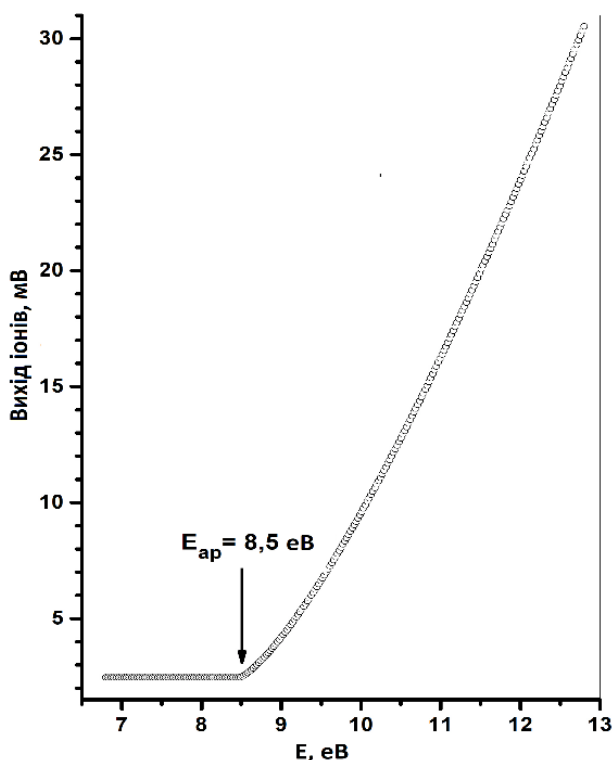


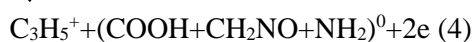
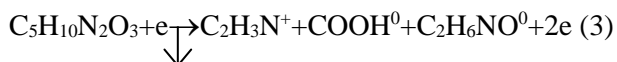
Рис. 5. Функція виходу іонного фрагмента $m=84$ а.о.м. Точки – дані експерименту. Суцільна крива – результат підгонки. Стрілка – положення порогу появи.

Цей фрагмент може утворитися за рахунок дисоціації зв'язку між атомами вуглецю скелетного ланцюга молекули за схемою:



Вимірне значення енергії появи фрагмента $m=56$ а.о.м. склало 13.0 ± 0.2 eV.

Катіон із масою $m=41$ а.о.м. може відповідати двом ізобарним іонам, а саме: C_3H_5 або C_2H_3N відповідно до наступних каналів дисоціації:



Пік з масою $m=28$ а.о.м. може бути пов'язаний з іонами HC-NH та CO. Потрібно наголосити, що саме HC-NH є характерним фрагментом при дисоціації молекул амінокислот. На рис.6 зображено схематично утворення фрагмента HC-NH.

Відповідно до наявних фотоелектронних спектрів [9] при взаємодії з низькоенергетичними електронами

глутамін утворює цикл та формує піроглутамінову кислоту, маса якої 129 а.о.м. Подальший розпад цієї структури під дією іонізуючого випромінювання призводить до утворення фрагментів із масами та інтенсивностями, аналогічними продуктам розпаду молекули глутаміну [8]. На рис.7 зображено структуру піроглутамінової кислоти.

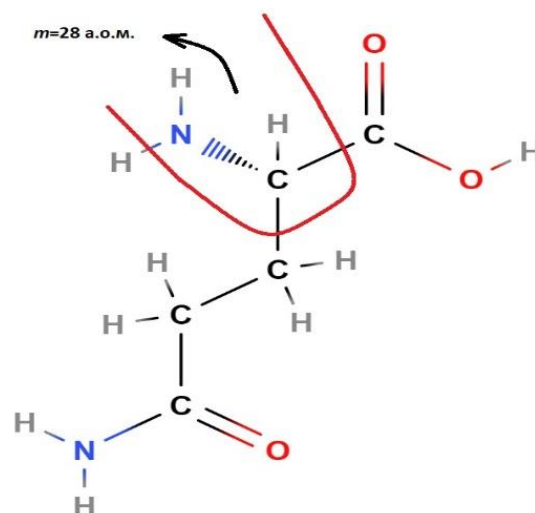


Рис.6. Схема утворення фрагмента $m=28$ а.о.м. з вихідної молекули глутаміну.

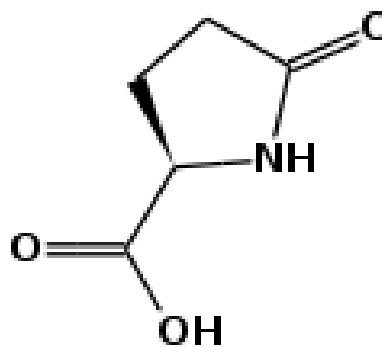


Рис.7. Структура піроглутамінової кислоти, $m=129$ а.о.м.

Даний іон присутній на отриманих нами мас-спектрах, тому, ймовірно, частина іонів у діапазоні мас 1-129 а.о.м. утворюється через вторинну дисоціацію піроглутамінової кислоти.

Висновки

У роботі представлено експериментальне дослідження можливих механізмів фрагментації молекул амінокислоти глутаміну повільними (<100

eV) моноенергетичними електронами. Отримано мас-спектри та значення енергій появи основних іонних фрагментів.

Аналіз мас-спектрів досліджуваної молекули глутаміну демонструє, що основним каналом її фрагментації є утворення іона $C_4H_8N_2^+$ масою $m=84$ а.о.м. Механізм його появи включає не тільки викид нейтрального фрагмента COOH, а також і одночасне відщеплення атомів водню та кисню.

Показано, що дисоціація найслабкішого зв'язку C-C $_{\alpha}$ не є основним каналом фрагментації молекули, та висунуто

припущення, що розрив останнього може призводити до утворення негативно заряджених та/або нестійких фрагментів, які не можуть бути відображені у мас-спектрі.

Присутність у мас-спектрі піка з масою $m=129$ а.о.м. може свідчити про утворення під дією низькоенергетичних електронів циклічної структури піроглутамінової кислоти і тому у діапазоні мас 1-129 а.о.м. фрагментні іони можуть бути утворені шляхом дисоціації як лінійної молекули, так і через вторинну дисоціацію циклічної структури.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Hong-Fang, J., Liang, S., Hong-Yu, Z.: Low lying energy levels of amino acids and its implications for origin of life. *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 756, 109–112 (2005).
2. Michael, B.D., O'Neill, P.A.: *Molecular biology. A sting in the tail of electron tracks.* Science, 287, 1603p (2005).
3. Doolittle, R.F.: Redundancies in protein sequences, in: Fasman, G. D., *Prediction of Protein Structures and the Principles of Protein Conformation*, New York: Plenum, pp. 599–623 (1989).
4. Black, A. (eds.): *The Molecular Origins of Life: Assembling Pieces of the Puzzle.*, Cambridge University Press (1998) 417p.
5. Krishna Rao, R.: Role of Glutamine in Protection of Intestinal Epithelial Tight Junctions. *Journal of Epithelial Biology and Pharmacology*, 5(1), 47–54. (2012).
6. Kim, H.: Glutamine as an Immunonutrient. *Yonsei Medical Journal*, 52(6), 892. (2011)
7. Масс-спектрометр МИ 1201. Руководство по эксплуатации.: Завод электронных микроскопов, Сумы, 1973, 64 с.
8. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database. (<http://webbook.nist.gov>). Доступно 11 січня 2019.
9. Cannington, P. H., & Ham, N. S.: The photoelectron spectra of amino-acids : A survey. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 15(1), 79–82. (1979).

Стаття надійшла до редакції 08.01.2018 р.

А.В. Снегурский, Л.Г. Романова, А.В. Папп, В.С. Вукстич
Институт электронной физики НАНУ, ул. Университетская, 21, 88017, Ужгород, Украина

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ПРОЦЕССОВ ДИССОЦИАТИВНОЙ ИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ ГЛУТАМИНА

Осуществлено экспериментальное исследование фрагментации молекул глутамин электронами малых энергий. Основной акцент сделан на механизмах образования положительно заряженных фрагментов из исходных молекул. Главное внимание уделено энергетическим характеристикам выхода ионных фрагментов. Проведено интерпретацию масс-спектра, и определены химический состав основных ионных фрагментов.

Ключевые слова: глутамин, ионизация, масс-спектр, потенциал появления.

A.V. Snegursky, L.G. Romanova, A.V. Papp, V.S. Vukstich
Institute of Electron Physics. NAS of Ukraine, Voloshina Str., 54,88017, Uzhgorod, Ukraine

MASS SPECTROMETRY OF PROCESSES OF DISSOCIATIVE IONIZATION OF GLUTAMINE MOLECULES

Background: Recently the interest in the radiation-implication-study of amino acids has rapidly increased due to the fundamental importance of the molecules of amino acids. Amino acids belong to biologically relevant organic substances involved in the live organisms. They serve as building blocks of proteins and intermediates in metabolism. The chemical properties of amino acids determine the biological activity of the proteins. The latter do not only catalyze most of the reactions in living cells, they also control all cellular processes. In addition, proteins contain the necessary information needed to determine the structure and the stability of the human body. The availability of such experimental data is the basis for developing new or improving existing theoretical models.

Methods: The electron-impact ionization mass-spectrometric technique was used being combined with the method of normally crossed molecular and electron beams. The experiments were carried out using a modified magnetic МИ-1201 mass-spectrometer. The mass-spectra of the above molecules have been measured together with the energy dependences of their ionization and dissociative ionization cross-sections.

Results: The work represents the mass-spectra of the glutamine molecules measured at energy of ionizing electrons 70 eV. The principal mass-spectra peaks have been identified. Despite the low relative intensity of the fragment ions, the energy dependences of their yield and the ionization potentials (energies) have been measured and obtained, respectively. The absolute values of the appearance energies of the main ionic fragments of the molecules under study have been determined.

Conclusions: The paper presents new data on the electron-impact fragmentation of the amino acid glutamine molecule and they are presented as being related to the formation of the ionized products due to the influence of low-energy ionizing radiation on the above molecule. A series of the produced fragments have been identified. The absolute appearance energies for some of them have been measured experimentally

Key words: molecule, ionization, glutamine, mass-spectrometry.

PACS: 82.80.MS.

REFERENCES

1. Hong-Fang, J., Liang, S., Hong-Yu, Z.: Low lying energy levels of amino acids and its implications for origin of life. *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 756, 109–112 (2005).
2. Michael, B.D., O'Neill, P.A.: Molecular biology. A sting in the tail of electron tracks. *Science*, 287, 1603p (2005).
3. Doolittle, R.F.: Redundancies in protein sequences, in: Fasman, G. D., Prediction of Protein Structures and the Principles of Protein Conformation, New York: Plenum, pp. 599–623 (1989).
4. Black, A. (eds.): The Molecular Origins of Life: Assembling Pieces of the Puzzle., Cambridge University Press (1998) 417p.
5. Krishna Rao, R.: Role of Glutamine in Protection of Intestinal Epithelial Tight Junctions. *Journal of Epithelial Biology and Pharmacology*, 5(1), 47–54. (2012).
6. Kim, H.: Glutamine as an Immunonutrient. *Yonsei Medical Journal*, 52(6), 892. (2011)
7. Mass-spectrometer МИ 1201. Users manual.: Electron optics factory, Symu, 1973, 64 p.
8. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database. (<http://webbook.nist.gov>). Доступно 11 січня 2019.
9. Cannington, P. H., & Ham, N. S.: The photoelectron spectra of amino-acids : A survey. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 15(1), 79–82. (1979).

УДК: 621.373.826.038.823

PACS: 52-25, 52. 80 Yr

DOI: 10.24144/2415-8038.2018.44.154-164

О.К. Шуаїбов, В.В. Данило, О.Й. Миня, А.О. Малініна, С.Ю. Неймет
Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, 88000, Ужгород,
e-mail: alexsander.shuaibov@uzhnu.edu.ua

НАНОСЕКУНДНИЙ РОЗРЯД В ПОВІТРІ АТМОСФЕРНОГО ТИСКУ З ЕКТОННИМ ВНЕСЕННЯМ ПАРІВ ЗАЛІЗА І МІДІ В ПЛАЗМУ ТА ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ В НАНОТЕХНОЛОГІЯХ

Наведено характеристики перенапруженого наносекундного розряду між електродами з нержавіючої сталі та електродом з міді і нержавіючої сталі в повітрі атмосферного тиску при міжелектродній віддалі $d = 3$ мм. Показано, що плазма такого розряду є джерелом УФ-випромінювання в спектральному діапазоні 200-300 нм на переходах атомів та іонів Заліза і Міді. Енергетичний внесок в плазму розряду досягав 0,1 Дж. Синтезовано тонкі наноструктуровані плівки оксидів Заліза при асистуванні процесу напилення ультрафіолетовим випромінюванням розряду.

Ключові слова: перенапружений наносекундний розряд, Залізо, Мідь, повітря, спектр випромінювання, ультрафіолет.

Вступ

Наносекундний і субнаносекундний сильнотривовий розряд в повітрі атмосферного тиску між металевими електродами є джерелом УФ випромінювання на переходах атомів та іонів матеріалу електродів (Мідь, Цинк, Залізо, Вольфрам тощо) у вузькому спектральному інтервалі 200-300 нм [1-3]. Внесення парів матеріалу електродів в плазму в сильному електричному полі відбувається за рахунок мікробухів неоднорідностей на поверхні металевих електродів, що призводило до внесення пари матеріалу електродів в плазму і утворенню ектонів [4]. На відміну від УФ-ВУФ ламп з накачуванням тліючим [5] або бар'єрним розрядом [6], «точкові» УФ-лампи можуть мати дуже малі об'єми плазми на рівні 1-5 мм³, тому вони знаходять застосування для калібрування спектральних приладів і різних оптичних елементів в УФ діапазоні спектру. При застосуванні для збудження перенапруженого розряду генераторів високої напруги тривалістю 1-2 нс між електродами з Міді, Заліза, Ніобію і Вольфраму були досліджені емісійні

характеристики відповідних точкових ламп в спектральному діапазоні 200-300 нм [7]. Менш дослідженими залишаються характеристики перенапружених розрядів тривалістю 50-100 нс у повітрі атмосферного тиску між електродами з нержавіючої сталі. Дослідження подібних розрядів відкриває можливості розробки безвіконного реактора, який є одночасно джерелом селективного УФ випромінювання та магнітних наночастинок оксидів заліза. Такі пристрої перспективні для застосування в медицині і біології [8].

В праці [9] було показано, що при збудженні робочих середовищ ламп на хлоридах Криптоні і Ксеноні за допомогою поперечного об'ємного розряду з іскровою УФ передіонізацією тривалістю 50-150 нс в спектрах спонтанного випромінювання їх робочих сумішей спостерігались також інтенсивні спектральні лінії атомів Заліза: 270,8; 283,0; 292,9; 318,8 нм FeI. Всі спектральні лінії випромінювання атомів Заліза характеризувались однаковою часовою поведінкою. Корреляція в часі між випромінюванням атомів Заліза та ексиплексних смуг - молекул хлоридів

Ксенону і Криптону (308; 222 нм) вказує на важливість оптичного накачування парів заліза, які утворюються при розпорощенні електродів з нержавіючої сталі.

В плазмі наносекундного розряду у Гелії високого тиску ($p = 1-5$ Атм) між нержавіючими електродами при перенапруженні в 100-300 % теж були виявлені в спектрах випромінювання спектральні лінії атомів Заліза (у діапазонах довжин хвиль 360-400 нм; 700-730 нм) [10]. Найбільш інтенсивним випромінювання атомів Заліза було в режимі сильнострумowego дифузного розряду, коли на поверхні катоду спостерігались яскраві катодні плями.

В даній статті приведені електричні та емісійні характеристики перенапруженого біполярного наносекундного розряду між електродами з нержавіючої сталі та нержавіючим і мідним електродами в повітрі атмосферного тиску та результати дослідження оптичних характеристик тонких плівок, осаджених на скляну підкладку з продуктів розпорощення металевих електродів в плазмі повітря.

1. Умови і техніка експерименту

Система електродів, між якими запалювався сильнострумовой наносекундний розряд в повітрі атмосферного тиску з малими домішками пари Заліза та Міді, була встановлена в герметичну розрядну комірку, виготовлену з діелектричної труби діаметром 120 мм і довжиною 150 мм. Досліджено характеристики розряду між електродами з нержавіючої сталі та розряду між електродом з міді і електродом з нержавіючої сталі. Характеристики подібного розряду між мідними електродами наведені в [11]. Віддаль між металевими електродами складала 3 мм, що приводило до перенапруження розрядного проміжку. В сильному і неоднорідному електричному полі відбуваються мікроривбухи неоднорідностей на поверхні металевих електродів (формування ектонів [4]), що провидить до внесення парів Заліза і Міді в розрядний проміжок. При атмосферному тиску повітря в сильно

неоднорідному полі причиною запалювання дифузного розряду є передіонізація розрядного проміжку від ультрафіолетового випромінювання ектонів і тормозного рентгенівського випромінювання, оскільки пучок втікаючих електронів в подібних розрядах формується лише при тиску азоту або повітря меншому за 100 Torr [12].

З метою зменшення впливу електромагнітних завад на систему реєстрації характеристик розряду, розрядна комірка була поміщена в екран з металеві сітки. Діаметр циліндричних електродів з нержавіючої сталі складав 5 мм, а радіус заокруглення робочої торцевої частини електродів був рівним 3 мм. Для локалізації розряду між кінчиками металевих електродів вони встановлювались всередині діелектричних трубок з фторопласту. В розрядну комірку на віддалі 2-3 см від плазмового каналу встановлювалась підкладка з скла, на яку проводилось осадження продуктів розпилення електродів в плазмі повітря.

Система живлення розряду та реєстрації його характеристик описана в статті [3]. Просторові характеристики розряду були близькими до відповідних характеристик такого розряду між електродами з цинку або міді [3].

2. Електричні та емісійні характеристики

Електричні характеристики розряду приведені на рис. 1. Через неузгодженість вихідного опору високовольного модулятора з плазмою розряду і наявності відбитих імпульсів від розрядного проміжку з плазмою, імпульс напруги складався з окремих піків тривалістю приблизно 5-10 нс. Аналогічна картина мала місце також у роботі [13]. Такий вигляд осцилограм напруги є сприятливим для розпилення матеріалу електродів в послідовності коротких імпульсів напруги між електродами.

Тривалість основної частини цуга імпульсів напруги досягала 50-100 нс. Біполярні піки імпульсу напруги мали амплітуду позитивної та негативної

складових до 30-40 кВ. Імпульси струму наносекундного розряду представляли собою послідовність біполярних імпульсів струму з амплітудою позитивних і негативних імпульсів 100-250 А. Загальна довжина послідовності імпульсів струму зі спадаючої за часом амплітудою досягала 150-200 нс. Величина імпульсної потужності розряду досягала 4 МВт, а

енергія, що вносилась в плазму за один імпульс не переважала 0,1 Дж. Біполярні імпульси напруги і струму сприяють більш рівномірному вигорянню матеріалу електродів, ніж у системі електродів «голка – площа», яка живиться від модулятора монополярних імпульсів напруги субнаносекундної тривалості [14].

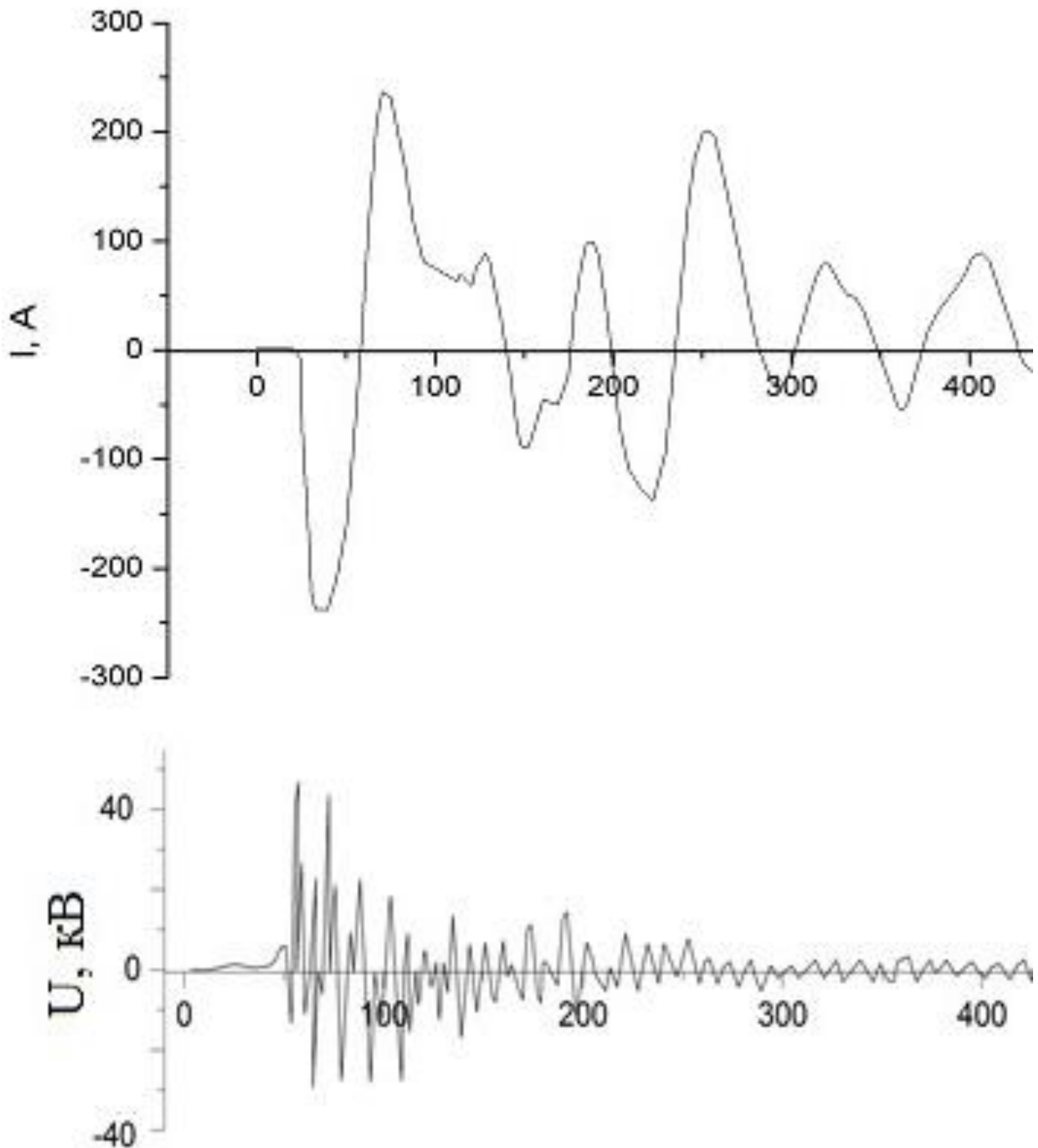


Рис. 1. Осцилограми струму і напруги наносекундного розряду в повітрі між електродами з міді та нержавіючої сталі при віддалі між ними $d = 3$ мм.

На рис. 2 і 3 представлені ділянки спектрів випромінювання з найбільш інтенсивними спектральними лініями для плазми наносекундного розряду між електродами з нержавіючими електродами та між мідним і нержавіючим електродом.

Ідентифікація спектральних ліній випромінювання проводилась за допомогою довідника [15]. В таблицях 1 і 2 наведено результати ідентифікації найбільш інтенсивних спектральних ліній для цих ділянок спектру.

Розшифровка спектрів показала, що при розряді між електродами з нержавіючої сталі домінують спектральні лінії атомів та однозарядних іонів Заліза, а найбільш інтенсивною є лінія 249.6 нм FeI. Наші

результати добре корелюються з відповідними спектрами випромінювання високовольтного субнаносекундного розряду у повітрі атмосферного тиску для системи електродів типу «голка-площина», в якому значну роль відіграють втікаючі електрони [16]. В спектрі випромінювання розряду між мідним та нержавіючим електродами, як і для розряду між двома мідними електродами, найбільш інтенсивним було випромінювання на переходах однозарядних іонів міді в спектральному інтервалі 210-220 нм, а спектральні лінії Заліза лише доповнювали цей спектр в діапазоні 250-300 нм. Найбільш інтенсивною з ліній Заліза була спектральна лінія 271 нм FeI.

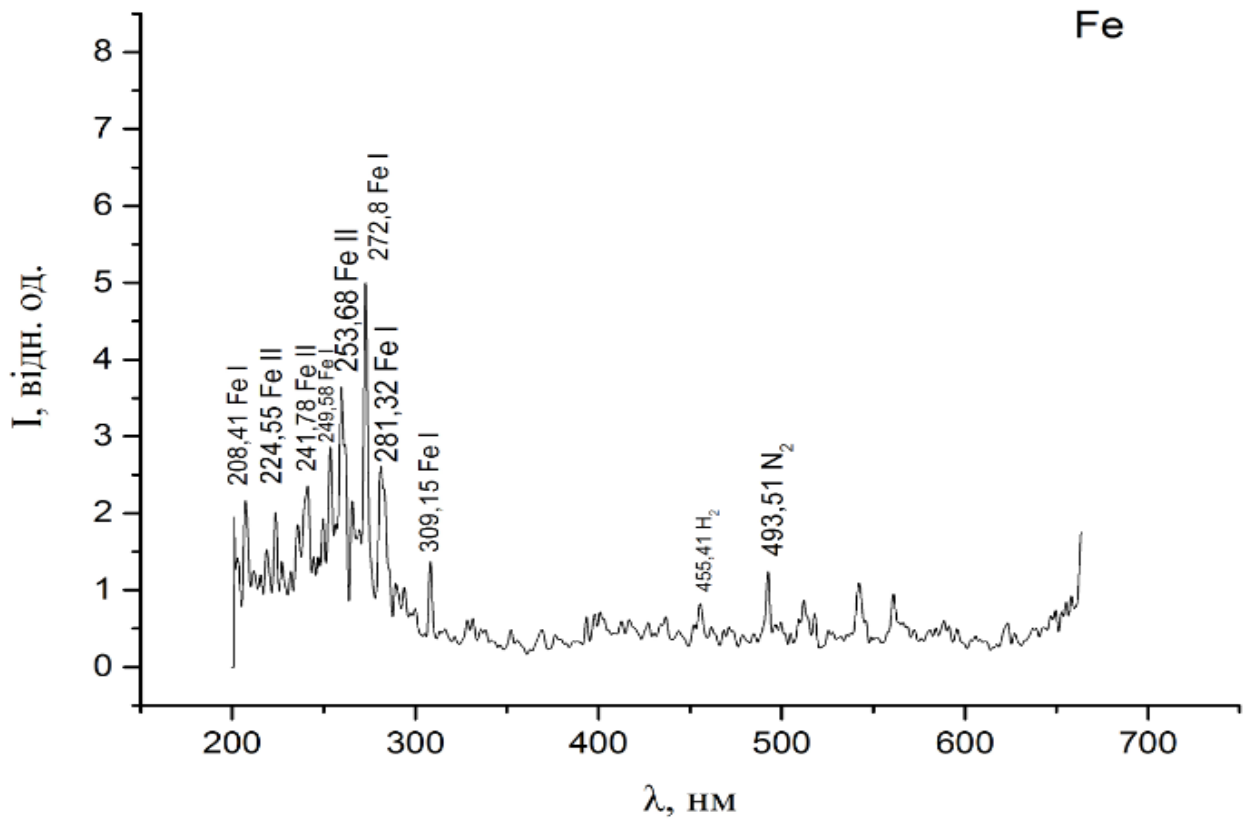


Рис. 2. Спектр випромінювання плазми наносекундного розряду між електродами з нержавіючої сталі (при $f = 40$ Гц).

Таблиця 1. Результати ідентифікації спектру випромінювання розряду в повітрі між електродами з нержавіючої сталі.

λ , нм	Об'єкт	І в.о таблиця	Нижній рівень	Верхній рівень
208,41	Fe I	100	$3d^6 4s^2$	$3d^5(^6S)4s^2 4p$
224,55	Fe II	300	$3d^6(^3H)4p$	$3d^6(^3H)4d$

241,78	Fe II	60	$3d^6(^3F2)4s$	$3d^6(^3F2)4p$
249,58	Fe I	10000	$3d^7(^4F)4s$	$3d^6(^3H)4s4p(^3P^o)$
253,68	Fe II	2000	$3d^6(^3H)4s$	$3d^6(^3H)4p$
272,80	Fe I	4000	$3d^7(^4F)4s$	$3d^6(^3F2)4s4p(^3P^o)$
309,15	Fe I	120	$3d^7(^4F)4s$	$3d^6(^5D)4s4p(^1P^o)$

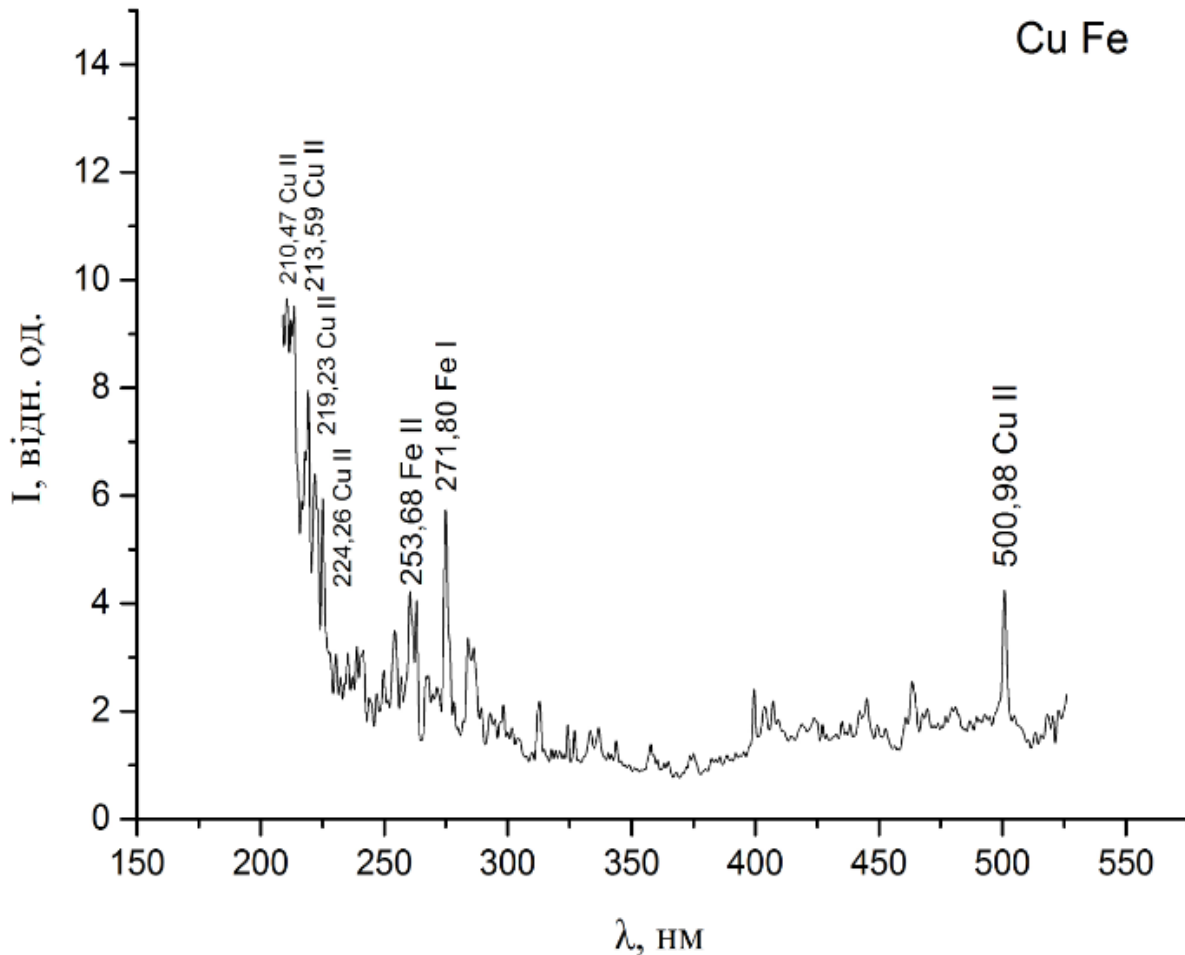


Рис. 3. Спектр випромінювання плазми наносекундного розряду між електродами з міді та нержавіючої сталі ($f = 40$ Гц).

Таблиця 2. Результати ідентифікації спектру випромінювання розряду в повітрі між електродами з міді і нержавіючої сталі.

λ , нм (табличне)	Об'єкт	I в.о таблиця	Нижній рівень	Верхній рівень
210,47	Cu II	320	$3d^9 4s^2$	$3d^{10} 11p$
213,59	Cu II	900	$3d^9 4s^2$	$3d^{10} 9p$
219,23	Cu II	900	$3d^9 4s^2$	$3d^{10} 4s$
224,26	Cu II	900	$3d^{10} 4s$	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^o)$
253,68	Fe II	2000	$3d^6(^3H)4s$	$3d^6(^3H)4p$
271,80	Fe I	4000	$3d^7(^4F)4s$	$3d^6(^3F2)4s4p(^3P^o)$
500,98	Cu II	350	$3d^{10} 4p$	$3d^9(^2D)4s4p(^3P^o)$

Боротися з різними формами вірусу грипу, можливо знезаражуючи приміщення і транспорт УФ-випромінюванням ламп на основі атомів Меркурію (переважно на довжині хвилі 254 нм). Вони досить ефективні, але мають суттєвий недолік - вони вбивають не лише мікроби і віруси, але і клітини тіла людини, викликаючи рак шкіри і катаракту рогівки ока. Група Девіда Бреннера (David Brenner) з Колумбійського університету в Нью-Йорку запропонувала використовувати ексиплексну лампу на хлориді криптону, яка випромінює на довжині хвилі 222 нанометра, в якості знезаражувальних світильників [17]. Це УФ-випромінювання дозволяє знищувати 99% вірусних частинок в повітрі, при цьому не вбиваючи клітини людини. Ці лампи на даний час, коли відсутній цикл серійного виробництва, коштують біля 1000 доларів США. Але при їх встановленні в лікарнях, громадських місцях та в транспорті, вони здатні ефективно протидіяти епідеміями

грипу, туберкульозу та ряду інших, збудники яких поширюються повітряно-крапельним шляхом [17]. Розроблена нами безвіконна УФ-лампа працює на звичайному атмосферному повітрі і випромінює в спектральному діапазоні 200-220 нм, вона не потребує використання коштовних газів типу криптону, агресивних газів типу хлору, та кварцових віконць чи оболонки. Тому вона, крім боротьби з вірусними інфекціями, може бути рекомендована для застосування в медицині катастроф і військовій медицині (стерилізація медичних матеріалів і інструментів тощо).

На рис.4. наведено спектри пропускання тонких наноструктурованих плівок, синтезованих на підкладці з скла, що встановлювалась біля розрядного проміжку. Характер спектру пропускання відповідає спектрам пропускання наноструктур оксидів Заліза або їх водних диспесій [18].

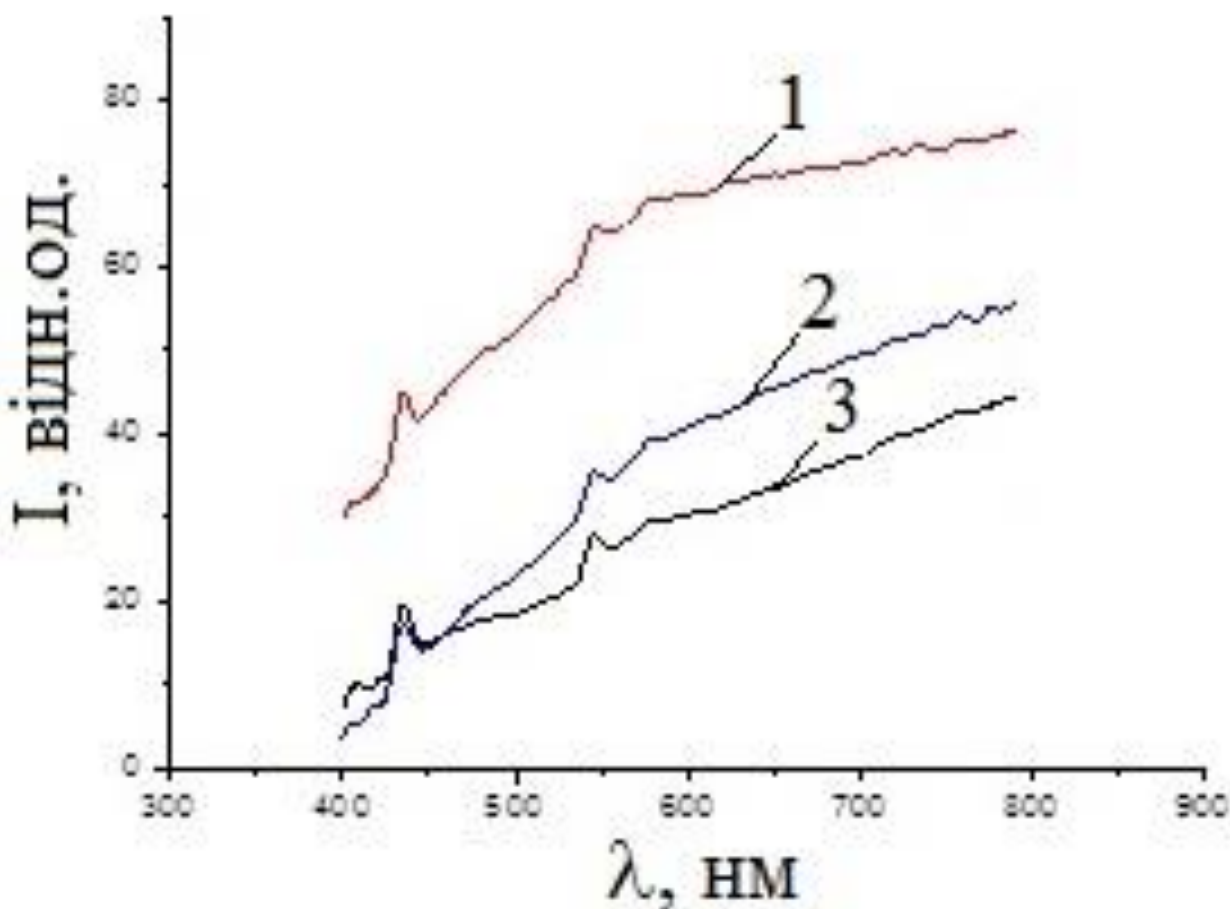


Рис.4. Спектри поглинання плівкових наноструктур оксидів заліза в центрі (1), на половині радіуса (2) і на краю підкладки (3).

Неоднорідність плівки за радіусом підкладки зумовлена використанням точкового джерела парів матеріалу електродів і може бути подолана при перемещінні підкладки відносно розряду з деякою невеликою швидкістю. Вузькі смуги пропускання в синій області спектру (при довжинах хвиль 420 и 450 нм, найбільш імовірно, пов'язані з дією ультрафіолетового випромінювання в спектральному діапазоні 200-300 нм на плівку, яке може приводити до різних радіаційним дефектам в наноструктурах на основі оксидів Заліза.

В праці [19] проведені дослідження синтезу нановіскерів оксиду цинку при асистуванні УФ випромінюванням ртутної лампи. Ці експерименти виявили покращення їх електричних характеристик за рахунок генерування додаткових донорних центрів та зменшення розсіювання носіїв заряду на міжзеренних границях наноструктур. В нашому випадку відпадає необхідність у використанні зовнішнього джерела ультрафіолетового випромінювання, оскільки досліджувана плазма сама є селективним випромінювачем у спектральному інтервалі 200-230 нм.

Висновки

Аналіз електричних характеристик перенапруженого наносекундного розряду в повітрі атмосферного тиску показав, що максимальна амплітуда струму може досягати 250 А, а амплітуда напруги - 40 кВ; максимальне значення імпульсної потужності розряду в основній частині імпульсів напруги і струму знаходиться на рівні 4 МВт, а енергетичний внесок в плазму досягає $\sim 0,1$ Дж. Дослідження емісійних характеристик наносекундного розряду в повітрі між електродами з нержавіючої сталі та між електродами з міді та нержавіючої сталі в повітрі атмосферного тиску виявило, що плазма характеризується випромінюванням в спектральному діапазоні 200-300 нм. Розроблене точкове джерело УФ-випромінювання на основі розряду між мідним і нержавіючим електродом є перспективним для застосувань в медицині і санітарії. Встановлено, що при асистуванні процесу наплення УФ-випромінюванням розробленого точкового джерела в наноструктурах оксидів заліза виникають смуги просвітлення у видимій області довжин хвиль.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Shuaibov A.K., Laslov G.E., and Kozak Ya. Yu. Emission Characteristics of the Cathode Region of Nanosecond Discharge in Atmospheric-Pressure Air // *Optics and Spektroskopy*. – 2014, – V.116, – N 4, – P.552-556.
2. Bakst E.Kh., Tarasenko V.F., Shut'ko Yu. V., Erofeev M.V. Point-like pulse-periodic UV radiation Source wich short pulse duration // *Quantum Electronics*. – 2012, – V.42, – N 2, – P.153-156.
3. Миня О.Й., Шуайбов О.К., Гомоки З.Т, Данило В.В., Чаварга М.М. Кукрі Л.Е. Оптичні характеристики наносекундного розряду на суміші повітря з парами цинку // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія фізика*. – 2016, – Вип.39, – С.93-99.
4. Mesyats G.A. Ecton – Electron Avalanche from metal // *Usp. Fizich. Nauk*. – 1995, – V.165, – N 6, – P. 601-626.
5. Шуайбов А.К., Шимон Л.Л., Дащенко А.Й., Шевера И.В. Эксимерный излучатель низкого давления для спектральной области 170-310 нм. // *Приборы и техника эксперимента*. – 2002, – № 1, – С.104-106.
6. Dmitry Levko, Alexander Shuaibov, Alexander Minya, Roksolana Gritzak, Zoltan Gomoki Physical Processes in Barrier Discharge Lamp Working in He/D₂O Mixture // *High Voltage Engineering*. – 2013, – V.39, – № 9, – P.30505-30312.
7. Avtaeva S.V., Zhdanova O.S., Pikulev A.A., Sosnin E.A., Tarasenko V.F. New Direction in Scientific Research and Application of Excilams, STT, Publishing Tomsk, 2013, – 246 p.

8. Затонский В.Д., Мошкин А.С. Влияние водных дисперсий оксидных наноструктур металлов на течение гнойных ран // Вестник экспериментальной и клинической хирургии. – 2010, – Т.3, – № 1, – С.44-51.
9. Шуайбов А.К., Миня А.И. Спектры излучения плазмы рабочих сред электроразрядных лазеров на хлоридах криптона и ксенона // Журнал прикладной спектроскопии. – 1997, – Т.64, – №4, – С.524-527.
10. Курбанисмаилов В.С., Омаров О.А., Рахимханов Г.Б., Арсланбеков М.А., Абакарова Х.М., Али Рашид Аббс Али Оптическое излучение импульсного объемного разряда в He высокого давления // Успехи прикладной физики. – 2014, – Т.2, – №3, – С.234-242.
11. Шуайбов А.К., Миня А.И., Гомоки З.Т., Данило В.В., Пинзеник Р.В. Характеристики сильноточного импульсного разряда в воздухе с эктонным механизмом инжекции паров меди в разрядный промежуток // Электронная обработка материалов. – 2018, – Т.54, – № 1, – С.46-50.
12. Бакшт Е.Х., Бураченко А.Г., Ломаев М.И., Панченко А.Н., Тарасенко В.Ф. Источник импульсно-периодического УФ излучения на основе объемного разряда, инициируемого в азоте пучком электронных лавин. Квантовая электроника. – 2015, – Т.45, – №4, – С.366-370.
13. Palomares J.M., Kohut A., Galbacs G., Engeln R., and Geretovszky Zs. A time – resolved imaging and electrical study on a high current atmospheric pressure spark discharge // Journal of Applied Physics. – 2015, – V.118, – P. 233305.
14. Tarasenko V.F., Beloplotov D.V., Lomaev M.I. Colored diffuse mini jets in runaway electrons preionized diffuse discharge // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2016, – V.44, – N 4, – P.386-392.
15. Smith, P. L.; Heise, C.; Esmond, J. R.; Kurucz, R. L. Atomic Spectral Line Database from CD-ROM 23 of R.L. Kurucz (Smithsonian Astrophysical Observatory, Cambridge), 1995. <http://cfa-www.harvard.edu/amp>.
16. Бакшт Е.Х., Тарасенко В.Ф., Шутько Ю.В., Ерофеев М.В. Точечный источник УФ-излучения с частотой 1 кГц и короткой длительностью импульса // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011, – №11, – С.91-94.
17. <https://news.rambler.ru/tech/39106666> – sozdana – bezvrednaya – ultrafioletovaya – lampu – protiv – grippe/
18. Рутберг Ф.Г., Гусаров В.В., Коликов В.А., Воскресенская И.П., Снегов В.Н., Стогов А.Ю., Черепкова И.А. Исследование физико-химических свойств наночастиц, полученных с помощью импульсных электрических разрядов в воде // Журнал технической физики. – 2012, – Т.82, – вып.126 – С.33-36.
19. Абдуев А.Х., Асваров А.Ш., Ахметов А.К., Эмиров Р.М., Беляев В.В. УФ-ассистирование процесса роста прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка // Письма в ЖТФ. – 2017, – Т.43, – вып.22, – С.40-47.

Стаття надійшла до редакції 17.11.2018.

А.К. Шуаибов, В.В. Данило, О.Й. Миня, А.А. Малинина,
С.Ю. Неймет

Ужгородский национальный университет, вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000,
e-mail: alexsander.shuaibov@uzhnu.edu.ua

НАНОСЕКУНДНЫЙ РАЗРЯД В ВОЗДУХЕ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ С ЭКТОННЫМ ВВОДОМ ПАРОВ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ В ПЛАЗМУ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ В НАНОТЕХНОЛОГИЯХ

Приведены характеристики перенапряженного наносекундного разряда между электродами из нержавеющей стали и электродом из меди и нержавеющей стали в воздухе атмосферного давления при межэлектродном расстоянии $d = 3$ мм. Показано, что плазма такого разряда является источником УФ-излучения в спектральном диапазоне 200-300 нм на переходах атомов и ионов Железа и Меди. Энерговклад в плазму разряда достигал 0,1 Дж. Синтезировано тонкие наноструктурированные пленки оксидов Железа при асисстировании процесса напыления ультрафиолетовым излучением разряда.

Ключевые слова: перенапряженный наносекундный разряд, Железо, Медь, воздух, спектр излучения, ультрафиолет.

O.K. Shuaibov, V.V. Danylo, O. Y. Minya, A.A. Malinina,
S. Yu. Neymet

Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54
e-mail: alexsander.shuaibov@uzhnu.edu.ua

NANOSECOND DISCHARGE IN ATMOSPHERIC PRESSURE AIR WITH ECTONIC INTRODUCTION OF IRON AND COPPER VAPOR IN PLASMA AND ITS APPLICATION IN NANOTECHNOLOGY

Introduction: Nanosecond discharges in high-pressure gases between metal electrodes are promising for applications in selective "point" UV lamps. The most investigated working media of such lamps are copper and iron vapors in the air, which are excited by a high-voltage discharge of subnanosecond duration. The use of various metal electrodes in one discharge gap and discharge excitation pulses with an amplitude of 20–40 kV and a duration of 50–100 ns is little studied, which is important for controlling the spectral characteristics of the lamp and producing complex oxide nanostructures based on two different metals. Also important is the use of such discharges for the synthesis of nanostructures of transition metal oxides in assisting the deposition process with hard UV radiation, which allows to improve some of their characteristics.

Purpose: The aim of the work is to study the electrical and emission characteristics of a bipolar overstressed nanosecond discharge between stainless steel and copper electrodes in atmospheric pressure and to synthesize and study the optical characteristics of thin films deposited on a glass substrate from the sputtered products of metal electrodes in an air plasma.

Methods: We used an optical spectroscopic method for studying the discharge plasma.

Results: The results of a study of the electrical characteristics of overstressed nanosecond discharge in air at atmospheric pressure between stainless steel electrodes

and copper and stainless electrodes found that it is a source of UV radiation from atoms and iron and copper ions in the spectral range 200-300 nm. The peak value of the electric power of the discharge is ~ 4 MW, and the energy contribution to the plasma per pulse was ~ 0.1 J. The developed point source of UV radiation based on the discharge between the copper and stainless electrode is promising for applications in medicine and sanitation. It has been established that under the assistance by UV-radiation the developed "point" source in the nanostructures of iron oxides, enlightenment bands appear in the visible region of the spectrum.

Conclusion: Experiments revealed the suitability of this discharge for use in a selective "point" UV lamp on iron and copper vapor and deposition of nanostructured films based on iron oxides while assisting the process of deposition by UV radiation.

Keywords: overstressed nanosecond discharge, Iron, Copper, air, radiation spectrum, ultraviolet.

PACS: 52-25, 52. 80 Yr

REFERENCES

1. Shuaibov, A.K., Laslov, G.E. and Kozak, Ya. Yu. (2014), "Emission Characteristics of the Cathode Region of Nanosecond Discharge in Atmospheric-Pressure Air", *Optics and Spektroskopy*, V.116, No 4, pp. 552-556.
2. Bakst, E.Kh., Tarasenko, V.F., Shut'ko, Yu. V., Erofeev, M.V. (2012), "Point-like pulse-periodic UV radiation Source with short pulse duration", *Quantum Electronics*, V.42, No 2, pp.153-156.
3. Minya, O.Ya., Shuaibov, O.K., Gomoki, Z.T., Danylo, V.V., Chavarga, M.M., Kukri L.E. (2016), "Optical characteristics of nanosecond discharge on a mixture of air with zinc vapor", *Scientific Bulletin of Uzhgorod University. Series Physics*, Issue 39, pp. P.93-99.
4. Mesyats, G.A. (1995), "Ecton – Electron Avalanche from metal", *Usp. Fizich. Nauk*, V.165, No 6, pp. 601-626.
5. Shuaibov, A.K., Shimon, L.L., Dashchenko, A.Y., Shevera, I.V. (2002), "Excimer low pressure radiator for the spectral region of 170-310 nm", *Instruments and technique of the experiment*, № 1, pp.104-106.
6. Levko, Dmitry, Shuaibov, Alexander, Minya, Alexander, Gritzak, Roksolana, Gomoki, Zoltan. (2013), "Physical Processes in Barrier Discharge Lamp Working in He/D₂O Mixture", *High Voltage Engineering*, V.39, № 9, pp. 30505-30312.
7. Avtaeva, S.V., Zhdanova, O.S., Pikulev, A.A., Sosnin, E.A., Tarasenko, V.F. (2013), "New Direction in Scientific Research and Application of Excilams", STT, Publishing Tomsk, 246 p.
8. Zatonsky, V.D., Moshkin, A.S. (2010), "Influence of aqueous dispersions of oxide nanostructures of metals on the course of purulent wounds", *Bulletin of Experimental and Clinical Surgery*, V. 3, No 1, pp. 44-51.
9. Shuaibov A.K., Minya A.I. (1997), "Plasma emission spectra of working media of KrCl and XeCl electric-discharge lasers", *Journal of Applied Spectroscopy*, V. 64, No 4, pp. 539–543.
10. Kurbanismailov, V.S., Omarov, O.A., Ragimkhanov, G.B., Arslanbekov, M.A., Abakarova, Kh. M., Abbas Ali, A.R. (2014), "Optical radiation of a pulsed volume discharge in high-pressure He", *Scientific and Technical Journal*, V. 2, No. 3, pp.234-242.
11. Shuaibov, A.K., Minya, A.Y., Gomoki, Z.T., Danilo, V.V., Pinzenik, R.V. (2018), "Characteristics of a high-current pulse discharge in air with an ecton mechanism for the injection of copper vapor into the discharge gap", *Electronic Processing of Materials*, V. 54, No 1, pp. 46-50.
12. Baksht, E.Kh., Burachenko, A.G., Lomaev, M.I., Panchenko, A.N., Tarasenko, V.F. (2015), "Repetitively pulsed UV radiation source based on a run-away electron preionised diffuse discharge in nitrogen", *Quantum electronics*, V.45, No 4, pp. 366-370.
13. Palomares, J.M., Kohut, A., Galbacs, G., Engeln, R., and Geretovszky, Zs. (2015), "A time – resolved imaging and electrical study on a high current atmospheric

- pressure spark discharge”, *Journal of Applied Physics*, V.118, pp. 233305.
14. Tarasenko, V.F., Beloplotov, D.V., Lomaev, M.I. (2016), “Colored diffuse mini jets in runaway electrons preionized diffuse discharge”, *IEEE Transactions on Plasma Science*, V.44, No 4, pp. 386-392.
 15. Smith, P. L. Heise, C. Esmond, J. R. Kurucz, R. L. (1995). *Atomic Spectral Line Database from CD-ROM 23 of R.L. Kurucz* (Smithsonian Astrophysical Observatory, Cambridge), <http://cfa-www.harvard.edu/amp>.
 16. Baksht, E.Kh., Tarasenko, V.F., Shutko, Yu.V., Erofeev, M.V. (2011), “Point source of UV radiation with a frequency of 1 kHz and a short pulse duration”, *News of higher educational institutions. Physics*, No 11, pp.91-94.
 17. [https:// news.rambler.ru/tech/39106666](https://news.rambler.ru/tech/39106666) – sozdana – bezvrednaya – ultrafioletovaya – lampu – protiv-grippa/
 18. Rutberg, F.G., Gusarov, V.V., Kolikov, V.A., Voskresenskaya, I.P., Snegov, V.N., Stogov, A.Yu., Cherepkova, I.A. (2012), “ Analysis of Physicochemical Properties of Nanoparticles Obtained by Pulsed Electric Discharges in Water”, *Technical Physics*, V. 57, No 12, pp. 1641.
 19. Abduev, A.Kh., Asvarov, A.Sh., Akhmetov, A.K., Emirov, R.M., Belyaev, V.V. (2017), “UV-assisted growth of transparent conducting layers based on zinc oxide”, *Letters in Technical Physics*, V. 43, No.11, pp.1016-1019.

УДК: 004.056.53

PACS: 84.40.Ua, 84.90.+a

DOI: 10.24144/2415-8038.2018.44.165-174

В.В. Густі, Т.В. Матьовка

Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000, Україна,
e-mail: vlad.husty@gmail.com

ПРОГРАМНО-АПАРАТНИЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ЗАХИСТУ RFID-МІТОК БАНКІВСЬКИХ БЕЗКОНТАКТНИХ ПЛАТІЖНИХ КАРТОК НА БАЗІ ТЕХНОЛОГІЙ PAYPASS (MASTERCARD) ТА PAYWAVE (VISA) ВІД НЕСАНКЦІОНОВАНОГО ЗЧИТУВАННЯ

На основі аналізу процесу проведення транзакції з безконтактною банківською платіжною картою встановлено способи та момент можливого викрадення даних з RFID-міток з використанням саморобних RFID-рідерів. Розроблено програмно-апаратний комплекс на базі платформи Arduino UNOR3 для захисту RFID-міток банківських безконтактних платіжних карток на базі технологій PayPass (Mastercard) та PayWave (Visa) від несанкціонованого зчитування.

Ключові слова: RFID, PayPass, PayWave, RFID-мітка, безконтактні платежі.

Вступ

На сьогодні радіочастотна ідентифікація (RFID) є технологією, що динамічно розвивається [1-5]. Це пов'язано з широким використанням різних безконтактних систем реєстрації об'єктів у комерційних та технологічних процесах. Не обійшлася без використання RFID і банківська система [6]. Поява банківських платіжних карток з технологією безконтактною оплати – це серйозний крок вперед. Але, на кожне нововведення з'являється людина, яка спробує зробити на ньому гроші. Як правило, це або бізнесмени, або шахраї. Через останніх прогрес може сприйматися досить негативно – люди просто бояться за свої гроші.

Безконтактні банківські платіжні картки – це по суті вже знайомі і звичні для людей шматочки пластику, з тією лише різницею, що в них вбудована антена для передачі інформації по радіоканалу (RFID-мітка), яка використовує радіоканал, щоб передавати повідомлення про платежі.

Найпоширенішими їх видами є VISA PayWave і Mastercard PayPass [7]. Відрізнити такі карти можна за відповідним

символом у вигляді хвилі в кутку і назвою безконтактною технології поряд з логотипом платіжної системи. Для оплати покупки всього лише треба піднести таку карту до платіжного терміналу, оснащеного спеціальним радіоприймачем. І все – платіж здійснено. Ніяких введів PIN-кодів і залишення «автографів».

Зловмисники мають можливість віддалено викрадають гроші з банківських карт, оснащених RFID чіпами, використовуючи саморобні безконтактні рідери, здатних сканувати такі банківські карти. По суті, хакери створили саморобні аналоги легальних безконтактних PoS-терміналів.

Відстань в 5-20 сантиметрів, здавалося б, невелика, навряд чи хакер зможе підібратися так близько. Але в натовпі або в громадському транспорті перевірити подібний трюк цілком можливо. Людина може навіть не помітити «злочинства». Отримані дані шахраї наносять на карти-клони - для подальших операцій.

Незважаючи на захист технологій PayPass і PayWave, з таких карт можна витягти номер картки і дату закінчення терміну її обслуговування - цього деколи

буває досить для проведення транзакцій і виготовлення клону з магнітною смугою. Крім того, хакерам стає доступною історія операцій по карті, в тому числі точні суми і дати списань.

Методики експерименту

Для реалізації проекту були використані наступні складові: Arduino UNO R3; RFID-модуль RC522; картка з RFID-чіпом; макетна плата на 400 точок; набір макетних проводів; RFID-модуль з підвищеним радіусом дії; банківська платіжна картка з підтримкою безконтактних платежів.

Ардуіно і Ардуіно-сумісні плати [8] спроектовані таким чином, щоб їх можна було при необхідності розширювати, додаючи в пристрій нові компоненти («shields»). Ці плати розширень підключаються до Ардуіно за допомогою встановлених на них штирових роз'ємів. Існує ряд уніфікованих плат, що допускає конструктивно жорстке з'єднання процесорної плати та плат розширення в стопку через штирові лінійки [9]. Крім того, випускаються плати зі зменшеним (наприклад, Nano, Lilypad) і спеціальним (для задач робототехніки) форм-фактором.

У концепцію Ардуіно не входять корпусні і монтажні деталі. Розробник вибирає метод установки і механічного

захисту процесорних плат та компонентів розширення самостійно.

Нами використовувався RFID-модуль RC522 з частотою 13.56 МГц з SPI-інтерфейсом, оскільки такий модуль може бути використаний для різних радіоаматорських та комерційних застосувань, в тому числі контролю доступу, автоматичної ідентифікації, робототехніки, відстеження речей, платіжних систем і т.д [10]. Його основними характеристиками є: напруга живлення: 3.3V; струм: 13-26mA; робоча частота: 13.56MHz; дальність зчитування: 0 ~ 60 мм; Інтерфейс: SPI, максимальна швидкість передачі 10Mбіт/с; розмір: 40мм x 60мм; читання і запис RFID-міток.

Програма для роботи апаратної частини була написана в середовищі розробки для Arduino – ArduinoIDE. Як мова програмування за замовчуванням для платформи Arduino є мова програмування C++.

Результати

Для початку роботи було зібрано апаратну частину на базі платформи Arduino Uno за схемою, як показано на рис.1.

Написано програму для зчитування даних з RFID-карток (Додаток 1).

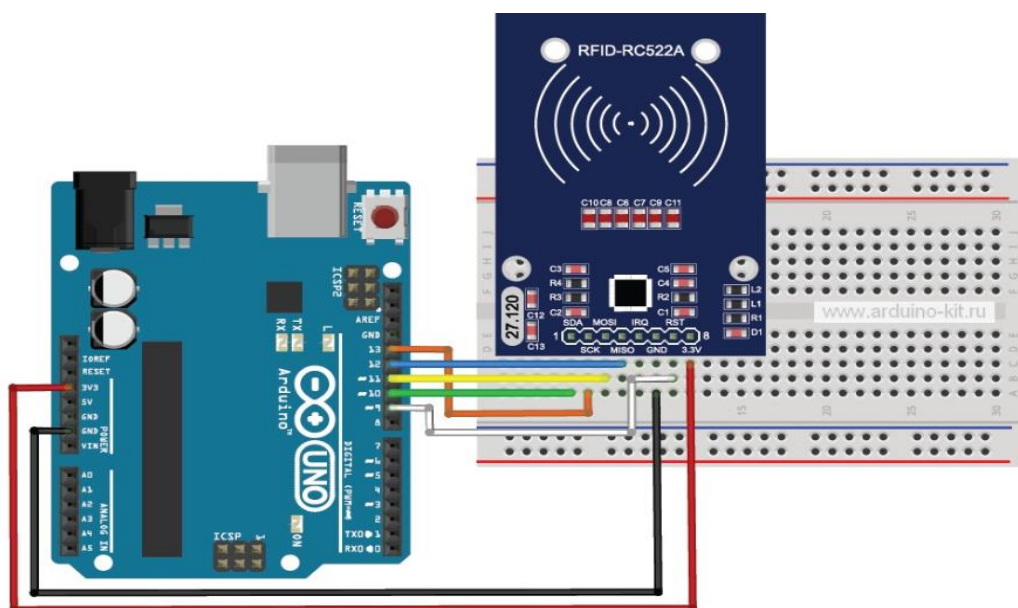


Рис.1. - Схема підключення RFID-модулю до плати ArduinoUNOR3.

В результаті роботи даного RFID-рідера стає можливим зчитати HEX-код безконтактної картки в якому міститься інформація номеру картки, CVV та терміну дії. При її розшифруванні ці дані можна записати на пусту картку, створивши

дублікат, що і роблять шахраї. RFID-мітка зберігає свої дані в 16 секторах, кожен з яких складається з 4 блоків, а в свою чергу, кожен блок містить 16 байт даних [11]. Вигляд зчитаних даних показано на рис. 2.

Sector	Block	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	AccessBits
15	63	00	00	00	00	00	00	FF	07	80	69	FF	FF	FF	FF	FF	FF	[0 0 1]
	62	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	[0 0 0]
	61	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	[0 0 0]
	60	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	[0 0 0]
14	59	00	00	00	00	00	00	FF	07	80	69	FF	FF	FF	FF	FF	FF	[0 0 1]
	58	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	[0 0 0]
	57	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	[0 0 0]
	56	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	[0 0 0]
13	55	00	00	00	00	00	00	FF	07	80	69	FF	FF	FF	FF	FF	FF	[0 0 1]
	54	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	[0 0 0]
	53	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	[0 0 0]
	52	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	[0 0 0]
12	51	00	00	00	00	00	00	FF	07	80	69	FF	FF	FF	FF	FF	FF	[0 0 1]
	50	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	[0 0 0]
	49	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	[0 0 0]
	48	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	[0 0 0]
11	47	00	00	00	00	00	00	FF	07	80	69	FF	FF	FF	FF	FF	FF	[0 0 1]
	46	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	[0 0 0]
	45	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	[0 0 0]
	44	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	[0 0 0]
10	43	00	00	00	00	00	00	FF	07	80	69	FF	FF	FF	FF	FF	FF	[0 0 1]
	42	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	[0 0 0]
	41	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	[0 0 0]
	40	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	[0 0 0]
9	39	00	00	00	00	00	00	FF	07	80	69	FF	FF	FF	FF	FF	FF	[0 0 1]
	38	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	[0 0 0]
	37	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	[0 0 0]
	36	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	[0 0 0]
8	35	00	00	00	00	00	00	FF	07	80	69	FF	FF	FF	FF	FF	FF	[0 0 1]

Рис. 2. – Зчитаний HEXкод RFID-мітки.

Для цього нам потрібно ще одну програму, за допомогою якої ми будемо записувати дану інформацію на пусту картку (Додаток 2).

Розробка картки із функцією блокування несанкціонованого зчитування даних безконтактних карток. Проаналізувавши вразливість банківських платіжних карток для безконтактних платежів та основні способи використання даних вразливостей зловмисниками було прийнято рішення розробити картку із функцією блокування несанкціонованого зчитування даних з RFID-міток. Прототип даної картки не відрізняється фізичними

параметрами від захищеної картки, одною відмінністю є його товщина, яка в 1.5 разів більша в порівнянні із звичайною банківською платіжною картокою.

Принцип роботи прототипу полягає в тому, що завдяки посиленій антені та RFID-мітці, яка працює на частоті 13.56 МГц (на такій же частоті працюють RFID-мітки банківських платіжних карток) [12], вона перехоплює сигнал від рідера, який направлений на зчитування RFID-мітки банківської картки, чим блокує зчитування останньої.

Прототип виконує роль бар'єру для всіх карток в радіусі 14 см. (рис. 4).

```

COM6
Scan a MIFARE Classic PICC to demonstrate read and write.
Using key (for A and B): FF FF FF FF FF FF
BEWARE: Data will be written to the PICC, in sector #1
Card UID: 66 A1 F3 C5
PICC type: MIFARE 1KB
Authenticating using key A...
Current data in sector:
  1      7  00 00 00 00 00 00 19 67 8E 00 00 00 00 00 00 00 [ 0 1 1 ]
      6  EC FF FF FF 13 00 00 00 EC FF FF FF 06 F9 06 F9 [ 1 1 0 ] Value=0xFFFFFFFFEC Adr=0x6
      5  02 00 00 00 FD FF FF FF 02 00 00 00 05 FA 05 FA [ 1 1 0 ] Value=0x2 Adr=0x5
      4  01 01 01 01 01 01 01 01 08 09 FF 0B 0C 0D 0E 0F [ 0 0 0 ]

Reading data from block 4 ...
Data in block 4:
01 01 01 01 01 01 01 01 08 09 FF 0B 0C 0D 0E 0F

Authenticating again using key B...
Writing data into block 4 ...
01 02 03 04 05 06 07 08 08 09 FF 0B 0C 0D 0E 0F

Reading data from block 4 ...
Data in block 4:
01 02 03 04 05 06 07 08 08 09 FF 0B 0C 0D 0E 0F
Checking result...
Number of bytes that match = 16
Success :-)

Current data in sector:
  1      7  00 00 00 00 00 00 19 67 8E 00 00 00 00 00 00 00 [ 0 1 1 ]
      6  EC FF FF FF 13 00 00 00 EC FF FF FF 06 F9 06 F9 [ 1 1 0 ] Value=0xFFFFFFFFEC Adr=0x6
      5  02 00 00 00 FD FF FF FF 02 00 00 00 05 FA 05 FA [ 1 1 0 ] Value=0x2 Adr=0x5
      4  01 02 03 04 05 06 07 08 08 09 FF 0B 0C 0D 0E 0F [ 0 0 0 ]
    
```

Рис. 3. – Процес запису даних на RFID-мітку.

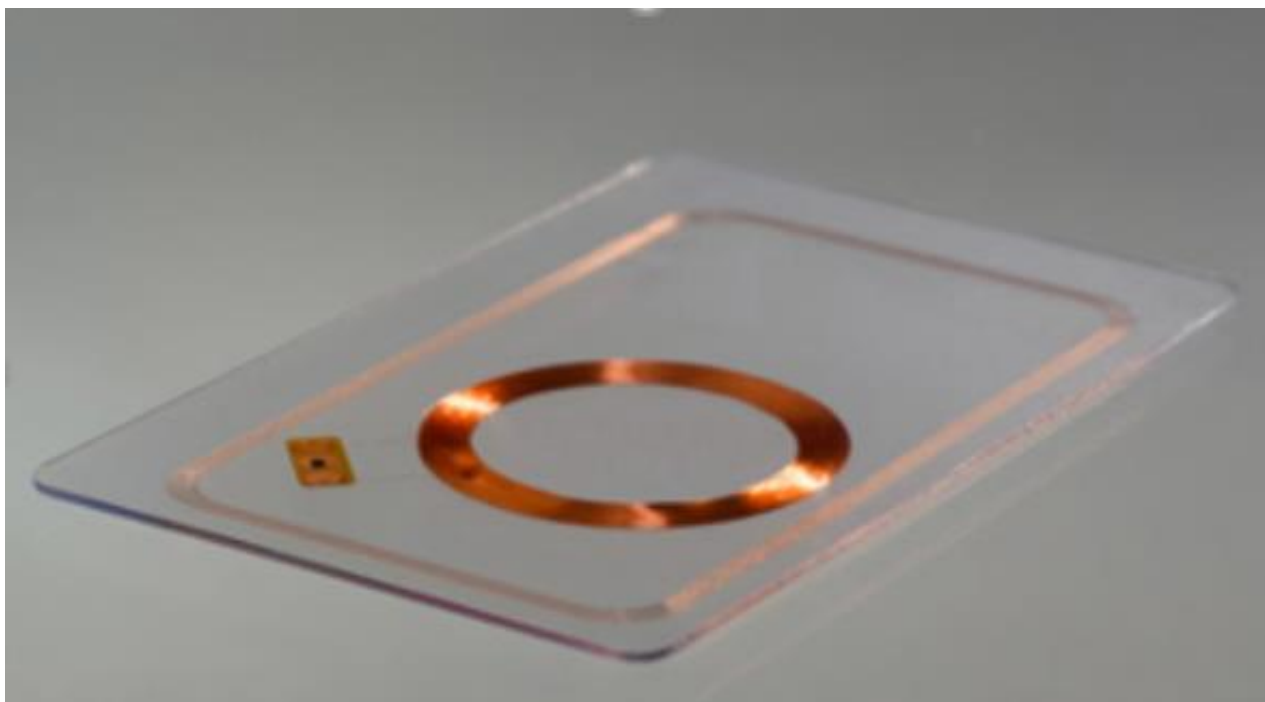


Рис. 4. – Прототип картки з посиленою антеною RFID-мітки.

Протестувавши процес проведення транзакції з банківською безконтактною платіжною картою на програмно-апаратному комплексі на базі платформи Arduino UNO R3 з наявністю прототипу картки з посиленою антеною RFID-мітки та без нього, було встановлено ефективність роботи прототипу, який унеможливив процес несанкціонованого зчитування даних з RFID-мітки банківської безконтактною платіжною картою.

Висновки

Визначено основні загрози коректної роботи і шляхи несанкціонованого доступу до даних RFID-міток, а також методи захисту конфіденційності даних RFID-міток банківських платіжних карток на базі

технології Visa Pay Wave та Mastercard Pay Pass.

Спроековано та розроблено програмно-апаратний комплекс на базі ArduinoUnoR3 для демонстрації процесу отримання даних з RFID-міток.

Створено прототип картки з посиленою антеною RFID-мітки, наявність якої дає змогу убезпечити себе від викрадення коштів з банківських платіжних карток на базі технологій Visa Pay Wave та Mastercard Pay Pass.

Встановлено ефективність даного способу захисту на основі результатів тестування зчитування інформації з RFID-міток при наявності поруч прототипу картки з посиленою антеною RFID-мітки та за його відсутності.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Agren, M., Hell, M., Johansson, T.: On hardware-oriented message authentication with applications towards RFID. In: Proceedings of International Workshop on Lightweight Security & Privacy (LightSec) (2011).
2. Das, M.L.: Strong security and privacy of RFID system for internet of things infrastructure. In: Security, Privacy, and Applied Cryptography Engineering, pp. 56–69. Springer, Berlin (2013).
3. Deng, H., Varanasi, M., Swigger, K., Garcia, O., Ogan, R., Koungianos, E.: Design of sensorembdedded radio frequency identification (SE-RFID) systems. In: Proceedings of International Conference on Mechatronics and Automation (2006).
4. Mitrokotsa, A., Douligeris, C.: Integrated RFID and sensor networks: architectures and applications. RFID and sensor networks: architectures, protocols, security and integrations, pp. 511–535 (2009).
5. Nie, X., Zhong, X.: Security in the internet of things based on RFID: issues and current countermeasures. In: Proceedings of 2nd International Conference on Computer Science and Electronics.
6. Ruzzelli, A.G., Jurdak, R., O'Hare, G.M.P.: On the RFID wake-up impulse for multi-hop sensor networks. In: Proceedings of 1st ACM Workshop on Convergence of RFID and Wireless Sensor Networks and their Applications (SenseID) at the 5th ACM International Conference on Embedded Networked Sensor Systems [ACM SenSys 2007] (2007).
7. Sample, A.P., Yeager, D.J., Powledge, P.S., Smith, J.R.: Design of a passively-powered, programmable sensing platform for UHF RFID systems. In: Proceedings of IEEE International Conference on RFID, pp. 149–156 (2007).
8. Austin Lloyd J. Joint Publication (JP) 3-09 Joint Fire Support / Lloyd J. Austin. – United States of America, 2010. – III-20 p.
9. Шарфельд Т. Системы RFID низкой стоимости / Т. Шарфельд. – М., 2006. – 197 с.
10. Стандарты и тенденции развития RFID-технологий [Електронний ресурс] // Компоненты и технологии. – 2008. – №1. – Режим доступа до журн.: http://www.kite.ru/assets/files/pdf/2006_01_108.pdf – Назва з екрану.

11. Hunt Daniel. A guide to radio frequency identification / Daniel Hunt, Mike Puglia, Albert Puglia. – WILEYINTERSCIENCE. – 2007. – С. 11-12 Research Trends in RFID Technology [Електронний ресурс] // Interdisciplinary Journal. – 2007. – №1. – С.68–82. – Режим доступу до журн.: <http://www.lonworks.org.cn/en/RFID/RFIDResearchTrends.pdf>.
12. Рынок RFID демонстрирует непрерывный рост [Електронний ресурс] // РСТ-Инвент. – 2013. – С. 1–2 – Режим доступу до журн.: <http://www.rst-invent.ru/rfid-news/news/60/> – Назва з екрану.

Стаття надійшла до редакції 17.07.2018.

В.В. ГУСТИ, Т.В. МАТЁВКА

Ужгородский национальный университет, ул. Волошина, 54, Ужгород, 88000, Украина,
e-mail: vlad.husty@gmail.com

ПРОГРАММНО-АППАРАТНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ЗАЩИТЫ RFID-МЕТОК БАНКОВСКИХ БЕСКОНТАКТНЫХ ПЛАТЕЖНЫХ КАРТОЧЕК НА БАЗЕ ТЕХНОЛОГИЙ PAYPASS (MASTERCARD) И PAYWAVE (VISA) ОТ НЕСАНКЦИОНИРОВАННОГО ЧТЕНИЯ

На основе анализа процесса проведения транзакции с бесконтактной банковской платежной карточкой установлены способы и момент возможного хищения данных с RFID-меток с использованием самодельных RFID-ридеров. Разработан программно-аппаратный комплекс на базе платформы Arduino UNOR3 для защиты RFID-меток банковских бесконтактных платежных карт на базе технологий PayPass (Mastercard) и PayWave (Visa) от несанкционированного считывания.

Ключевые слова: RFID, PayPass, PayWave, RFID-метка, бесконтактные платежи.

V.V. HUSTI, T.V. MATYOVKA

Uzhhorod National University, Voloshyna str., 54, Uzhhorod, 88000, Ukraine,
e-mail: vlad.husty@gmail.com

SOFTWARE COMPLEX FOR PROTECTION OF RFID-TAG OF BANK CONTACTLESS PAYMENT CARD BASED ON PAYPASS (MASTERCARD) AND PAYWAVE (VISA) TECHNOLOGIES FROM UNPRECATED READING

Purpose. Develop protection against unauthorized reading of bank contactless payment cards based on PayPass (Mastercard) and PayWave (Visa) technologies.

Methods. The following components were used to implement the project: Arduino UNO R3; RFID module RC522; RFID chip card; model board for 400 points; set of model wires; RFID-module with increased radius of action; Bank payment card with support of contactless payments. These extension boards are connected to Arduino using their pin connectors mounted on them. There is a number of unified motherboards, which allows a constructively rigid connection of the processor board and expansion cards in a stack through the pin rods. In addition, boards with reduced and special form factors are issued. We used the RC522 RFID module with a

frequency of 13.56 MHz with an SPI interface, since such a module can be used for various radio amateur and commercial applications, including access control, automatic identification, robotics, speech tracking, payment systems, etc.

Results. Based on the analysis of the process of conducting a transaction with a contactless bank payment card, the methods and the moment of possible theft of data from RFID tags with the use of homemade RFID readers are established. The software-hardware complex on the basis of the Arduino UNOR3 platform was developed to protect the RFID tags of bank contactless payment cards based on PayPass (Mastercard) and PayWave (Visa) technologies from unauthorized reading.

Conclusions. The main threats of correct operation and ways of unauthorized access to RFID-labeled data are determined, as well as methods for protecting the confidentiality of RFID-tags of bank payment card. The ArduinoUnoR3 software-hardware complex was designed and developed to demonstrate the process of obtaining data from RFID tags. A prototype card with RFID tagged antenna has been created, which allows it to protect itself against the theft of bank payment cards. The effectiveness of this method of protection has been established based on the results of testing the reading of information from the RFID tags in the presence of a nearby prototype of the card with a reinforced RFID tag antenna and in its absence.

Keywords: RFID, PayPass, PayWave, RFID tag, contactless payments.

PACS: 84.40.Ua, 84.90.+a

REFERENCES

1. Agren, M., Hell, M., Johansson, T. : On the hardware-oriented message authentication with applications towards RFID. In: Proceedings of International Workshop on Lightweight Security & Security (LightSec) (2011).
2. Das, M.L. : Strong security system. In: Security, Privacy, and Applied Cryptography Engineering, pp. 56–69. Springer, Berlin (2013).
3. Deng, H., Varanasi, M., Swigger, K., Garcia, O., Ogan, R., Kougianos, E. : Design of sensorembdedded radio frequency identification (SE-RFID) systems. In: Proceedings of International Conference on Mechatronics and Automation (2006).
4. Mitrokotsa, A., Douligeris, S. : Integrated RFID and sensor networks: architectures and applications. RFID and sensor networks: architectures, protocols, security and integrations, pp. 511–535 (2009).
5. Nie, X., Zhong, X. : Security issues and current countermeasures.
6. Ruzzelli, A.G., Jurdak, R., O’Hare, G.M.P. : On the RFID wake-up impulse for multi-hop sensor networks. ACM Workshop on the ACM Workshop on the ACM International Conference on Embedded Networked Systems [ACM SenSys 2007] (2007).
7. Sample, A.P., Yeager, D.J., Powledge, P.S., Smith, J.R. : UHF RFID systems, programmable sensing platform for passively-powered, programmable sensing platform. In: Proceedings of the IEEE International Conference on RFID, pp. 149–156 (2007).
8. Austin Lloyd J. Joint Publication (JP) 3-09 Joint Fire Support / Lloyd J. Austin. - United States of America, 2010.
9. Sharfeld T. Low cost RFID systems / T. Sharfeld. - M., 2006. - 197 p.
10. Standards and trends in the development of RFID technologies [Electronic resource] // Components and technologies. - 2008. - №1. - Mode of access to the journal: http://www.kite.ru/assets/files/pdf/2006_01_108.pdf.
11. HuntDaniel. A guide to radio frequency identification / Daniel Hunt, Mike Puglia, Albert Puglia.- WILEYINTER SCIENCE. - 2007. - P. 11-12 5. Overview of the systems of radio frequency identification components and their use [Electronic resource] // Chip News Ukraine. - 2005. - №1 (41). - pp. 76–87.
12. Research Trends in RFID Technology [Electronic Resource] // Interdisciplinary Journal. - 2007. - №1. - P.68-82. - Mode of access to the journal: <http://www.lonworks.org.cn/en/RFID/RFIDResearchTrends.pdf>.

ДОДАТКИ

Додаток 1. Скетч для зчитування даних RFID

```
#include <SPI.h>
#include <MFRC522.h>
#define RST_PIN 9
#define SS_PIN 10
MFRC522 mfrc522(SS_PIN, RST_PIN); // Create MFRC522 instance.
MFRC522:MIFARE_Key key;
byte sector = 1;
byte blockAddr = 4;
byte dataBlock[] = {0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0};
byte trailerBlock = 7;
byte status;
byte buffer[18];
byte size = sizeof(buffer);
void setup()
{
  Serial.begin(9600);
  SPI.begin();mfrc522.PCD_Init()
  for (byte i = 0; i < 6; i++)
    key.keyByte[i] = 0xFF;
}
void loop()
{
  if ( ! mfrc522.PICC_IsNewCardPresent())
    return;
  if ( ! mfrc522.PICC_ReadCardSerial())
    return;
  Serial.print(F("Card UID:"));
  dump_byte_array(mfrc522.uid.uidByte, mfrc522.uid.size);
  Serial.println();
  Serial.print(F("PICC type: "));
  byte piccType = mfrc522.PICC_GetType(mfrc522.uid.sak);
  Serial.println(mfrc522.PICC_GetTypeName(piccType));
  Serial.print(F("Reading data from block "));
  Serial.print(blockAddr);
  Serial.println(F(" ..."));
  Serial.print(F("Data for count ")); Serial.print(blockAddr);
  Serial.println(F(":"));
  dump_byte_array(buffer, 2); Serial.println();
```

```
Serial.println();
for (byte i = 0; i < 16; i++) // запись в buffer[]
dataBlock[i]=buffer[i];
int count1=(buffer[0]<<8)+buffer[1];
Serial.print("count1=");Serial.println(count1);
count1=count1+1; // инкремент счетчика
dataBlock[0]=highByte(count1);
dataBlock[1]=lowByte(count1);
Serial.println(F("Authenticating again using key B..."));
Serial.print(F("Writing data into block "));
Serial.print(blockAddr);
Serial.println(F(" ..."));
dump_byte_array(dataBlock, 2); Serial.println();
}
void dump_byte_array(byte *buffer, byte bufferSize)
{
for (byte i = 0; i < bufferSize; i++)
{
Serial.print(buffer[i] < 0x10 ? " 0" : " ");
Serial.print(buffer[i], HEX);}}
```

Додаток 2. Скетч для запису даних на RFID

```
#include
#include
#define NEW_UID {0xDE, 0xAD, 0xBE, 0xEF}
#define SS_PIN 10
#define RST_PIN 9
MFRC522 mfrc522(SS_PIN, RST_PIN);
MFRC522::MIFARE_Key key;
void setup() {
    Serial.begin(9600);
    while (!Serial);
    SPI.begin();
    mfrc522.PCD_Init();
    for (byte i = 0; i < 6; i++) {
        key.keyByte[i] = 0xFF;
    }
}
void loop() {
    if ( ! mfrc522.PICC_IsNewCardPresent() || ! mfrc522.PICC_ReadCardSerial() ) {
        delay(50);
        return;
    }
    Serial.print(F("Card UID:"));
    for (byte i = 0; i < mfrc522.uid.size; i++) {
        Serial.print(mfrc522.uid.uidByte[i] < 0x10 ? " 0" : " ");
        Serial.print(mfrc522.uid.uidByte[i], HEX);
    }
    Serial.println();
    byte newUid[] = NEW_UID;
    if ( mfrc522.MIFARE_SetUid(newUid, (byte)4, true) ) {
        Serial.println(F("Wrote new UID to card."));
    }
    mfrc522.PICC_HaltA();
    if ( ! mfrc522.PICC_IsNewCardPresent() || ! mfrc522.PICC_ReadCardSerial() ) {
        return;
    }

    Serial.println(F("New UID and contents:"));
    mfrc522.PICC_DumpToSerial(&(mfrc522.uid));
    delay(2000);
}
```