

КОНФЕРЕНЦИИ И СИМПОЗИУМЫ

К 40-летию Института спектроскопии
Российской академии наук

Научная сессия Отделения физических наук
Российской академии наук, 8 октября 2008 г.

В.И. Балыкин; А.Н. Рябцев, С.С. Чурилов; Ю.Е. Лозовик;
Е.А. Виноградов, Б.Н. Маврин, Н.Н. Новикова, В.А. Яковлев;
Б.С. Думеш, А.В. Потапов, Л.А. Сурин; А.В. Наумов, Ю.Г. Вайнер;
О.Н. Компанец, Ю.М. Евдокимов

PACS numbers: 01.10.Fv

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200903h.0297

8 октября 2008 г. в Институте спектроскопии РАН (ИСАН) (г. Троицк, Московская обл.) состоялась выездная Научная сессия Отделения физических наук Российской академии наук, посвящённая 40-летию ИСАН. На сессии были заслушаны доклады:

1. Балыкин В.И. (ИСАН). *Атомная оптика и нанотехнология.*

2. Рябцев А.Н., Чурилов С.С. (ИСАН). *Спектроскопия ионизованных атомов для астрофизики и нанотехнологии.*

3. Лозовик Ю.Е. (ИСАН). *Сильные корреляции и новые фазы в системе экситонов и поляритонов, поляритонный лазер.*

4. Виноградов Е.А., Маврин Б.Н., Новикова Н.Н., Яковлев В.А. (ИСАН). *Инвертированные оптические фононы в ионно-ковалентных кристаллах.*

5. Мальшуков А.Г. (ИСАН). *Спиновый транспорт в полупроводниковых микроструктурах.*

6. Думеш Б.С., Потапов А.В., Сурин Л.А. (ИСАН). *Спектроскопия малых гелиевых кластеров и "наноскопическая" сверхтекучесть: $\text{He}_N\text{-CO}$, $N=2-20$...*

7. Наумов А.В., Вайнер Ю.Г. (ИСАН). *Одиночные молекулы как спектральные нанозонды для диагностики динамических процессов в твёрдых средах.*

8. Компанец О.Н. (ИСАН), Евдокимов Ю.М. (Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН). *Оптические биосенсоры генотоксикантов на основе наноконструкций ДНК и портативных дихрометров.*

Краткое содержание докладов за исключением доклада 5 публикуется ниже.

PACS numbers: 03.75.-b, 37.20.+j, 81.07.-b
DOI: 10.3367/UFNr.0179.200903i.0297

Атомная оптика и нанотехнология

В.И. Балыкин

1. Введение

Атомная оптика является оптикой материальных частиц (наряду с электронной, ионной и нейтронной оптикой) и занимается проблемами формирования ансамблей и пучков нейтральных атомов, управления ими, а также вопросами их применения. Атомная оптика сформировалась в самостоятельную дисциплину в середине 1980-х годов в результате исследований по взаимодействию сил светового давления лазерного излучения с поступательно движущимися атомами. Экспериментально световое давление, несмотря на его малость в случае обычных источников света, было обнаружено уже в конце XIX в. П. Лебедевым в России и позднее подтверждено Э. Николсом и Дж. Халлом в США. Экспериментальное доказательство передачи импульса от фотона свободному атому получено Фришем (1933 г.), который наблюдал отклонение пучка атомов натрия под действием излучения.

Изобретение лазера дало исследователям принципиально новый источник света, обладающего высокой спектральной яркостью, монохроматичностью и высокой направленностью излучения. С началом использования лазерного излучения световое давление из едва наблюдаемого явления стало эффективным средством воздействия на движение атомов. Развитие атомной оптики [1–3] тесно связано с развитием методов лазерного охлаждения и локализации нейтральных атомов [4–8]. Лазерное охлаждение атомов и их пространственная локализация дают возможность формировать атомные ансамбли и пучки с заданными параметрами. Лазерное охлаждение позволяет понизить температуры атомов до величины, превышающей абсолютный нуль

всего лишь на одну миллионную градуса. При таких температурах длина волны де Бройля становится сравнимой с длиной волны света и начинают заметно проявляться волновые свойства атомов. Локализация нейтральных атомов открывает возможность работать как с единичными атомами, локализованными с нанометровой точностью [9, 10], так и с макроскопическими ансамблями холодных атомов, имеющими высокую фазовую плотность [11].

Лазерные методы охлаждения нейтральных атомов, позволившие значительно увеличить атомную длину волны де Бройля, привели к возникновению атомной волновой оптики [12]. На основе различных конфигураций лазерных световых полей и механических микро- и наноструктур (зонные пластинки, многослойные диафрагмы и т.д.) созданы когерентные делители атомных пучков, атомные интерферометры, волноводы и, наконец, аналог оптического лазера — атомный лазер.

Возможности атомной оптики являются значительно более широкими по сравнению с возможностями оптики других типов материальных частиц (электронов и нейтронов) благодаря наличию у атома внутренней структуры. При температуре близкой к абсолютному нулю, когда длина волны де Бройля становится сравнимой с расстоянием между атомами, поведение атомного ансамбля начинает заметно зависеть от внутренней квантовой характеристики атома — спина.

Разительное различие между поведением фермионов и бозонов наблюдается при очень малых температурах. В 1924 г. Бозе и Эйнштейн предсказали явление конденсации бозе-частиц, получившей название бозе-эйнштейновской конденсации (БЭК). Атомы в состоянии БЭК образуют новый тип "когерентного вещества". Первые атомные конденсаты получены в 1995 г. несколькими группами американских физиков с помощью методов лазерного и испарительного охлаждения атомов [11]. Магнитная ловушка, удерживающая БЭК-атомы, является аналогом оптического резонатора для фотонов в оптическом лазере. Атомы из магнитной ловушки могут быть "выпущены" в определенном направлении и, подобно фотонам, проходящим через полупрозрачное зеркало оптического резонатора лазера, они образуют когерентный направленный пучок, аналогичный лазерному лучу. Такое устройство получило название атомного лазера.

Значительный интерес к атомным лазерам связан с перспективами применения когерентных атомных пучков в высокоточных измерительных приборах и тонких технологиях при создании атомных и молекулярных микро- и наноструктур [9, 10].

2. Методы построения элементов атомной оптики

Хотя атомная и световая оптики имеют схожие математические обоснования, их "технические средства" различны. В основе создания средств световой оптики лежит техника шлифовки и полировки поверхностей необходимой формы из различных отражающих и прозрачных материалов. В атомной оптике основными "техническими средствами" являются электромагнитные поля. Использование разнообразных конфигураций лазерных световых полей, статических электрических и магнитных полей, а также материальных структур, в том

числе микро- и наноструктур, позволило построить основные элементы атомной оптики, аналогичные элементам обычной оптики, — атомные линзы, зеркала, дефлекторы и модуляторы атомных пучков, когерентные делители атомных пучков, атомные интерферометры, волноводы.

2.1. Материальные структуры.

В классической монографии [13] Рамзей рассмотрел зеркальное отражение и дифракцию молекулярного пучка от поверхности твердого тела. Для зеркального отражения необходимо выполнение следующих двух условий.

1. Проекция средней высоты нерегулярностей поверхности на направление молекулярного пучка должна быть меньше длины волны де Бройля молекулы. Если δ — средняя высота нерегулярностей поверхности, а φ — угол скольжения падения пучка, то эти требования можно выразить как

$$\delta \sin \varphi < \lambda_{\text{дв}}. \quad (1)$$

2. Среднее время пребывания молекулы на поверхности должно быть мало. В этом случае квантовое состояние отраженной молекулы будет таким же, как у падающей. Неровности хорошо механически отполированных поверхностей обычно имеют уровень порядка 10^{-5} см, в то время как длина волны де Бройля молекулы водорода при температуре 300 К составляет порядка 10^{-8} см. Следовательно, в соответствии с (1) для зеркального отражения угол $\varphi < 10^{-3}$ рад.

Более чем 50 лет назад наблюдалось 5 %-ное отражение пучка молекул водорода от полированной бронзы при угле скольжения падения $\varphi = 10^{-3}$ рад [14]. Поверхности скола кристаллов гораздо более гладкие. Тепловые колебания кристаллической решетки ограничивают гладкость поверхности уровнем 10^{-8} см. В этом случае пучок атомов зеркально отражается при углах падения $20^\circ - 30^\circ$. Это подтверждено в экспериментах [15] с атомами He и LiF-кристаллом. Температурная зависимость угла зеркального отражения имеет резко выраженную особенность, указывающую на переход от зеркального отражения атомов к диффузному, что свидетельствует о влиянии тепловых колебаний на гладкость поверхности кристалла. Эксперименты по отражению атомов от поверхности конденсированной среды продолжают привлекать внимание исследователей. Укажем на эксперименты по отражению атомов ^4He от поверхности жидкого ^4He [16] и тепловых атомов Cs от полированной поверхности стекла [17].

Первый эксперимент по наблюдению дифракции атомов на поверхности скола кристалла, действующей как двумерная плоская решетка, был выполнен Штерном [18]; результаты детального исследования этого явления представлены в [19]. Дифракция атомов на искусственной периодической структуре (прорези в мембране) с гораздо большим периодом решетки наблюдалась в работе [20].

Эффект квантового отражения пучков атомов ^4He и ^3He от поверхности жидкого гелия в вакууме успешно использован для фокусирования атомов вогнутой поверхностью [21] и фокусирования атомов He зонной пластинкой [22].

Атомная интерферометрия, основанная на микро-структурах, была реализована в двух элегантных устрой-

ствах: атомном интерферометре Юнга с двумя щелями [23] и атомном интерферометре Майкельсона [24].

2.2. Статические электрические и магнитные поля

Некоторые элементы оптики атомов и молекул, основанные на взаимодействии пространственно неоднородных магнитных или электрических полей с магнитными или электрическими дипольными моментами частиц, являются давно известными и успешно используются в экспериментальной физике [13].

В присутствии магнитного или электрического поля положение атома или молекулы смещается, а величина смещения зависит от начального квантового состояния частицы и величины поля (эффекты Зеемана и Штарка). В адиабатическом приближении (поля мало изменяются во времени и пространстве, а частицы движутся достаточно медленно) внутреннее состояние частиц следует за изменениями напряжённости поля или, другими словами, частицы остаются на одном и том же квантовом подуровне, энергия W которого зависит от напряжённости поля.

В адиабатическом приближении движение центра масс нейтральной частицы с массой M подчиняется уравнению Шрёдингера с волновой функцией $\Psi(\mathbf{r}, t)$:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + W_i(\mathbf{r}) \right) \Psi_i(\mathbf{r}, t), \quad (2)$$

где $W_i(\mathbf{r}, t)$ — внутренняя энергия частицы в квантовом состоянии i в точке $\mathbf{r}$, которая зависит от напряжённости электрического $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ или магнитного $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ поля.

Магнитное взаимодействие. Для атома или молекулы, обладающих постоянным магнитным моментом $\boldsymbol{\mu}$, эффективная потенциальная энергия W во внешнем магнитном поле с напряжённостью $\mathbf{H}$ выражается как

$$W = -\boldsymbol{\mu} \mathbf{H} = -\mu_{\text{eff}} H, \quad (3)$$

где μ_{eff} — проекция $\boldsymbol{\mu}$ на направление $\mathbf{H}$. Сила F , действующая на атом или молекулу, которые обладают потенциальной энергией W , имеет вид

$$\mathbf{F} = -\nabla W = -\frac{\partial W}{\partial H} \nabla H = \mu_{\text{eff}} \nabla H. \quad (4)$$

Из соотношений (2–4) следует, что на частицу в неоднородном магнитном поле действует сила, направленная вдоль градиента напряжённости.

Авторы работ [25–28] предложили использовать неоднородное магнитное поле для фокусирования пучков молекул, выходящих под разными углами из источника.

Фокусирующие свойства магнитных линз зависят от магнитных подуровней атома. Это было использовано Рамзеем с сотрудниками для создания водородного мазера [29]. Атомы водорода в состоянии $F = 1$, $M = 0$ фокусировались в малое отверстие в стенке накопительной колбы и аккумулировались в ней, в то время как атомы, находящиеся в нижнем состоянии $F = 0$, дефокусировались.

Электрическое взаимодействие. Так как энергия атома или молекулы в электрическом поле зависит от напряжённости поля, то по аналогии с (3) и (4) можно считать, что атом (молекула) обладает эффективным

дипольным моментом:

$$\mu_{\text{eff}} = -\frac{dW}{dE}. \quad (5)$$

Сила, действующая на атом (молекулу) в неоднородном электрическом поле, определяется выражением, сходным с (4):

$$\mathbf{F} = \mu_{\text{eff}} \nabla E = \mu_{\text{eff}} \frac{\partial E}{\partial z}, \quad (6)$$

где направление градиента напряжённости поля выбрано по оси z .

Пауль с сотрудниками [30] создал фокусирующие поля для пучка полярных молекул. Электрическое фокусирование пучка молекул в определённом (возбуждённом) квантовом состоянии было использовано Таунсом, Басовым и Прохоровым для создания NH_3 -мазера [31, 32].

Электрические поля гексаполярной конфигурации обладают не только фокусирующими свойствами, но и селективностью по отношению к квантовому состоянию молекулы (μ_{eff} зависит от её квантовых чисел J , K и M). Последнее свойство успешно использовано в экспериментах по молекулярной динамике с пучком молекул, находящихся в определённом квантовом состоянии, в том числе в экспериментах по ориентации молекул.

2.3. Лазерные поля

Атомы и молекулы, не имеющие статического магнитного или электрического дипольного момента, не могут изменить свою механическую траекторию в статическом магнитном или электрическом поле. Однако атом в квазирезонансном лазерном поле обладает высокочастотной поляризуемостью и, если интенсивность лазерного поля пространственно неоднородна, на атом действует *градиентная (дипольная)* сила [33]. Например, градиентная сила в стоячей лазерной волне [34] может вызвать каналирование атомов при их движении вдоль волнового фронта под малыми углами [35, 36] или даже их пленение трёхмерной стоячей световой волной (получившей название "оптическая решётка") [37, 38].

Градиентная сила была успешно использована Ашкиным с сотрудниками для фокусирования атомного пучка [39] и управления движением микрочастиц [40].

В основе управления атомами с помощью световых полей лежит эффект отдачи. В оптической области спектра эффект отдачи, возникающий в атоме при испускании или поглощении им света, весьма мал. Интенсивное лазерное излучение, настроенное в резонанс с каким-либо разрешённым дипольным переходом атома, может вызывать в атоме переизлучение миллиона фотонов в секунду и, следовательно, может существенно повлиять на скорость и траекторию движения атома. Ханч и Шавлов [41] предложили использовать резонансную силу, обусловленную спонтанным переизлучением фотонов, для охлаждения нейтральных атомов, подобно тому, как это было предложено для охлаждения ионов в электромагнитной ловушке [42].

С этого времени возникло новое направление в развитии атомной физики, основанное на эффектах резонансного взаимодействия лазерного света с атомами с использованием всего арсенала хорошо известных эффектов атомной физики: эффекта отдачи, эффектов Доплера, Штарка, Зеемана и эффекта комбинацион-

(Moore, 1965 г.). Сегодня успешно развиваются методы оптической литографии с использованием далекого вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) излучения и методы литографии посредством пучков электронов, ионов и рентгеновского излучения. Указанные методы позволяют создавать наноструктуры с разрешением в несколько нанометров. Сегодня известны следующие методы: 1) сканирующего нанозонда, 2) импринтинга и 3) "самосборки" наноструктур. В то же время ведётся широкий поиск альтернативных литографических методов. Именно с точки зрения поиска методов нанолитографии будущего следует рассматривать обсуждаемые ниже атомно-оптические методы.

Атомно-оптическая литография представлена двумя основными методами: 1) *прямое осаждение атомов на поверхность*; 2) *литография с помощью возбуждённых (метастабильных) атомов и химически активных атомов (щелочные металлы)*. Нанофабрикация на поверхности реализована в одномерном (1D) и двумерном (2D) вариантах в виде регулярных и более сложных структур. Демонстрационные эксперименты осуществлены для многих атомов (метастабильные атомы благородных газов, немагнитные и магнитные атомы).

Ниже кратко рассматриваются основные достижения в этой области за последние 10–15 лет, т.е. с момента проведения первых успешных экспериментов [43, 44]. О признании этого направления в развитии методов нанотехнологии как вполне перспективного свидетельствует публикация многих обзоров [10, 45–49].

3.1. Нанолитография прямого осаждения

Метод прямого осаждения лазерно-сфокусированных атомных пучков убедительно продемонстрирован в экспериментах с решёткой "фотонных линз" в виде стоячих волн [43–48, 50, 59]. Такая конфигурация светового поля позволяет получать большое число периодически расположенных наноструктур. Для атомной нанофабрикации, в принципе, могут использоваться многие атомы, имеющие соответствующие квантовые переходы. Лазерное охлаждение атомов может быть проведено за счёт циклических квантовых переходов, позволяющих атому многократно спонтанно переизлучать поглощённые фотоны. Квантовые переходы должны также иметь длину волны, на которой работают доступные лазеры непрерывного действия.

Типичная схема экспериментов, пригодная для многих атомов, показана на рис. 3. Атомный пучок из теплового источника даже после его прохождения через коллимирующие апертуры имеет слишком большую для достижения нанометрового разрешения расходимость. Здесь на первом этапе используется основная особенность атомной оптики — возможность уменьшения поперечной скорости (температуры) атомов посредством их поперечного охлаждения (коллимации), продемонстрированная впервые для пучка атомов натрия [51]. Таким образом в атомной оптике преодолевается барьер, присущий световой оптике, обусловленный законом Гельмгольца–Лагранжа. Высококоллимированный атомный пучок далее проходит через интенсивную стоячую волну, частота которой смещена в голубую область спектра на несколько сотен МГц относительно частоты атомного резонанса, что обеспечивает втягивание атомов градиентной силой в узлы стоячей волны, т.е. в область минимума потенциальной энергии атома в

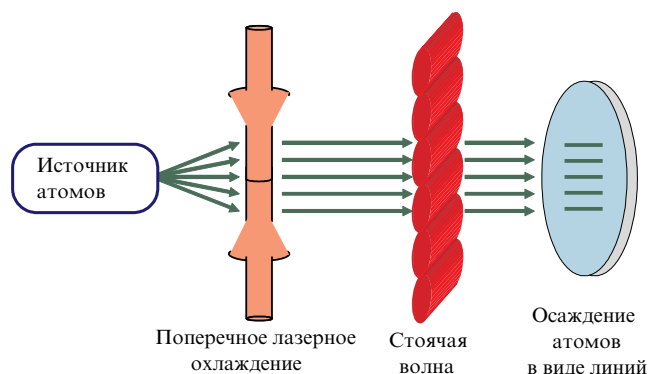


Рис. 3. Схема нанолитографии прямого осаждения. Два лазерных луча используются для поперечного охлаждения атомного луча. Стоячая световая волна образует цилиндрические фотонные линзы для фокусирования атомов. Атомы осаждаются на поверхности в виде параллельных линий благодаря их фокусированию в узлах стоячей волны, формируя периодическую решётку наноструктур.

световом поле. В случае атомов с магнитной структурой ($J \neq 0$) необходимо контролировать заселённость магнитных подуровней, обеспечивая заселённость состояния $|M| = J$ посредством оптической накачки циркулярно поляризованным светом.

Первый эксперимент по схеме, изображенной на рис. 3, выполнен с атомами натрия [43], которые осаждались в виде решётки нанолиний на кремниевую подложку. Период решётки равнялся $\lambda/2 = 294,5$ нм, где λ — длина световой волны лазера на красителе, настроенного на переход $3^2S_{1/2} (F=2) - 3^3P_{3/2} (F=3)$ D₂-линии (589 нм) Na, имеющей интенсивность насыщения $6,3 \text{ мВт см}^{-2}$ и естественную ширину 10 МГц. Полученные решётки, которые являются нестабильными на воздухе, изучались в вакууме также с помощью света. Решётка регистрировалась сначала по дифракции излучения более коротковолнового лазера на этой решётке, а затем методом сканирующей туннельной микроскопии. Аналогичным методом получены решётки нанолиний из атомов Cs [50, 59].

Вскоре ещё более убедительные эксперименты были выполнены с атомами Cr [44, 52]. Преимущество использования атомов Cr заключается в том, что изготовленные в вакууме наноструктуры из Cr сохраняются на воздухе благодаря образованию на них очень тонкой оксидной плёнки (толщиной порядка 1 нм). Это позволяет исследовать такие наноструктуры в воздушной среде с помощью атомно-силового микроскопа. В экспериментах [44, 52] использовалось поперечное охлаждение атомного пучка с продольной температурой 1550–1650 °С методом градиентной поляризации [53, 54], которое позволило получить коллимированный пучок с расходимостью всего 0,1 мрад. На рисунке 4а показаны изображения хромовых наноструктур в виде линий. Ширина нанолиний по полувысоте составляла 50 нм, а высота (22 нм на рис. 4а) зависела от времени экспозиции (несколько десятков минут). Возникающее фоновое покрытие обусловлено, в частности, изотопами Cr, не находящимися в резонансе с лазерным излучением. При использовании двух взаимно перпендикулярных интерферирующих стоячих волн удалось сформировать 2D-решётку "фотонных микролинз" и получить двумерную наноструктуру на поверхности (рис. 4б) [52, 55]. Тем же

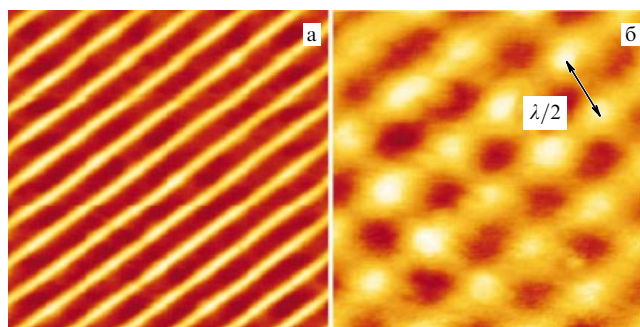


Рис. 4. Изображения хромовых наноструктур, полученные фокусированием (а) одномерной и (б) двумерной фотонными линзами. Период хромовых линий и точек $\lambda/2 = 213$ нм. Снимки получены с помощью атомно-силовой микроскопии [52].

методом получены наноструктуры с наименьшим размером всего 15 нм [56].

Эти пионерские эксперименты легли в основу последующих экспериментов с другими конфигурациями световых полей, различными атомами и подложками.

Стоячая световая волна идеально подходит для получения 1D-периодических структур (решётка линий) и 2D-периодических структур (решётки точек). Изменяя длину волны, можно управлять периодом решётки ($\lambda/2$). Изменяя поляризацию в стоячей волне (например, используя две бегущие навстречу друг другу волны с ортогональной линейной поляризацией), можно получить период $\lambda/8$ [54]. При такой поляризации оптический потенциал вследствие сложного взаимодействия всех магнитных подуровней атома Cr, находящегося в основном состоянии, с поляризованным светом изменяется в пространстве с периодом $\lambda/8 = 53,2$ нм. Однако это одновременно вызывает уменьшение глубины модуляции получаемой решётки атомных линий.

Можно также использовать интерференцию трёх лазерных лучей, пересекающихся под углом 120° . В этом случае двумерная картина имеет гексагональную симметрию, которой можно дополнительно управлять изменяя расстройку Δ частоты поля относительно частоты атомного резонанса, втягивая атомы либо в узлы ($\lambda > 0$), либо в пучности интерференционной картины [57]. В другом эксперименте с помощью пяти лазерных лучей, пересекающихся под углом 72° , создана декагональная квазипериодическая структура из атомов ^{52}Cr на поверхности площадью $0,2 \times 0,2$ мм [58].

Сложность структур зависит от конфигурации светового поля, создаваемого суперпозицией многих лазерных лучей. Сложные конфигурации могут быть получены с помощью голографической реконструкции светового поля [59]. Использование голографического метода весьма перспективно ввиду высокой угловой и спектральной селективности голографического "зеркала". В частности, в одной голограмме можно сохранять голографические изображения для двух разных длин волн, что в принципе позволяет создавать поле для двух разных атомов в одной установке с различными конфигурациями световых полей.

Для практических целей важно также получение 3D-структур. Пока эта область не очень хорошо разработана, тем не менее успешно продемонстрировано получение 3D-структур с использованием комбинации ато-

мов Cr и материала матрицы MgF_2 [52]. В эксперименте [52] атомы ^{52}Cr взаимодействовали резонансно со стоячей световой волной, что позволяло осуществлять модулированное по концентрации в поперечном направлении допирование MgF_2 атомами Cr, в то время как MgF_2 осаждался, не испытывая заметного воздействия лазерного излучения (большая расстройка частоты лазера). Можно ожидать, что использование комбинации атомов III и V групп с лазерными полями на соответствующих двух резонансных частотах позволит получать гетероструктуры, модулированные в поперечном направлении, что представляет интерес для конструирования метаматериалов.

Следующим, причём более трудным, экспериментальным объектом стал пучок магнитных атомов Fe [60, 61]. Для резонансного возбуждения в этом случае необходимо более коротковолновое излучение ($\lambda = 372$ нм). Кроме того, лазерное охлаждение труднее реализовать, так как атом Fe не имеет идеально замкнутого циклического перехода. Возбуждённый атом Fe с вероятностью $1/243$ возвращается не в исходное, а в метастабильное состояние и выходит из резонанса с излучением. Тем не менее в экспериментах удалось получить решётки нанолиний с шириной 50 нм с регулярным периодом 186 нм [62]. Такие ультрарегулярные ферромагнитные нанорешётки могут быть использованы в экспериментах по спинтронике и с наномангнетиками. Применение более коротковолновых лазеров позволит провести эксперименты по нанофабрикации с другими магнитными атомами: ^{58}Ni (323,4 нм), ^{59}Co (240,5 нм).

Проведены успешные эксперименты с атомом редкоземельного элемента Yb [63]. Рассмотрены перспективы экспериментов с потенциально важными атомами ^{27}Al (309,4 нм), ^{69}Ga (294,4 нм), $^{115,113}\text{In}$ (325,7 нм), для которых требуются непрерывные лазеры в плохо освоенной УФ-области [64].

Для целей нанофабрикации пока использовались только несколько простейших конфигураций типа стоячей световой волны и их комбинаций, так что остаётся большое поле для будущих исследований.

3.2. Нанолитография на резисте

В традиционных методах литографии используется резист (тонкая плёнка на подложке), в частности фоторезист, чувствительный к УФ- или ВУФ-излучению. Этот же метод можно использовать для нанолитографии со световой маской (см. рис. 3). Световая маска создает пространственно неоднородное распределение возбуждённых (метастабильных) или химически активных атомов, которые модифицируют резист. Дальнейшее травление экспонированного резиста производится стандартными методами литографии. Для этого подхода в нанофабрикации пригодны подложки из любых материалов, которые можно травить, включая такие важные магнитные материалы, как Ni и Fe. Продемонстрированы методы нанофабрикации с использованием возбуждённых (метастабильных) атомов благородных газов (He^* , Ne^* , Ar^*) и химически активных атомов щелочных металлов (Na, Cs).

Метастабильные атомы благородных газов. Первый резист, использованный в нанолитографии, представляет собой самоорганизующийся монослой (толщиной 1,5 нм) додекантиола на покрытой золотом подложке [54]. Молекулы высокоупорядоченного монослоя обра-

зуют гидрофобную поверхность, которая предохраняет подложку от химического травления в водном растворе. Метастабильные атомы с большой внутренней энергией (до 20 эВ для He^*) или химически активные атомы разрушают локальную упорядоченность органических молекул, позволяя осуществлять последующее локальное травление. Эта техника, основанная на световой маске возбуждения атомов, продемонстрирована для случая стоячей световой волны [55]. В экспериментах получены наноструктуры размером 65 нм, определяемым волновой природой атомов [65].

Вместо локального разрушения плёнки резиста самоорганизующихся молекул можно использовать разрушение в плёнке фоновых молекул масла на поверхности резиста, которые осаждаются во время эксперимента из-за масляной откачки. Созданная пространственная структура локального разрушения этой фоновой плёнки может быть перенесена на подложку для последующего травления ионным пучком [64, 66].

Химически активные атомы щелочных элементов. Их можно фокусировать посредством градиентной силы светового поля излучением как непрерывного, так и импульсного лазеров и, используя высокую химическую активность этих атомов, модифицировать поверхности в нанометровом масштабе.

3.3. Атомная наноперьевая литография

Транспортировка атомов в полом волоконном волноводе [67] и их фокусирование в ближнем поле наноапертуры [68] легли в основу идеи атомно-оптического "пера", схема которого представлена на рис. 5. Полое волокно или экран с наноапертурой можно перемещать в поперечном направлении с помощью кантилевера, который уже успешно использовался для нанофабрикации методом прямого осаждения [69]. Лазерное охлаждение, коллимация и концентрация атомного пучка могут быть

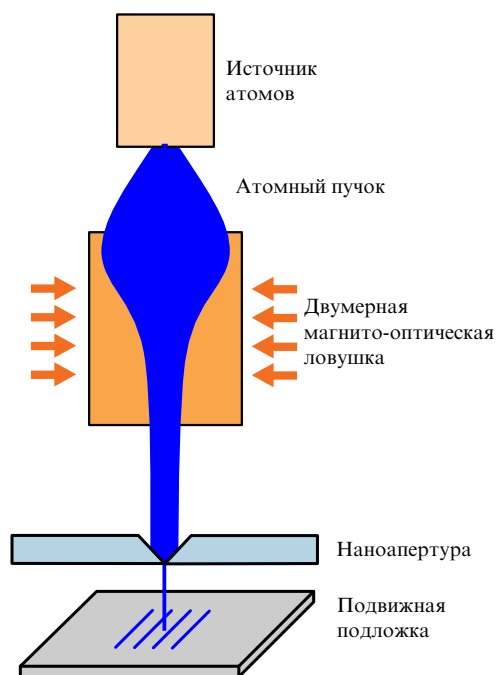


Рис. 5. Схема атомно-оптического пера для "нанорисования" атомных структур [48, 71].

получены в сужающемся (типа горна) полом оптическом волноводе [70]. Использование атомного пера может стать универсальным способом нанорисования [48, 71], хотя имеются очевидные ограничения на производительность такого процесса из-за медленного процесса сканирования.

В принципе "нанорисование" можно осуществлять также с помощью пространственного сканирования атомной волны де Бройля опять-таки лазерным светом. Такой атомный сканер уже продемонстрирован экспериментально [72].

3.4. Атомная камера-обскура

В работе [71] впервые экспериментально реализован подход в атомной оптике, основанный на идее построения изображений объекта с помощью хорошо известной в световой оптике камеры-обскуры, используемой также в современной экспериментальной физике в тех случаях, когда создание фокусирующего потенциала затруднительно [73, 74].

Рассмотрение оптики атомной камеры-обскуры показывает [71, 75], что для реализации такой камеры требуется экран нанометровой толщины с отверстием нанометрового диаметра. Схема атомной камеры-обскуры (рис. 6а) включает в себя атомный пучок, маску, отверстие с нанометровым диаметром и подложку, на которой создаются наноструктуры. Атомы, прошедшие через отверстия в маске, формируют, подобно тому, как это происходит в оптике, "светящийся объект" с заданной геометрией. Параметры атомной камеры-обскуры выбираются из соображений получения максимального разрешения камеры и построения как можно большего массива наноструктур на поверхности, что достигается использованием массива наноотверстий. Как было показано, при использовании тепловых атомных пучков с типичными длинами волн де Бройля порядка 10^{-3} нм и отверстия диаметром 20 нм оптимальное фокусное расстояние составляет порядка $f_{\text{opt}} \approx 10-20$ мкм. Эти соображения определяют выбор расстояния l между наноотверстием и подложкой, на которой создаются наноструктуры: $l = f_{\text{opt}}$. При заданной величине l расстояние от наноотверстия до маски определяет "уменьшение" объекта атомной камеры-обскуры, а значит, и размер самой маски.

Анализ вышеприведённых соображений показывает, что оптимальное расстояние от наноотверстия до маски

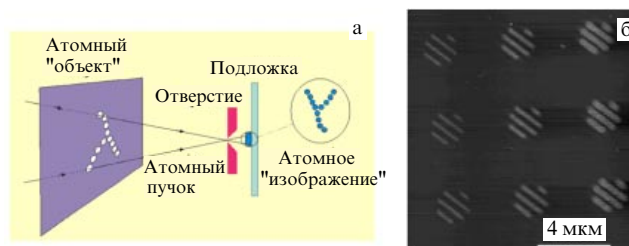


Рис. 6. (а) Схема атомной камеры-обскуры. (б) Изображение наноструктур атомов In на кремниевой подложке. Маска представляла собой металлический экран с решёткой из серии полос с различной шириной: 40, 100 и 250 мкм. Расстояние между полосами в маске 1 мм. Диаметр наноотверстия $s = 200$ нм. Наноструктуры воспроизводят геометрию маски с заданным коэффициентом уменьшения, равным 3000 [75].

находится в диапазоне $L = 1 - 10$ см. "Уменьшающая сила" атомной камеры-обскуры $N = L/l$ в этом случае равна $10^3 - 10^4$. В данной геометрии атомной камеры-обскуры характерные размеры маски находятся в микрометровом диапазоне, а характерные размеры создаваемых на поверхности структур — в нанометровом диапазоне; т.е. атомная камера-обскура обеспечивает трансформацию объектов микромира в объекты наномира. Другим важным следствием "размерной геометрии" атомной камеры-обскуры является возможность использовать в одном устройстве не одно наноотверстие, а большой массив наноотверстий. При этом каждое наноотверстие создаёт своё изображение, которое не пересекается с соседними, т.е. возможна реализация многократной атомной камеры-обскуры. Такая атомная камера-обскура открывает широкие возможности для одновременного создания большого количества идентичных наноструктур. Заметим, что даже при значительном числе наноотверстий (вплоть до 10^6) абберация наклонных пучков не сильно ограничивает разрешение многократной атомной камеры-обскуры.

В рассмотренной выше геометрии была реализована атомная камера-обскура, которая использовалась для создания наноструктур из атомов различных металлов на поверхности диэлектрика. На рисунке 6б показано изображение наноструктуры атомов In, полученное с помощью атомно-силового микроскопа (фирма "Veeco"). Маска представляла собой металлический экран, в котором методом лазерной резки была сделана решётка в виде серии полос с различной шириной: 40 мкм, 100 мкм и 250 мкм. Расстояние между полосами в маске 1 мм. Диаметр наноотверстия $s = 200$ нм. Наноструктуры, показанные на рис. 6б, воспроизводят геометрию маски с заданным коэффициентом уменьшения, равным 3000. Из рисунка видно, что высота полос, из которых состоит наноструктура, разная, поскольку каждая из полос образована атомами, прошедшими через щели в маске с различной шириной. Последнее обстоятельство может являться важным для создания наноструктур со сложной трёхмерной геометрией. Форма наноструктур определяется расположением отверстий в маске, а высота отдельных элементов наноструктур — диаметром соответствующих отверстий.

Для установления предельных параметров атомной камеры-обскуры были проведены измерения в эксперименте [75] по созданию наноструктур при изменении размера наноотверстий в большом диапазоне значений — от 250 до 20 нм, что позволило реализовать условия работы атомной камеры-обскуры как в режиме геометрической оптики, так и в режиме волновой оптики. В последнем случае существенным становится влияние дифракции атомов на наноотверстиях.

4. Заключение

Рассмотрены подходы в нанотехнологии, основанные на методах атомной оптики. В атомной оптике внутренние и внешние степени свободы индивидуальных атомов контролируются с нанометровой точностью лазерными полями, что позволяет формировать структуры на поверхности с нанометровой точностью.

Работа частично поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований 08-02-00653-а, 08-02-00871-а, 08-02-12045-офи.

Список литературы

1. Balykin V I, Letokhov V S *Phys. Today* **4** (4) 23 (1989)
2. Балыкин В И, Летохов В С *УФН* **160** (1) 141 (1990) [Balykin V I, Letokhov V S *Sov. Phys. Usp.* **33** 79 (1990)]
3. Balykin V I, Letokhov V S *Atom Optics with Laser Light* (Chur: Harwood Acad. Publ., 1995)
4. Балыкин В И, Летохов В С, Миногин В Г *УФН* **147** 117 (1985) [Balykin V I, Letokhov V S, Minogin V G *Sov. Phys. Usp.* **28** 803 (1985)]
5. Миногин В Г, Летохов В С *Давление лазерного излучения на атомы* (М.: Наука, 1986) [Minogin V G, Letokhov V S *Laser Light Pressure on Atoms* (New York: Gordon and Breach Sci. Publ., 1987)]
6. Казанцев А П, Сурдутович Г И, Яковлев В П *Механическое действие света на атомы* (М.: Наука, 1991)
7. Metcalf H J, van der Straten P *Laser Cooling and Trapping* (New York: Springer, 1999)
8. Balykin V I, Minogin V G, Letokhov V S *Rep. Prog. Phys.* **63** 1429 (2000)
9. Balykin V, Klimov V, Letokhov V *Opt. Photon. News* **16** (3) 44 (2005)
10. Balykin V I, Klimov V V, Letokhov V S, in *Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology* Vol. 7 (Eds M Rieth, W Schommers) (Stevenson Ranch, Calif.: Am. Sci. Publ., 2006) p. 1
11. Cornell E A, Wieman C E *Rev. Mod. Phys.* **74** 875 (2002); Ketterle W *Rev. Mod. Phys.* **74** 1131 (2002)
12. Meystre P *Atom Optics* (New York: AIP Press/Springer, 2001)
13. Ramsey N *Molecular Beams* (Oxford: Clarendon Press, 1956)
14. Knauer F, Stern O *Z. Phys.* **53** 779 (1929)
15. Estermann L, Stern O *Z. Phys.* **61** 95 (1930)
16. Nayak V U, Edwards D O, Masuhara N *Phys. Rev. Lett.* **50** 990 (1983)
17. Anderson A et al. *Phys. Rev. A* **34** 3513 (1986)
18. Stern O *Naturwissenschaften* **17** 391 (1929)
19. Frish R, Stern O *Z. Phys.* **84** 430 (1933)
20. Keith D W et al. *Phys. Rev. Lett.* **61** 1580 (1988)
21. Berkhout J J et al. *Phys. Rev. Lett.* **63** 1689 (1989)
22. Carnal O, Faulstich A, Mlynek J *App. Phys. B* **53** 88 (1991)
23. Carnal O, Mlynek J *Phys. Rev. Lett.* **66** 2689 (1991)
24. Keith D W et al. *Phys. Rev. Lett.* **66** 2693 (1991)
25. Friedburg H, Paul W *Naturwissenschaften* **37** 20 (1950)
26. Friedburg H, Paul W *Naturwissenschaften* **38** 159 (1951)
27. Корсунский М И, Фогель Я М *ЖЭТФ* **21** 25 (1951); **21** 38 (1951)
28. Vanthier R C.R. *Acad. Sci.* **228** 1113 (1949)
29. Goldenberg H M, Kleppner D, Ramsey N F *Phys. Rev. Lett.* **5** 361 (1960)
30. Bennewitz H G, Paul W, Schlier Ch Z. *Phys.* **141** 6 (1955)
31. Gordon J P, Zeiger H J, Townes C H *Phys. Rev.* **99** 1264 (1955)
32. Басов Н Г, Прохоров А М *ЖЭТФ* **28** 249 (1955) [Basov N G, Prokhorov A M *Sov. Phys. JETP* **1** 184 (1955)]
33. Аскар'ян Г А *ЖЭТФ* **42** 1567 (1962) [Askar'yan G A *Sov. Phys. JETP* **15** 1088 (1962)]
34. Летохов В С *Письма в ЖЭТФ* **7** 348 (1968) [Letokhov V S *JETP Lett.* **7** 272 (1968)]
35. Salomon C et al. *Phys. Rev. Lett.* **59** 1659 (1987)
36. Balykin V I et al. *Opt. Lett.* **13** 958 (1988)
37. Chu S et al. *Phys. Rev. Lett.* **55** 48 (1985)
38. Meacher D R *Contemp. Phys.* **39** 329 (1998)
39. Bjorkholm J E et al. *Phys. Rev. Lett.* **41** 1361 (1978)
40. Ashkin A, Dziedzic J M *Science* **235** 1517 (1987)
41. Hänsch T W, Schawlow A L *Opt. Commun.* **13** 68 (1975)
42. Wineland D J, Dehmelt H *Bull. Am. Phys. Soc.* **20** 637 (1975)
43. Prentiss M et al. *Appl. Phys. Lett.* **60** 1027 (1992); Timp G et al. *Phys. Rev. Lett.* **69** 1636 (1992)
44. McClelland J J et al. *Science* **262** 877 (1993)
45. Bradley C C et al. *Appl. Surf.* **141** 210 (1999)
46. McClelland J J, Prentiss M, in *Nanotechnology* (Ed. G Timp) (New York: AIP Press/Springer, 1999) Ch. 10
47. Oberthaler M K, Pfau T J. *Phys. Condens. Matter* **15** R233 (2003)
48. Meschede D, Metcalf H J. *Appl. Phys. D.: Appl. Phys.* **36** R17 (2003)
49. McClelland J J et al. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **5** 575 (2004)
50. Mützel M, Haubrich D, Meschede D *Appl. Phys. B* **70** 689 (2000)

51. Балькин В И и др. *ЖЭТФ* **90** 458 (1986) [Balykin V I et al. *Sov. Phys. JETP* **63** 264 (1986)]
52. Schulze Th et al. *Appl. Phys. Lett.* **78** 1781 (2000); Schulze Th et al. *Appl. Phys. B* **70** 671 (2001)
53. Cohen-Tannoudji C, Phillips W *Phys. Today* **43** (10) 33 (1992)
54. Gupta R et al. *Appl. Phys. Lett.* **67** 1378 (1995); *Phys. Rev. Lett.* **76** 4689 (1996)
55. Berggren K K et al. *Science* **269** 1255 (1995)
56. Behringer R E, Natarajan V, Timp G *Opt. Lett.* **22** 114 (1997)
57. Drodofsky U et al. *Appl. Phys. B* **65** 755 (1997)
58. Jurdik E et al. *Phys. Rev. B* **69** 201102 (2004)
59. Mützel M et al. *Appl. Phys. B* **77** 1 (2003)
60. te Sligte E et al. *Microel. Eng.* **67–68** 664 (2003)
61. Myszkiewicz G et al. *Appl. Phys. Lett.* **85** 3842 (2004)
62. te Sligte E et al. *Appl. Phys. Lett.* **85** 4493 (2004)
63. Ohmukai R, Urabe S, Watanabe M *Sci. Technol. Adv. Mater.* **5** 585 (2004)
64. Rehse S J, McGowan R W, Lee S A *Appl. Phys. B* **70** 657 (2000)
65. Johnson K S et al. *Appl. Phys. Lett.* **69** 2773 (1996)
66. Rehse S J et al. *Appl. Phys. Lett.* **71** 1427 (1997)
67. Balykin V I *Adv. Atom. Mol. Opt. Phys.* **41** 181 (1999)
68. Balykin V I, Klimov V V, Letokhov V S *J. Physique II* **4** 1981 (1994)
69. Lüthi R et al. *Appl. Phys. Lett.* **75** 1314 (1999)
70. Subbotin M V, Balykin V I, Laryushin D V, Letokhov V S *Opt. Commun.* **139** 107 (1997)
71. Балькин В И и др. *Письма в ЖЭТФ* **84** 544 (2006) [Balykin V I et al. *JETP Lett.* **84** 466 (2006)]
72. Oberst H, Kasashima S, Balykin V I, Shimizu F *Phys. Rev. A* **68** 013606 (2003)
73. Bradley C C, Anderson W R, McClelland J J, Celotta R J *Appl. Surf. Sci.* **141** 210 (1999)
74. Li Y T et al. *Phys. Rev. E* **69** 036405 (2004)
75. Melentiev P N et al. *Nano Lett.* (2009) (submitted)

PACS numbers: **32.30.-r**, **32.30.Jc**, **42.82.Cr**, **95.30.Ky**, **97.10.-q**
 DOI: 10.3367/UFNr.0179.200903j.0305

Спектроскопия ионизованных атомов для астрофизики и нанотехнологии

А.Н. Рябцев, С.С. Чурилов

1. Введение

Спектроскопия ионизованных атомов является важным инструментом при решении научно-технических задач в различных областях физики. Результаты исследований спектров ионов использовались и используются при изучении Солнца и звёзд, для диагностики лабораторных источников плазмы, в том числе в проблеме управляемого термоядерного синтеза, для оптической микроскопии и литографии высокого разрешения. Отдел атомной спектроскопии Института спектроскопии РАН (ИСАН) проводит исследования по большинству из перечисленных направлений со дня основания института. К настоящему времени отдел обладает уникальной экспериментальной, теоретической и методологической базой, достаточной для анализа самых сложных ионных спектров и успешного применения полученных результатов. В данном докладе рассматриваются две довольно далёкие друг от друга области применения спектроскопии ионизованных атомов: исследование атмосфер магнитных пекулярных звёзд и разработка эффективных источников для оптической литографии в дальней вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) области.

Пристальное внимание астрофизиков давно привлекает довольно компактная по свойствам группа звёзд, в

спектрах которых наблюдаются интенсивные линии поглощения ионов тяжёлых элементов, очень слабых или вообще не регистрируемых в спектрах звёзд основной последовательности. В атмосферах звёзд этой группы регистрируются линии поглощения ионов редкоземельных, а иногда и более тяжёлых элементов, вплоть до Pt, Bi и U. Массы этих звёзд составляют 2–5 масс Солнца, температура их поверхности колеблется в пределах 7000–18000 К, большинство из них обладает сильными магнитными полями напряжённостью до 10–30 кГс, большими турбулентностями в атмосфере и пульсирующими интенсивностями в спектрах поглощения. Данные объекты получили название магнитных пекулярных (особенных) звёзд, в литературе их также часто называют Ар-звёздами. Атомы редкоземельных элементов в атмосферах этих звёзд в основном находятся в состоянии первой и второй кратности ионизации, спектры которых изучены весьма неудовлетворительно [1–3]. Во многих спектрах, особенно в спектрах двукратно ионизованных атомов, идентифицировано только несколько десятков (из возможных нескольких тысяч) линий в видимой области, которые представляют собой переходы между нижними уровнями. Вероятности переходов (силы линий), рассчитанные для двукратно ионизованных редкоземельных атомов и содержащиеся в базе данных DREAM (Database on Rare-Earth Atoms University) [3], также ограничиваются значениями вероятностей переходов между небольшим числом известных уровней энергий. Для определения состава и параметров атмосфер Ар-звёзд, уточнения происходящих на них процессов и, наконец, для объяснения причин возникновения их особенностей необходимы как можно более детальные данные о спектрах соответствующих ионов, являющихся практически единственным источником информации о данных объектах. В разделе 2 описываются проведённые в ИСАН исследования спектров двукратно ионизованных атомов Nd III и Eu III и применение результатов этих исследований для диагностики Ар-звёзд.

Другой актуальной областью применения исследований сложных спектров ионов является проекционная оптическая литография в дальней ВУФ-области. Сейчас интегральные микросхемы изготавливаются методом оптической литографии с использованием излучения эксимерных ArF-лазеров ($\lambda = 193$ нм). Для дальнейшего улучшения параметров микросхем (повышение числа активных элементов в микропроцессорах, увеличение быстродействия, объёма памяти и т.д.) необходимо продвижение в область более коротких длин волн. Переход в дальнюю ВУФ-область позволит довести пространственное разрешение оптической литографии до 10 нм, что, безусловно, вызовет новый скачок в развитии микроэлектроники, вплоть до её возможного переименования в "нанoeлектронику". В течение последних нескольких лет активно разрабатывается эффективный источник для литографии на длине волны $\lambda = 13,5$ нм, совпадающей с полосой отражения Mo/Si-зеркал. Наиболее перспективными признаны плазменные источники типа вакуумной искры и лазерной плазмы, содержащие ионы олова. Последние обладают очень интенсивным пиком излучения вблизи $\lambda = 13,5$ нм, состоящим из множества линий 4–4-переходов в нескольких ионах с заполняющей 4d-подоболочкой (см., например, [4, 5]). Однако спектроскопическая информация по этим пере-

ходам, чрезвычайно важным для оптимизации параметров литографических источников, практически отсутствовала. В разделе 3 изложены результаты исследования спектров ионов олова, ориентированного на создание источника для 13,5-нанометровой литографии.

2. Исследование спектров двукратно ионизованных редкоземельных элементов для астрофизики

Ион Nd III. Имевшиеся данные по спектру Nd III являлись весьма разрозненными и частично противоречили друг другу [1, 6, 7]. Это рассогласование привело к значительным затруднениям при анализе химических составов Ар-звёзд [8]. Наша группа совместно с Институтом астрономии РАН провела независимый анализ спектра Nd III с использованием спектра Ар-звезды HD 217522 в видимой области. Эта звезда обладает относительно слабым магнитным полем ($B_s < 2$ кГс), поэтому контуры линий в её спектре практически не искажены зеемановским расщеплением и их длины волн в видимой области измерены с большой точностью ($\sim 5 \times 10^{-4}$ нм) [9]. Расчёты энергий и вероятностей переходов в спектре Nd III проводились методом Хартри–Фока с использованием пакета программ Кауэна [10]. В расчётах учитывалось сильное взаимодействие между электронными конфигурациями $4f^4 + 4f^3 6p + 4f^2 5d^2$ и $4f^3 5d + 4f^3 6s + 4f^2 5d 6p$ (здесь и далее в обозначениях конфигураций опущены целиком заполненные электронные подоболочки). Интегралы взаимодействия по возможности масштабировались с учётом данных анализа спектров других двукратно ионизованных атомов редкоземельных элементов. В процессе анализа идентифицировано более 70 спектральных линий и найдено около 40 уровней энергий конфигураций $4f^4$ и $4f^3 5d$. Классифицированные переходы выделены более тёмным цветом на рис. 1, где представлен полный рассчитанный спектр переходов $4f^4 - 4f^3(5d + 6s) - 4f^3 6p$ в Nd III. Видно, что идентифицированные переходы составляют очень малую часть спектра Nd III. Однако даже с помощью такого непол-

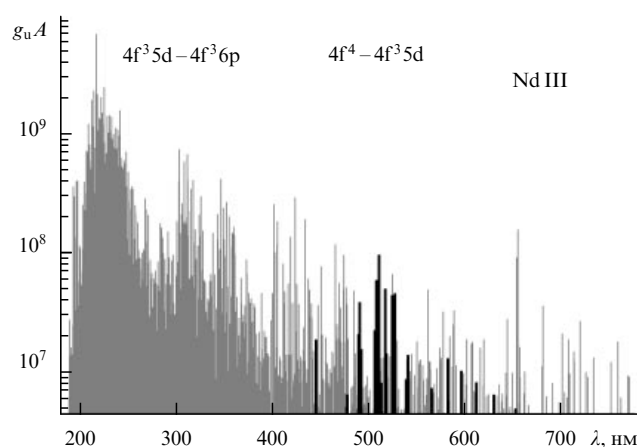


Рис. 1. Рассчитанный спектр переходов $4f^4 - 4f^3(5d + 6s) - 4f^3 6p$ в Nd III. Интенсивности линий даны в единицах $g_u A$, где A — вероятность излучательного перехода в $[c^{-1}]$, g_u — статистический вес верхнего уровня перехода. Идентифицированные переходы выделены более тёмным цветом.

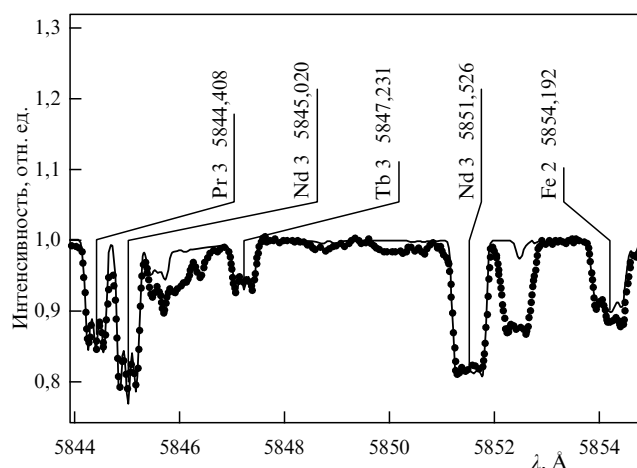


Рис. 2. Участок спектра поглощения атмосферы магнитной пекулярной звезды HD 144897 (точки) и результат его моделирования (сплошная кривая). (Из работы [8].)

ного анализа уверенно определена концентрация неодима в атмосфере звезды HD 144897, на которой найдены все редкоземельные элементы от La до Lu за исключением нестабильного Pm [8]. Участок спектра данной звезды с линиями Nd III и результатом параметрического моделирования представлен на рис. 2. Вновь полученные данные по спектру Nd III позволили весьма точно рассчитать спектр поглощения звёздной атмосферы. Наблюдаемые структуры зеемановского расщепления линий, соответствующие напряжённости магнитного поля звезды HD 144897 $B_s = 9,0 \pm 0,5$ кГс, также подтверждают корректность проведённого анализа спектра Nd III.

Ион Eu III. Анализ очень сложного спектра Eu III весьма важен для исследования звёздных атмосфер, поскольку европий наиболее распространён в атмосферах горячих Ар-звёзд, где он в основном находится в состоянии второй кратности ионизации (Eu III) [11, 12]. Спектр Eu III изучен гораздо лучше спектра Nd III, опубликован список из 890 принадлежащих ему линий, треть из которых идентифицирована как переходы между уровнями $4f^7$, $4f^6(^7F)5d$, $4f^6(^7F)6s$ и $4f^6(^7F)6p$ [13]. Однако вероятности переходов, рассчитанные по результатам идентификации спектра Eu III, оказались на 2–3 порядка меньше, чем ожидалось согласно измерениям времён жизни некоторых уровней Eu III [14] и астрофизическим данным [15].

В таблице представлены концентрации ряда редкоземельных элементов в атмосферах трёх Ар-звёзд, определённые по вторым и третьим спектрам в предположении локального термодинамического равновесия [8]. Видно, что концентрации, измеренные по линиям ионов разной кратности, согласуются в пределах ошибки измерений для всех элементов кроме европия. Концентрации европия, полученные по спектрам Eu II и Eu III, различаются более чем на порядок величины. Для решения этой проблемы были проведены новые расчёты спектра Eu III методом обобщённых средних квадратов (см., например, [16, 17]) с масштабированием хартри-фоковских интегралов и учётом эффектов взаимодействия с высоковозбуждёнными конфигурациями.

Масштабирование радиальных интегралов осуществлялось с учётом данных, полученных при анализе

Таблица. Концентрации редкоземельных элементов, $\log(N/N_{\text{tot}})$, в атмосферах некоторых Ар-звёзд и Солнца, измеренные по спектрам различных ионов. В скобках даны ошибки измерений. (Из работы [8].)

Ион	HD 144897	HD 170973	HD 116458	Солнце
Ce II	-6,69(20)	-6,87	-7,34	-10,46
Ce III	-6,64(18)			
Pr II	-6,60(14)	-7,19	-7,30	-11,33
Pr III	-6,69(14)	-6,87	-7,32	
Nd II	-6,45(12)	-6,48		-10,59
Nd III	-6,45(20)	-6,63	-7,26	
Sm II	-6,98(21)	-7,07		-11,03
Sm III	-6,92(20)			
Eu II	-7,75(20)	-7,77	-7,94	-11,52
Eu III	-6,32(23)		-6,90	
Cd II	-6,95(18)	-7,17	-7,47	-10,92
Cd III	-6,60(14)			
Tb II	-7,83(10)			-11,76
Tb III	-7,92(22)	-7,96		
Dy II	-7,12(22)	-7,17		-10,90
Dy III	-6,99(39)	-7,13		
Er II	-7,55(14)	-7,54		-11,11
Er III	-7,21(14)	-7,79		
Tm II	-8,12(20)			-12,04
Tm III	-7,70(20)			

спектров других двукратно ионизованных лантаноидов с экспериментально известными временами жизни уровней. Вместе с исследуемыми конфигурациями $4f^7$, $4f^65d$, $4f^66s$ и $4f^66p$ в расчёты были включены взаимодействующие с ними дважды возбуждённые конфигурации $4f^55d^2$, $4f^55d6s$, $4f^56s^2$, $4f^55d6p$ и $4f^56s6p$. Вычисленные таким образом вероятности переходов хорошо согласуются с результатами измерений времён жизни уровней и с вероятностями, имеющимися в базе данных DREAM [3]. При этом рассогласование в концентрациях европия, определённых по спектрам Eu II и Eu III, уменьшилось вдвое. Оставшееся различие вполне может быть объяснено отклонениями населённостей уровней от равновесных значений в условиях атмосфер Ар-звёзд [18].

По результатам расчётов также идентифицировано 90 новых спектральных линий и найдено более 30 новых уровней энергии в спектре Eu III [19]. Список рассчитанных вероятностей переходов для длин волн в области 200–1000 нм содержит теперь 1145 линий между известными уровнями и 23800 линий между всеми уровнями с энергиями, меньшими 90000 см^{-1} . Результаты данной идентификации и расчётов помещены в астрофизическую базу данных VALD (Vienna Atomic Line Database).

Необходимо отметить, что изложенные в этом разделе результаты получены по спектрограммам, зарегистрированным в видимой области спектра. Однако наиболее сильные переходы в двукратно ионизованных атомах редкоземельных элементов лежат в ВУФ-области спектра (см., например, рис. 1). Исследование спектров редкоземельных ионов в ВУФ-области позволит получить гораздо более обширную и надёжную информацию о процессах, происходящих в атмосферах горячих звёзд.

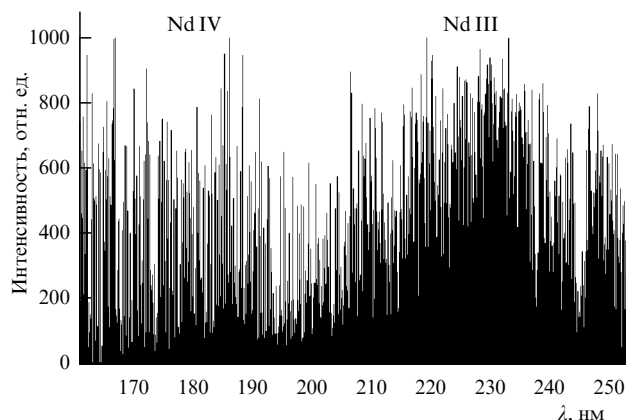


Рис. 3. Спектр ионов неодима высокого разрешения, зарегистрированный в плазме низковольтной искры на ВУФ-спектрографе ИС-АН.

В 2010 г. планируется запуск Всемирной космической обсерватории (ВКО), на которой будет установлен спектрометр высокого разрешения ВКО-УФ (область длин волн 102–310 нм). При регистрации спектров магнитных пекулярных звёзд неизбежно возникнет вопрос об обеспечении лабораторными данными по спектрам двукратно и трёхкратно ионизованных тяжёлых атомов. Эти данные могут быть получены с использованием ВУФ-спектрографа нормального падения ИСАН, который по характеристикам превосходит спектрометр ВКО-УФ. В качестве примера на рис. 3 приведён спектр ионов неодима в области длин волн 160–250 нм, зарегистрированный на спектрографе ИСАН с разрешением 200000. На спектре выделяются массивы линий, принадлежащие переходам $4f^35d-4f^36p$ в Nd III (ср. рис. 1) и резонансным переходам $4f^3-4f^2(5d+6s)$ в Nd IV. В настоящее время анализируются спектры неодима и иттербия в области длин волн, меньших 250 нм, полученные в условиях преимущественного возбуждения двукратно и трёхкратно ионизованных атомов.

3. Исследование спектров ионов олова для литографии в дальней ВУФ-области

Как отмечалось во введении, для создания эффективного источника оптической 13,5-нанометровой литографии необходимы детальные исследования спектров многозарядных ионов олова. Согласно результатам предварительных расчётов, интенсивный пик излучения вблизи длины волны 13,5 нм создают переходы $4d^m-(4p^54f^{m+1}+4d^{m-1}4f)$ в спектрах Sn X–Sn XIV ($m=1-5$). Данные переходы содержат огромное количество близко расположенных линий, поэтому в зарегистрированных ранее спектрах наблюдалась только спектрально неразрешённая структура 13,5-нанометрового пика (см., например, [5]).

Упомянутые переходы типа 4–4, лежащие в стороне от основного пика в области $\lambda > 16 \text{ нм}$, были изучены лишь для спектров ионов малой кратности: Sn VI [20] и Sn VII [21]. В области длин волн 13–14 нм были идентифицированы только четыре самые сильные линии 4–4-переходов в наиболее простом спектре Sn XIV ($m=1$) [22]. Спектры аналогичных переходов в ближайших членах соответствующих изоэлектронных последо-

вательностей также не были известны. Поэтому исследование 4–4-переходов проводилось методом экстраполяции вдоль "изоядерной" последовательности ионов олова с разной кратностью. Спектры рассчитывались методом Хартри–Фока с помощью программ Кауэна [10] при включении в рассмотрение конфигураций типа $4d^m$, $4d^{m-1}nl$ ($n = 5, 6$; $l = s, p, d, f$), $4p^5 4d^{m+1}$ и $4p^5 4d^m 5s$.

Спектры возбуждались в малоиндуктивной вакуумной искре с пиковым током разряда $I = 10–25$ кА и регистрировались на спектрографе скользящего падения ДФС-26 с голографической решёткой (3600 штрихов на 1 мм). Разрешающая способность данного прибора составляет около 20000 в области $\lambda = 13–14$ нм, что позволило спектрально разрешить структуру наиболее интенсивных 4–4-переходов. На рисунке 4 изображены спектры ионов олова, полученные при токах разряда 15 и 20 кА. Каждый спектр состоит приблизительно из 1000 сильных линий, выделяющихся на фоне квазинепрерывной структуры из множества менее интенсивных линий. На рисунке 4а обозначены рассчитанные положения наиболее интенсивных переходов в различных спектрах олова. Видно, что спектральные линии различных ионов можно селективировать по зависимости их интенсивности от тока разряда. В частности, при уменьшении тока от 20 до 15 кА интенсивности линий Sn VIII существенно увеличиваются, тогда как линии Sn XIII–XIV ослабевают. Данный факт учитывался при идентификации спектров.

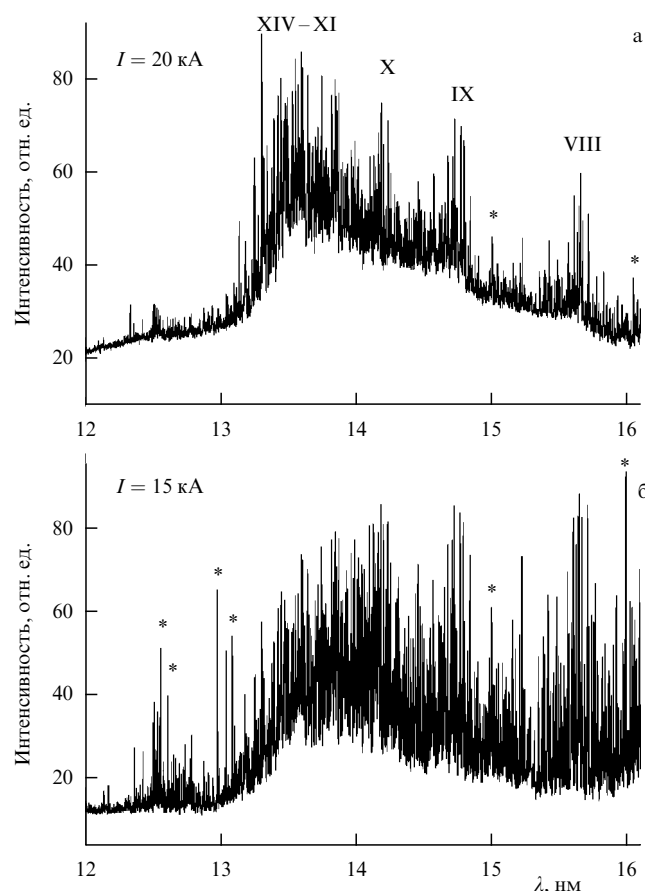


Рис. 4. Спектры ионов олова в дальней ВУФ-области, возбуждаемые в плазме малоиндуктивной вакуумной искры. (Из работы [26].) Звёздочками отмечены линии примесных ионов кислорода и алюминия.

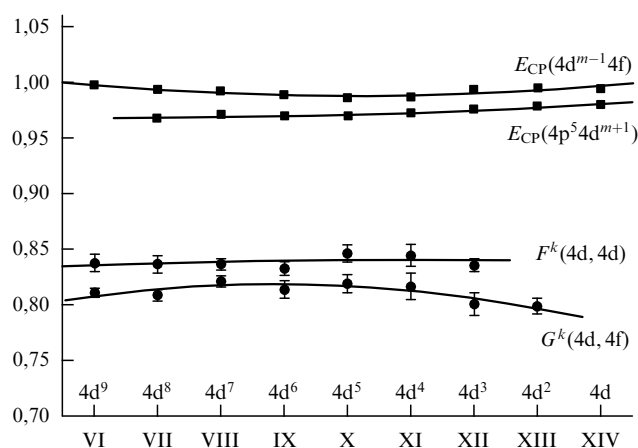


Рис. 5. Изменение масштабирующих множителей для энергетических параметров конфигураций $4d^{m-1}4f$ и $4p^5 4d^{m+1}$ вдоль изоядерной последовательности ионов олова.

Анализ спектров осуществлялся в несколько этапов. Сначала были исследованы переходы $4d^7 - (4p^5 4d^8 + 4d^6 4f)$ в спектре Sn VIII с известной структурой основной конфигурации $4d^7$ [23]. При полумпирической обработке полученных результатов было замечено, что масштабирующие множители (отношения полумпирических энергетических параметров к их хартри-фовским значениям) практически постоянны вдоль изоядерной последовательности Sn VI–VIII [24]. Поэтому на следующих этапах спектры анализировались с помощью экстраполяции масштабирующих множителей к их значениям для более многозарядных ионов. Таким образом были идентифицированы 4–4-переходы в относительно простых спектрах Sn XIII и Sn XIV [25], а затем исследованы более сложные спектры Sn IX–Sn XII [26]. В последних спектрах удалось классифицировать лишь наиболее интенсивные переходы, однако даже такой неполный анализ позволил с достаточной точностью определить полумпирические значения основных параметров. Определённые в результате анализа масштабирующие множители для средних энергий (E_{CP}) и слэтеровских параметров возбуждённых конфигураций $4f^{m-1}4f$ и $4p^5 4d^{m+1}$ представлены на рис. 5 для спектров изоядерной последовательности Sn VI–XIV. Зависимость каждого множителя от заряда ядра аппроксимируется полиномами второй степени с точностью до ошибок определения параметров (ошибка определения E_{CP} не превышает размера соответствующего символа на рисунке).

В результате проведённого анализа классифицировано около 440 спектральных линий в области длин волн 12,5–16 нм, принадлежащих переходам $4d^m - (4d^{m-1}4f + 4p^5 4d^{m+1})$ в спектрах Sn VIII–XIV ($m = 1–7$). Наибольший интерес для ВУФ-литографии представляет 2%-ный интервал длин волн вблизи $\lambda = 13,5$ нм ($13,5 \pm 0,135$ нм), именно этот интервал совпадает с полосой отражения Mo/Si-зеркал.

На рисунке 6 приведён участок спектра вакуумной искры (20 кА) в 2%-ном интервале длин волн с классификацией наиболее интенсивных линий по принадлежности к стадиям ионизации. Спектр ионов олова в используемом для 13,5-нанометровой литографии интервале состоит в основном из переходов в Sn XI–Sn XIII. Отсюда можно сделать предварительный вывод, что для получе-

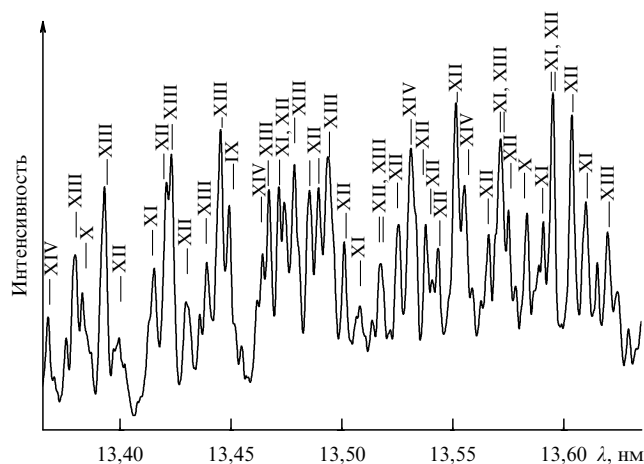


Рис. 6. Классификация спектральных линий ионов олова в 2%-ном интервале вблизи длины волны 13,5 нм по стадиям ионизации. (Из работы [26].)

ния эффективного источника излучения в интервале $\lambda = 13,5 \pm 0,135$ нм необходимо создать плазму с преимущественным содержанием ионов $\text{Sn}^{+10} - \text{Sn}^{+12}$.

Проводимые параллельно аналогичные исследования спектров ионов индия с зарядом ядра $Z_C = 49$ подтвердили основные результаты анализа спектров олова ($Z_C = 50$). Было замечено, что по мере уменьшения заряда ядра спектры 4–4-переходов для различных стадий ионизации постепенно разделяются по длинам волн. Это даёт возможность более уверенной идентификации переходов в каждом отдельном ионе. В настоящее время в отделе атомной спектроскопии ИСАН с целью проверки результатов анализа спектров ионов олова исследуются спектры 4–4-переходов в ионах Pd , Ag и Cd ($Z_C = 46 - 48$). Тем не менее полученные результаты уже сейчас успешно используются в качестве спектроскопического базиса для моделирования, разработки и оптимизации литографических источников 13,5-нанометрового излучения на основе ионов олова.

Исследования проводились при финансовой поддержке 6-й рамочной программой Европейского сообщества (проект IST-1-507754-IP), грантами РФФИ (проекты 05-02-08224-офи и 07-02-00244-а), а также при частичной поддержке грантом программы ОФН РАН "Оптическая спектроскопия и стандарты частоты".

Список литературы

1. Martin W C, Zalubas R, Hagan L, Natl. Stand. Ref. Data Ser. Natl. Bureau Stand. NSRDS-NBS 60 (Washington: National Bureau of Standards, 1978)
2. BIBL: Bibliography database on atomic spectra, <http://das101.isan.troitsk.ru/bibl.htm>
3. Biemont E, Palmeri P, Quinet P *Astrophys. Space Sci.* **269** 635 (1999); D.R.E.A.M. Database on Rare Earths at Mons University, <http://w3.umh.ac.be/~astro/dream.shtml>
4. Tolstikhina I Yu, Churilov S S, Ryabtsev A N, Koshelev K N, in *EUV Sources for Lithography* Vol. PM149 (Ed. V Bakshi) (Bellingham, Wash.: SPIE Press, 2006) p.113
5. Svendsen W, O'Sullivan G *Phys. Rev. A* **50** 3710 (1994)
6. Crosswhite H, неопубликованные данные (1976)
7. Aldenius M, Master Thesis (Lund: Depart. of Physics, Univ. of Lund, 2001)
8. Ryabchikova T, Ryabtsev A, Kochukhov O, Bagnulo S *Astron. Astrophys.* **456** 329 (2006)

9. Kochukov O, Ryabchikova T, Piskunov N *Astron. Astrophys.* **415** L13 (2004)
10. Cowan R D *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (Berkely: Univ. of California Press, 1981)
11. Wahlgren G M *Phys. Scripta T* **100** 22 (2002)
12. Biemont E, Quinet P *Phys. Scripta T* **105** 38 (2003)
13. Sugar J, Spector N J. *Opt. Soc. Am.* **64** 1484 (1974)
14. Den Hartog E A, Wickliffe M E, Lawler J E *Astrophys. J. Suppl.* **141** 255 (2002)
15. Ryabchikova T et al. *Astron. Astrophys.* **343** 229 (1999)
16. Wyart J F J. *Opt. Soc. Am.* **68** 197 (1978)
17. Wyart J F, Buache-Arnold C I *Phys. Scripta* **22** 583 (1980)
18. Mashonkina L, Ryabchikova T, Ryabtsev A *Astron. Astrophys.* **441** 309 (2005)
19. Wyart J-F, Tcham-Brillet W-Ü L, Churilov S S, Ryabtsev A N *Astron. Astrophys.* **483** 339 (2008)
20. Churilov S S, Kildiyarova R R, Ryabtsev A N, Kramida A E, Joshi Y N *Phys. Scripta* **50** 463 (1994)
21. Azarov V I, Joshi Y N, Churilov S S, Ryabtsev A N *Phys. Scripta* **50** 642 (1994)
22. Sugar J, Kaufman V, Rowan W L J. *Opt. Soc. Am. B* **9** 1959 (1992)
23. Azarov V I, Joshi Y N J. *Phys. B* **26** 3495 (1993)
24. Чурилов С С, Рябцев А Н *Опн. и спектроск.* **100** 721 (2006) [Churilov S S, Ryabtsev A N *Opt. Spectrosc.* **100** 660 (2006)]
25. Чурилов С С, Рябцев А Н *Опн. и спектроск.* **101** 181 (2006) [Churilov S S, Ryabtsev A N *Opt. Spectrosc.* **101** 169 (2006)]
26. Churilov S S, Ryabtsev A N *Phys. Scripta* **73** 614 (2006)

PACS numbers: 03.75.Hh, 71.35.Lk, **71.36.+c**

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200903k.0309

Сильные корреляции и новые фазы в системе экситонов и поляритонов, поляритонный лазер

Ю.Е. Лозовик

Одно из самых красивых явлений в физике многих частиц — бозе-эйнштейновская конденсация (БЭК) в системе частиц с ненулевой массой m , подчиняющихся статистике Бозе, была предсказана Эйнштейном еще в 1925 г., вскоре после появления работы Бозе, посвящённой термодинамически равновесному распределению фотонов. Эйнштейн показал, что при температуре T ниже критической

$$T_c = \frac{3,31 \hbar^2}{m} n^{2/3} \quad (1)$$

(где n — концентрация частиц) интеграл от функции распределения по всем импульсам становится меньше полного числа частиц, и для разрешения этого парадокса предположил, что "недостающие" частицы занимают одно-единственное состояние с наименьшей энергией (с нулевым импульсом). При $T \leq T_c$ температурная дебройлевская длина волны частиц $\lambda_T \approx \hbar(2mk_B T)^{-1/2}$ имеет порядок среднего расстояния между частицами или становится больше его, так что БЭК происходит лишь в квантовом режиме для системы частиц. При $T \rightarrow 0$ в невзаимодействующей системе все частицы находятся в конденсате.

После открытия Капицей сверхтекучести в ^4He Ф. Лондон предположил, что сверхтекучесть связана с БЭК. Это была смелая гипотеза, поскольку БЭК тогда была предсказана лишь для невзаимодействующих частиц, а в конденсированном ^4He взаимодействие

сильное. Лишь позднее теория БЭК была обобщена для случая взаимодействующих частиц (см. [1–3] и цитируемую там литературу). Оказалось, что взаимодействие "истощает" бозе-конденсат, так что в ^4He даже при $T \rightarrow 0$ в конденсате остаётся не более 9 % частиц. Это показывают результаты первопринципных расчётов квантовым методом Монте-Карло и оценки, полученные из экспериментов по рассеянию нейтронов на жидком ^4He при температурах, меньших температуры перехода в сверхтекучее состояние. Впрочем, число атомов в конденсате в этих экспериментах оценивается с помощью вычитания двух больших чисел — полного числа частиц и числа надконденсатных частиц. Такая процедура, эквивалентная взвешиванию капитана посредством взвешивания судна с капитаном и вычитанию веса судна, при достигнутой точности эксперимента вряд ли является убедительной. Поэтому для экспериментального наблюдения бозе-конденсации понадобилось перейти к системе слабозадействующих атомов, в которой истощение конденсата за счёт взаимодействия пренебрежимо мало, т.е. перейти к бозе-газам с малой концентрацией частиц, а следовательно, согласно формуле (1), к сверхнизким температурам (в области нанокельвинов). Для этого понадобилось развить замечательную технику лазерного охлаждения и технику создания ловушек для нейтральных атомов (см., например, [4] и цитируемую там литературу). Так что лишь через 70 лет после гениального предсказания Эйнштейна наконец были выполнены эксперименты Кеттерле, Корнелла и Уаймена с соавторами по наблюдению бозе-эйнштейновской конденсации охлаждённых атомов в ловушке¹ (см. [5]) — одни из самых красивых экспериментов XX века.

Но поскольку температура БЭК обратно пропорциональна массе частиц, то при существенно более высоких температурах можно было бы реализовать БЭК позитрония, или БЭК квазичастиц бозевских возбуждений в полупроводниках — экситонов Ванье–Мотта (см. [3, 6, 7] и цитируемую там литературу), или поляритонов в оптической микрополости (см. [8–12] и цитируемую там литературу).

Как показывают оценки, бозе-конденсация экситонов может быть получена уже при температурах порядка нескольких кельвинов, а бозе-конденсация поляритонов — при ещё более высоких температурах. Но здесь есть трудность — квазичастицы имеют конечное время жизни, связанное с их малым временем рекомбинации (для экситонов) или с ещё значительно меньшим временем (лишь порядка десяти пикосекунд) пребывания фотона в оптической микрополости ввиду её невысокой добротности (для поляритонов).

Между тем для осуществления бозе-конденсации необходимо, чтобы время выхода системы квазичастиц на тепловое равновесие и образование конденсата было существенно больше, чем время жизни квазичастиц. В частности и поэтому, уже довольно давно было предложено использовать систему экситонов с пространственно разделёнными электронами (e) и дырками (h) (см. [13–15] и цитируемую там литературу). Пространственное разделение в связанных квантовых ямах или в одиночной квантовой яме в сильном электрическом поле на несколько порядков понижает скорость рекомбинации. Кроме того, отталкивание параллельных электриче-

ских диполей, возникающих при пространственном разделении электронов и дырок, предотвращает (при не очень большой концентрации экситонов) обычное слипание электронов и дырок в металлические e-h-капли [16] и стабилизирует экситонную фазу в изотропной (или почти изотропной) электронно-дырочной системе. В области достаточно низких температур при увеличении концентрации должен был бы наблюдаться квантовый кроссовер от режима БЭК дипольных экситонов [14] (или локальных e-h-пар для равновесной системы) к режиму Бардина–Купера–Шриффера (БКШ) — спариванию пространственно разделённых электронов и дырок [13] (впервые рассмотренному для трёхмерного экситонного диэлектрика в работе Келдыша и Копаева [17] (см. также [18])), при котором размер куперовских пар существенно превышает расстояние между ними². Для всей той области управляющих параметров (температуры и концентрации), в которой существует когерентная фаза, пространственное разделение электронов и дырок играет ещё одну важную роль. Во-первых, оно делает принципиально возможным наблюдение незатухающих электрических токов, связанных со сверхтекучим движением в целом нейтральных экситонов или куперовских e-h-пар. Во-вторых, пространственное разделение зарядов подавляет туннелирование, а также фиксацию фазы в *равновесной* e-h-системе, делая возможной сверхтекучесть [15] (трёхмерный равновесный экситонный диэлектрик не обладает никакими сверхсвойствами). Наконец, в-третьих, оно даёт возможность наблюдать эффекты Джозефсона между порознь несверхпроводящими e- и h-слоями [15].

В системе бозе-конденсированных дипольных экситонов может наблюдаться также ряд интересных оптических эффектов, таких как индуцированное рассеяние света назад и другие нелинейно-оптические эффекты [21].

Однако в протяжённой двумерной системе (экситонов) бозе-конденсация невозможна из-за расходимости флуктуаций фазы бозе-конденсата, хотя в такой системе может возникать сверхтекучесть при температуре, меньшей температуры перехода Костерлица–Таулеса. БЭК оказывается возможной в двумерных экситонных ловушках, созданных неоднородной деформацией [22], литографией, неоднородным электрическим полем иглы сканирующего зондового микроскопа или профилированного управляющего электрода [23], либо в "естественной" ловушке, связанной с локализацией экситонов на случайном потенциале, обусловленном примесями, шероховатостью границ и т.п. [24].

Мы рассчитали свойства таких ловушек и профиль распределения в них экситонов. Кроме того, было построено квазилокальное обобщение теории Костерлица–Таулеса [25], описывающее переход в сверхтекучее состояние в протяжённой ловушке (созданной, например, неоднородной деформацией).

При увеличении концентрации экситонов или их дипольного момента, возрастает роль корреляционных эффектов, которые, в частности, приводят к возможности возникновения жидкой сверхтекучей фазы эксито-

¹ Замечательные успехи в этой области отражены, например, в [1, 2].

² В двухслойном графене в отсутствие магнитных полей из-за нулевой щели в зонном спектре экситоны не существуют и такой кроссовер отсутствует [19]. В сильных магнитных полях в двухслойном графене осуществляется режим бозе-конденсации дипольных магнитоэкситонов [20].

нов [14], а также новой фазы — экситонного кристалла [26]. Как показывают результаты наших расчётов квантовым методом Монте-Карло [27], кристалл в системе дипольных экситонов возникает при значении 0,23 параметра Линдемана, что соответствует квантовому фазовому переходу при безразмерной плотности экситонов $nr_0^2 = 290$, где n — концентрация экситонов, r_0 — параметр размерности длины, $r_0 = md^2/(4\pi\hbar^2)$, d — дипольный момент экситонов. (Другой сценарий квантовой кристаллизации в двуслойной e-h-системе, связанный с существенным различием эффективных масс e и h , изучен в [28].)

Однако уже при существенно меньших параметрах nr_0^2 обнаруживаются довольно большие отклонения от поведения, характерного для слабозаимодействующего электронного газа: имеется существенное истощение конденсата, на статическом структурном факторе возникает пик, свидетельствующий о появлении ближнего порядка в системе дипольных экситонов, спектр возбуждений значительно отклоняется от богослюбовского и на дисперсионной кривой появляется ротонный минимум [29].

В настоящее время наблюдается существенный прогресс в экспериментальной реализации когерентной фазы экситонов [23, 24, 30]. Интересно, что изучаемые сейчас экспериментально экситонные системы, как показывает наш анализ [27, 29], являются довольно сильно коррелированными.

Интересной возможностью управлять эффектами сильной корреляции экситонов и реализовать кристаллическую фазу для экситонов является использование сильных магнитных полей. В сильном магнитном поле существенно возрастает эффективная (магнитная) масса экситонов [31] и поэтому увеличивается характерный параметр длины r_0 , определяющий, в свою очередь, управляющий параметр квантового фазового перехода в кристаллическую фазу — безразмерную плотность экситонов nr_0^2 . Это приводит к квантовой кристаллизации экситонов, индуцированной магнитным полем.

Пока результаты нашего моделирования квантовым методом Монте-Карло оставляют открытым вопрос о реализации фазы суперсолида в *протяжённой* дипольной системе (в фазе суперсолида должны были бы сосуществовать кристаллический порядок и сверхтекучесть [32]). Однако с помощью моделирования квантовым методом Монте-Карло нам удалось установить существование суперсолида в *мезоскопических* системах диполей в ловушках [33]. Причём, как оказалось, концентрация сверхтекучей компоненты понижается с возрастанием числа частиц. С учётом фазы экситонного кристалла фазовая диаграмма двуслойной системы электронов и дырок с расстоянием d между слоями, существенно превышающим эффективный боровский радиус a_0 , должна иметь вид, показанный на рисунке (с уменьшением d сужается область существования и исчезает кристаллическая фаза, а при малых $d \leq a_0$ появляется жидкая экситонная фаза).

Перейдём теперь к системе экситонных поляритонов. Мы рассмотрим популярную сейчас (см. [8–11]) систему — оптическую микрополость, заключённую между двумя брэгговскими зеркалами, в которую погружена одна или несколько квантовых ям. Фотоны в оптической полости при малых продольных импульсах (существенных при низких температурах) имеют следующий закон

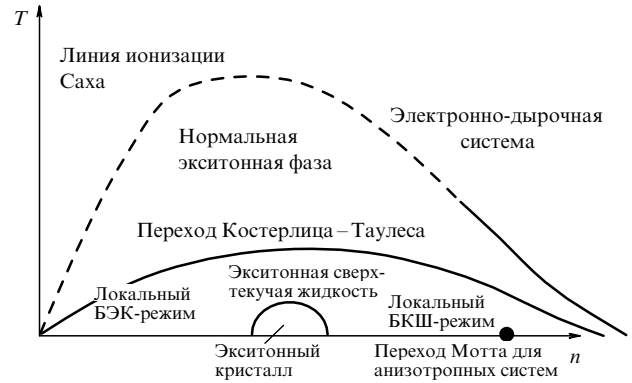


Рис. Фазовая диаграмма системы пространственно разделённых электронов и дырок при поперечных расстояниях d между e- и h-слоями, существенно больших эффективного боровского радиуса a_0 (или в достаточно сильных магнитных полях H). С уменьшением d (или H) исчезает кристаллическая фаза, а при $d \leq a_0$ появляется жидкая экситонная фаза.

дисперсии:

$$\varepsilon_{ph}(k_{||}) = c\sqrt{k_{||}^2 + \left(\frac{\pi N}{L}\right)^2} \approx E_0 + \frac{k_{||}^2}{2m_{ph}}. \quad (2)$$

Здесь $m_{ph} = (\pi N)^2/(cL^2)$ — величина, которой разумно придать смысл продольной эффективной массы фотона, $k_{||}$ — продольный импульс, L — поперечная ширина микрополости, E_0 — энергия основного состояния; в дальнейшем рассматриваем поперечное квантование с $N = 1$. Для используемых в эксперименте параметров m_{ph} составляет порядка $10^{-4} - 10^{-5}$ от массы электрона m_e . Геометрия системы подбирается так, чтобы результирующая дисперсионная кривая фотона полости при небольших импульсах пересекалась с дисперсионной кривой для квазидвумерных экситонов в квантовой яме, погружённой в оптическую микрополость. В результате взаимодействия двух типов бозонов — фотонов полости и экситонов — возникает расщепление Раби вышеуказанных пересекающихся кривых дисперсии и образуется новая квазичастица — экситонный поляритон, который является суперпозицией фотона полости и экситона и имеет две ветви дисперсии (верхний и нижний поляритоны).

Поскольку на нижней поляритонной ветви m_{eff} должна совпадать с $m_{ph} \sim (10^{-4} - 10^{-5})m_e$, то согласно оценке (1) температура бозе-конденсации поляритонов при достаточно большой накачке должна быть очень большой — вплоть до комнатной температуры!

Наблюдать переход поляритонов (так же, как и экситонов) в когерентное состояние можно было бы, наблюдая резкое сужение ширины линии испускаемых из полости фотонов и их статистику. Покидающие оптическую полость фотоны имели бы статистику когерентной фазы поляритонов. Но тогда они должны обладать статистическими свойствами лазерного излучения, причём в системе отсутствует инверсия заселённости. В этом смысле система представляет собой безынерсионный лазер.

Конечно, в протяжённой двумерной системе бозе-конденсация невозможна, но возможна сверхтекучесть поляритонов при температурах ниже температуры Костерлица–Таулеса, а последняя вследствие малости

массы поляритона должна быть довольно высокой. Но здесь возникают следующие интересные вопросы.

1. Как наблюдать сверхтекучесть поляритонов?
2. Как найти температуру перехода Костерлица – Таулеса в системе поляритонов?

Сверхтекучесть можно было бы наблюдать по особенностям в коэффициенте диффузии поляритонов и/или зависимости от поляритонной накачки эффектов увлечения поляритонов двумерным газом электронов, расположенным вблизи квантовой ямы с экситонами. За счёт взаимодействия заряда электронов с наведённым им диполем в экситонах, находящихся в квантовой яме, ток электронов должен увлекать экситонную компоненту поляритона (см. также [34]), а последняя, в свою очередь, увлекает фотонную компоненту поляритона. В результате должно изменяться угловое распределение вылетающих из полости фотонов. Коэффициент увлечения должен иметь особенность в точке перехода Костерлица – Таулеса.

Что касается расчёта температуры перехода Костерлица – Таулеса в системе поляритонов, то, в отличие от аналогичного расчёта для системы экситонов [14], здесь имеется следующая трудность: закон дисперсии поляритонов, возникший в результате антипересечения двух квадратичных законов, сильно отличается от квадратичного. Кроме того, вследствие зависящего от продольных импульсов "перепутывания" в поляритоне экситонов и фотонов полости эффективное взаимодействие поляритонов также существенно зависит от импульсов. В результате обычный рецепт Ландау для расчёта сверхтекучей плотности, использующий преобразование Галилея для перехода в систему отсчёта, движущуюся вместе со сверхтекучей компонентой, здесь неприменим. Поэтому сверхтекучую плотность приходится искать с помощью более общего формализма линейного отклика и использования правила сумм [35]. Формально эта процедура оказывается эквивалентной вычислению потока путём введения фиктивного заряда для поляритона, на который действует калибровочное поле. В [35] показано, что вследствие фиксации фазы между (локальными) конденсатами экситонов и фотонов полости в системе происходит лишь один фазовый переход Костерлица – Таулеса, температура которого зависит от управляющих параметров — геометрии полости и поляритонного расщепления (расщепления Раби).

Бозе-конденсация поляритонов возможна в двумерных ловушках для поляритонов. Для локализации поляритонного газа достаточно локализовать лишь один из его компонентов (фотонный или экситонный). Поэтому возможны два следующих метода реализации поляритонной ловушки. Первый основан на создании фотонного конфайнмента с помощью непостоянной ширины оптической микрополости или зависящей от продольных координат диэлектрической проницаемости среды внутри микрополости. Второй метод заключается в создании экситонного конфайнмента за счёт наложения на яму с экситонами внешнего потенциала или неоднородной деформации системы. Этот метод экспериментально реализован группой Сноука (см. [22] и приведённые там ссылки).

В связи с этим мы теоретически исследовали свойства бозе-конденсированного газа поляритонов в двумерной ловушке [11, 36, 37]. В одном из подходов для описания бозе-конденсата слабозадействующих поляритонов

рассмотрен двухкомпонентный аналог уравнения Гросса – Питаевского [36]. В этом подходе бозе-конденсат поляритонов описывается как два связанных, взаимопревращающихся конденсата — бозе-конденсат экситонов и бозе-конденсат фотонов микрополости.

Волновая функция конденсата поляритонов имеет две компоненты: $\psi(r)$ и $\chi(r)$ — волновые функции фотонного и экситонного конденсатов соответственно. Предполагалось, что при $T = 0$ практически все фотоны полости и экситоны в квантовой яме находятся в конденсированном состоянии, именно поэтому можно получить двухкомпонентный аналог уравнения Гросса – Питаевского.

Энергетический функционал связанной системы конденсатов экситонов и фотонов полости имеет вид

$$E[\psi, \chi] = \int \left\{ -\frac{1}{4\pi} \frac{\varepsilon}{\alpha} \psi^* \left(L(r) \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial L(r)}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{L(r)}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi + \left(2\pi \frac{\varepsilon}{\alpha} \frac{1}{L(r)} - \mu \right) |\psi|^2 - \frac{1}{2} \chi^* \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \chi + (V(r) - \mu) |\chi|^2 + \frac{g}{2} |\chi|^4 + \frac{\Omega}{2} (\psi^* \chi + \chi^* \psi) \right\} 2\pi r dr, \quad (3)$$

где V — удерживающий потенциал для экситонов, Ω — энергия поляритонного расщепления, $\alpha = e^2/(\hbar c) = 1/137$, ε — диэлектрическая проницаемость среды в полости, μ — химический потенциал системы, общий для обеих подсистем, g — константа экситон-экситонного взаимодействия, L — ширина оптической микрополости, в общем случае зависящая от радиуса.

После вариации функционала энергии по ψ^* и χ^* получим систему связанных уравнений для двухкомпонентного конденсата, которая в полярных координатах имеет вид

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{4\pi} \frac{\varepsilon}{\alpha} \left(L(r) \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial L(r)}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{L(r)}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi(r) + \\ & + \left(\frac{2\pi}{L(r)} \frac{\varepsilon}{\alpha} - \mu \right) \psi(r) + \frac{\Omega}{2} \chi(r) = 0, \\ & -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \chi(r) + (V(r) - \mu) \chi(r) + \\ & + g |\chi(r)|^2 \chi(r) + \frac{\Omega}{2} \psi(r) = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

В приближении Томаса – Ферми была определена область значений химического потенциала системы, при которых возможна локализация поляритонного газа. Для "экситонной ловушки", созданной посредством наложения внешнего потенциала, эта область имеет вид $\pi\varepsilon/(L\alpha) - \Omega/2 < \mu < \pi\varepsilon/(L\alpha)$. Для фотонной ловушки, в которой локализация обеспечивается геометрией микрополости, химический потенциал должен лежать в промежутке $\pi\varepsilon/(L(0)\alpha) - \Omega/2 < \mu < \pi\varepsilon/(L(\infty)\alpha) - \Omega/2$. С возрастанием химического потенциала увеличивается не только общее число частиц, но и относительная доля фотонов в конденсате.

Подчеркнём, что мы здесь предполагали, что поляритонная система находится в тепловом равновесии (это относится и к нашей работе [11, 37], в которой использован иной подход для описания поляритонного конденсата в ловушке). Для изучаемых в настоящее время систем время жизни поляритонов в полости пока недостаточно велико для достижения теплового равновесия и

требуется существенно повысить добротность оптической полости. Тем не менее экспериментально наблюдается существенное сужение линии излучения при увеличении накачки и существенное изменение временной корреляционной функции второго порядка, что свидетельствует о возникновении когерентности в системе. В связи с этим весьма важно детально и последовательно рассмотреть кинетику образования поляритонного конденсата.

Выражаю признательность РФФИ и программам РАН за поддержку. Выражаю глубокую благодарность Ю.В. Копаеву, В.Б. Тимофееву и участникам Международной конференции по спонтанной когерентности экситонов (Кембридж, 2008) за полезные обсуждения.

Список литературы

- Pitaevskii L, Stringari S *Bose-Einstein Condensation* (Oxford: Clarendon Press, 2003); Питаевский Л П *УФН* **176** 345 (2006); **168** 641 (1998) [Pitaevskii L P *Phys. Usp.* **49** 333 (2006); **41** 569 (1998)]
- Griffin A *Excitations in a Bose-condensed Liquid* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2005); Griffin A, Nikuni T, Zaremba E *Bose-Condensed Gases at Finite Temperatures* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2005)
- Griffin A, Snoke D W, Stringari S (Eds) *Bose-Einstein Condensation* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1995)
- Metcalfe H J, van der Straten P *Laser Cooling and Trapping* (New York: Springer, 1999); Миногин В Г, Летохов В С *Давление лазерного излучения на атомы* (М.: Наука, 1986) [Minogin V G, Letokhov V S *Laser Light Pressure on Atoms* (New York: Gordon and Breach Sci. Publ., 1987)]
- Ketterle W *Rev. Mod. Phys.* **74** 1131 (2002)
- Keldysh L V, in *Bose-Einstein Condensation* (Eds A Griffin, D W Snoke, S Stringari) (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1995) p. 246
- Moskalenko S A, Snoke D W *Bose-Einstein Condensation of Excitons and Biexcitons* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2000)
- Weisbuch C et al. *Phys. Rev. Lett.* **69** 3314 (1992); Imamoğlu A, Ram R J *Phys. Lett. A* **214** 193 (1996)
- Kavokin A, Malpuech G *Cavity Polaritons Vol. 32 Thin Films and Nanostructures* (San Diego: Elsevier, 2003)
- Гиппиус Н А и др. *УФН* **175** 327 (2005) [Gippius N A et al. *Phys. Usp.* **48** 306 (2005)]; Кулаковский В Д и др. *УФН* **173** 995 (2003) [Kylakovskii V D et al. *Phys. Usp.* **46** 967 (2003)]
- Snoke D *Nature Phys.* **4** 673 (2008); *Science* **298** 1368 (2002); Balili R et al. *Science* **316** 1007 (2007)
- Marchetti F M et al. *Phys. Rev. B* **77** 235313 (2008)
- Лозовик Ю Е, Юдсон В И *Письма в ЖЭТФ* **22** 556 (1975) [Lozovik Yu E, Yudson V I *JETP Lett.* **22** 274 (1975)]; *ЖЭТФ* **71** 738 (1976); [Lozovik Yu E, Yudson V I *Sov. Phys. JETP* **44** 389 (1976)]; *Solid. State Commun.* **19** 391 (1976); Лозовик Ю Е, в сб. *Всесоюз. совещание по диэлектрической электронике, Ташкент, 1973, Тезисы докладов* (Ташкент: ФАН, 1973)
- Лозовик Ю Е, Берман О Л *Письма в ЖЭТФ* **64** 526 (1996) [Lozovik Yu E, Berman O L *JETP Lett.* **64** 573 (1996)]; *ЖЭТФ* **111** 1879 (1997) [*JETP* **84** 1027 (1997)]; Лозовик Ю Е, Берман О Л, Рувинский А М *Письма в ЖЭТФ* **69** 573 (1999) [Lozovik Yu E, Berman O L, Ruvinskii A M *JETP Lett.* **69** 616 (1999)]
- Lozovik Yu E, Yudson V I *Solid State Commun.* **22** 117 (1977); Klyuchnik A V, Lozovik Yu E *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11** L483 (1978); Lozovik Yu E, Klyuchnik A V *J. Phys. Low Temp.* **38** 761 (1980); Shevchenko S I *Phys. Rev. Lett.* **72** 3242 (1994); Lozovik Yu E, Poushnov A V *Phys. Lett. A* **228** 399 (1997)
- Keldysh L V, in *Electron-Hole Liquid* (Amsterdam: North-Holland, 1986)
- Келдыш Л В, Копаев Ю В *ФТТ* **6** 2791 (1964) [Keldysh L V, Kopaev Yu V *Sov. Phys. Solid State* **6** 2219 (1965)]
- Козлов А Н, Максимов Л А *ЖЭТФ* **48** 1184 (1965) [Kozlov A N, Maksimov L A *Sov. Phys. JETP* **21** 790 (1965)]; Halperin B I, Rice T M *Solid State Phys.* **21** 115 (1968); Гусейнов Р Р, Келдыш Л В *ЖЭТФ* **63** 2255 (1972) [Guseinov R R, Keldysh L V *Sov. Phys. JETP* **36** 1193 (1973)]
- Лозовик Ю Е, Меркулова С П, Соколик А А *УФН* **178** 757 (2008) [Lozovik Yu E, Merkulova S P, Sokolik A A *Phys. Usp.* **51** 727 (2008)]; Lozovik Yu E, Sokolik A A *Письма в ЖЭТФ* **87** 61 (2008) [*JETP Lett.* **87** 55 (2008)]
- Berman O L, Lozovik Yu E, Gumbs G *Phys. Rev. B* **77** 155433 (2008)
- Lozovik Yu E, Poushnov A V *Phys. Rev. B* **58** 6608 (1998); Лозовик Ю Е, Пушнов А В *ЖЭТФ* **115** 1353 (1999) [Lozovik Yu E, Pushnov A V *JETP* **88** 747 (1999)]; Lozovik Yu E, Ovchinnikov I V *Phys. Rev. B* **66** 075124 (2002); Lozovik Yu E, Kurbakov I L, Ovchinnikov I V *Solid State Commun.* **126** 269 (2003); Лозовик Ю Е, Овчинников И В, Шарапов В А *ЖЭТФ* **125** 659 (2004) [Lozovik Yu E, Ovchinnikov I V, Sharapov V A *JETP* **98** 582 (2004)]
- Balili R B et al. *Appl. Phys. Lett.* **88** 031110 (2006); Berman O L, Lozovik Yu E, Snoke D W *Phys. Status Solidi C* **3** 3373 (2006)
- Горбунов А В, Тимофеев В Б *УФН* **176** 651 (2006) [Gorbunov A V, Timofeev V B *Phys. Usp.* **49** 629 (2006)]; Timofeev V B, Gorbunov A V *Письма в ЖЭТФ* **83** 178 (2006) [*JETP Lett.* **83** 146 (2006)]
- Butov L V J. *Phys. Condens. Matter* **19** 295202 (2007)
- Lozovik Yu E, Kurbakov I L, Willander M *Phys. Lett. A* **366** 487 (2007)
- Lozovik Yu E, Berman O L *Phys. Scripta* **58** 86 (1998); Kulakovskii D V, Lozovik Yu E, Chaplik A V *ЖЭТФ* **126** 979 (2004) [*JETP* **99** 850 (2004)]
- Astrakharchik G E, Boronat J, Kurbakov I L, Lozovik Yu E *Phys. Rev. Lett.* **98** 060405 (2007); Ludwig P, Filinov A, Lozovik Yu E, Stolz H, Bonitz M *Contrib. Plasma Phys.* **47** 335 (2007)
- Лозовик Ю Е и др. *ЖЭТФ* **133** 348 (2008) [Lozovik Yu E *JETP* **106** 296 (2008)]; Astrakharchik G E et al. *Phys. Rev. A* **75** 063630 (2007)
- Vörös Z et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 016803 (2006)
- Lozovik Yu E, Ruvinsky A M *Phys. Lett. A* **227** 271 (1997); Lozovik Yu E et al. *Phys. Rev. B* **65** 235304 (2002); Butov L V et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** 216804 (2001)
- Андреев А Ф, Лифшиц И М *ЖЭТФ* **56** 2057 (1969) [Andreev A F, Lifshits I M *Sov. Phys. JETP* **29** 1107 (1969)]; Chester G V *Phys. Rev. A* **2** 256 (1970)
- Лозовик Ю Е, Волков С Ю, Вилландер М *Письма ЖЭТФ* **79** 585 (2004) [Lozovik Yu E, Volkov S Y, Willander M *JETP Lett.* **79** 473 (2004)]
- Лозовик Ю Е, Никитков М В *ЖЭТФ* **111** 1107 (1997); **116** 1440 (1999) [Lozovik Yu E, Nikitkov M V *JETP* **84** 612 (1997); **89** 775 (1999)]
- Лозовик Ю Е, Семенов А Г *Письма в ЖЭТФ* **86** 30 (2007); *ТМФ* **154** 372 (2008) [Lozovik Yu E, Semenov A G *JETP Lett.* **86** 28 (2007); *Theor. Math. Phys.* **154** 319 (2008)]; см. также Lozovik Yu E, Semenov A G, Willander M *Письма ЖЭТФ* **84** 176 (2006) [*JETP Lett.* **84** 146 (2006)]
- Воронова Н С, Лозовик Ю Е *ФТТ* **50** 1496 (2008) [Voronova N S, Lozovik Yu E *Phys. Solid State* **50** 1555 (2008)]
- Berman O L, Lozovik Yu E, Snoke D W *Phys. Rev. B* **77** 155317 (2008)
- Deng H et al. *Science* **298** 199 (2002)

PACS numbers: **63.20.** – е, **63.50.** – х, **78.30.** – j
DOI: 10.3367/UFNr.0179.2009031.0313

Инвертированные оптические фононы в ионно-ковалентных кристаллах

Е.А. Виноградов, Б.Н. Маврин,
Н.Н. Новикова, В.А. Яковлев

1. Введение

В докладе обсуждается природа дополнительных, лишних с точки зрения правил отбора, оптических фононов, обнаруженных в большинстве кристаллов с ионно-ковалентными связями между атомами, в том числе и в их твёрдых растворах. Эти "лишние" фононы расположены внутри продольно-поперечного расщепления основных

фононов, где действительная часть диэлектрической проницаемости кристалла отрицательна, и расщеплены кристаллическим полем на поперечные оптические (ТО) и продольные оптические (ЛО) фононы, причём частоты "лишних" ЛО-фононов оказываются меньше частот "лишних" ТО-фононов.

Системы твёрдых растворов типа $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$, $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ представляют большой интерес для практического применения, в частности, в оптоэлектронике, благодаря своим необычным физическим свойствам. На основе тонких слоёв этих материалов формировались и исследовались структуры с квантовыми ямами [1] и квантовыми точками [2], перспективные с точки зрения их применения для создания источников света синего-голубой области спектра, а кристаллы, легированные хромом, оказались перспективными для создания фемтосекундных лазеров ближнего инфракрасного (ИК) диапазона ($\lambda \approx 2,5-3,5$ мкм) [3, 4].

Композиционная неупорядоченность твёрдого раствора модифицирует структурные, колебательные и оптические свойства полярных кристаллов. Эти изменения приводят к появлению особенностей в динамике решётки тройных твёрдых растворов типа замещения — одно-модовое, двухмодовое или промежуточное поведение поперечных $\omega_{\text{ТО}}$ и продольных $\omega_{\text{ЛО}}$ частот колебаний системы [5], — а также к возникновению новых мод (локальных, щелевых или резонансных (квазирезонансных) возбуждений) и к дефектоиндуцированной плотности фононных состояний [6].

В модели жёстких ионов [7] для двухатомного кристалла типа ZnS частоты $\omega_{\text{ТО}}$ и $\omega_{\text{ЛО}}$ фононов определяются выражениями [8]:

$$\omega_{\text{ТО}}^2 = \omega_0^2 - \frac{4\pi}{3} \frac{e_B^2(m_1 + m_2)}{\sigma m_1 m_2}, \quad (1)$$

$$\omega_{\text{ЛО}}^2 = \omega_0^2 + \frac{8\pi}{3} \frac{e_B^2(m_1 + m_2)}{\sigma m_1 m_2}, \quad (2)$$

$$\omega_0^2 = -\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \sum_l \Phi^N \left(\begin{matrix} l \\ + - \end{matrix} \right), \quad (3)$$

где m_1 и m_2 — массы положительного и отрицательного ионов, l — номер ячейки, σ — объём элементарной ячейки, ω_0 — частота трёхкратно вырожденных колебаний атомов без учёта дальнедействующих кулоновских сил, Φ^N — короткодействующие силовые постоянные, не зависящие от положения ионов относительно поверхности кристалла, e_B — заряд Борна для иона. Дальнедействующее кулоновское поле ионов в монокристаллах частично снимает трёхкратное вырождение колебания с частотой ω_0 , расщепляя его на двукратно вырожденное поперечное ($\omega_{\text{ТО}}$) и невырожденное ($\omega_{\text{ЛО}}$), но при этом не изменяет симметрии колебаний атомов.

Как следует из (1) и (2), частоты продольных оптических фононов всегда должны превышать частоты поперечных фононов:

$$\omega_{\text{ЛО}}^2 - \omega_{\text{ТО}}^2 = \frac{4\pi e_B^2}{\sigma \mu}, \quad e_B = \frac{\epsilon_\infty + 2}{3} e_S^*, \quad (4)$$

где μ — приведенная масса диполя, ϵ_∞ — диэлектрическая проницаемость кристалла на частотах, много больших частот фононов, e_S^* — микроскопический заряд Сцигетти [9], используемый для описания динамики кристаллической решётки в модели жёстких ионов [7, 8].

Эта чёткая и стройная картина нарушается наличием особенностей в спектрах ИК-отражения кристаллов с ионными и ионно-ковалентными связями атомов. В большинстве таких кристаллов, и особенно в их тройных твёрдых растворах типа $A_{1-x}B_xC$, где атомы A и B принадлежат одной группе таблицы Менделеева, наблюдаются дополнительные к правилам отбора (лишние) оптические фононы центра зоны Бриллюэна с инвертированными частотами продольных $\omega_{\text{ЛО}}^{\text{add}}$ и поперечных $\omega_{\text{ТО}}^{\text{add}}$ оптических фононов: $\omega_{\text{ЛО}}^{\text{add}} < \omega_{\text{ТО}}^{\text{add}}$. В твёрдых растворах полярных соединений типа $A_{1-x}B_xC$, в отличие от крайних соединений AC и BC , в элементарной ячейке содержатся не только основные диполи $A-C$ и $B-C$, но и диполь $A-B$, который на порядок слабее основных [10–18]. Исследованиями этих дополнительных диполей и связанных с ними оптических фононов, а также попытке объяснить их природу на примере монокристаллов твёрдых растворов $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$, $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ и посвящён этот доклад.

2. Эксперимент

Основные параметры динамики кристаллической решётки (частоты оптических фононов $\omega_{\text{ТО}}$, $\omega_{\text{ЛО}}$ центра зоны Бриллюэна ($\mathbf{k} \approx 0$), их время жизни, силы осцилляторов и т.д.) получают из измерения спектров ИК-отражения и спектров комбинационного рассеяния света (КРС) [19, 20]. Из спектра отражения восстанавливают диэлектрическую проницаемость кристалла, которая связана с большинством искомых параметров:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{4\pi\rho_{\text{ТО},j}\omega_{\text{ТО},j}^2}{\omega_{\text{ТО},j}^2 - \omega^2 - i\gamma_{\text{ТО},j}\omega}, \quad (5)$$

где $\omega_{\text{ТО},j}$, $4\pi\rho_{\text{ТО},j}$ и $\gamma_{\text{ТО},j}$ — частота, сила осциллятора и постоянная затухания j -й поперечной моды соответственно, ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, обусловленная межзонными электронными переходами. В квазигармоническом приближении, когда $\gamma_{\text{ТО},j} \ll \omega_{\text{ТО},j}$, можно показать справедливость формулы [21]

$$\epsilon^{-1}(\omega) = \epsilon_\infty^{-1} - \sum_{j=1}^n \frac{4\pi\rho_{\text{ЛО},j}\omega_{\text{ЛО},j}^2}{\omega_{\text{ЛО},j}^2 - \omega^2 - i\gamma_{\text{ЛО},j}\omega}, \quad (6)$$

здесь $\omega_{\text{ЛО},j}$, $4\pi\rho_{\text{ЛО},j}$ и $\gamma_{\text{ЛО},j}$ — частоты, силы осцилляторов и постоянные затухания продольных оптических колебаний (фононов) соответственно.

Спектральные зависимости $\text{Im} \epsilon(\omega)$ и $\text{Im}(-\epsilon^{-1}(\omega))$ с $\epsilon(\omega)$ в виде (5) и (6) имеют по j максимумов на частотах $\omega_{\text{ТО},j}$ и $\omega_{\text{ЛО},j}$ соответственно. Ширина каждого пика равна соответствующей константе затухания: $\gamma_{\text{ТО},j}$ или $\gamma_{\text{ЛО},j}$. При этом силы осцилляторов поперечных и продольных мод колебаний при условии их слабого затухания $\gamma_{\text{ТО},j}, \gamma_{\text{ЛО},j} \ll \omega_{\text{ТО},j}$ выражаются формулами [20]

$$4\pi\rho_{\text{ТО},j} = \frac{\gamma_{\text{ТО},j}}{\omega_{\text{ТО},j}} \text{Im} \epsilon(\omega_{\text{ТО},j}), \quad (7)$$

$$4\pi\rho_{\text{ЛО},j} = \frac{\gamma_{\text{ЛО},j}}{\omega_{\text{ЛО},j}} \text{Im}(-\epsilon^{-1}(\omega_{\text{ЛО},j})). \quad (8)$$

Диэлектрическая проницаемость $\epsilon(\omega)$ кристалла может быть восстановлена из экспериментального спектра отражения $R(\omega)$ с помощью интегральных

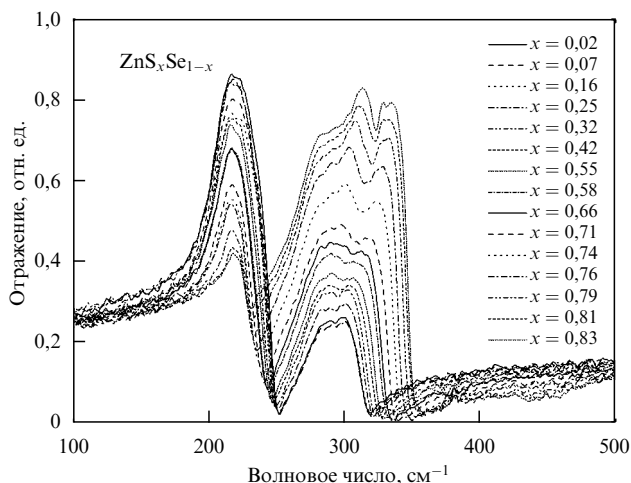


Рис. 1. Спектры отражения семейства кристаллов $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ при угле падения света близком к нормальному [17].

преобразований Крамерса–Кронига. Входящие в (5) параметры: ε_∞ , $\omega_{\text{TO},j}$, $4\pi\rho_{\text{TO},j}$ и $\gamma_{\text{TO},j}$, можно определить из измеренного спектра отражения образца, подбирая их таким образом, чтобы рассчитанный спектр отражения $R(\omega)$ максимально приблизился к измеренному.

На рисунке 1 в качестве примера представлены спектры отражения семейства кристаллов $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$. На высокочастотной полосе остаточных лучей (на ZnS-подобных модах) наблюдается особенность в виде небольшого провала. В области частот между частотами ω_{TO} и ω_{LO} ZnS-подобных мод обнаружены две дополнительные моды, одна из которых ($\sim 300 \text{ см}^{-1}$) — хорошо видимая в спектрах КРС и усиленная за счёт ферми-резонанса — отнесена к линии второго порядка, а другая (вблизи 325 см^{-1}) — к квазирезонансной моде примеси атомов Se в ZnS при малых x [16, 17].

На рисунке 2 представлены восстановленные из спектров ИК-отражения частоты оптических фононов

[16, 17]. Зависимость частот ZnS- и ZnSe-подобных ТО- и LO-мод от состава твёрдых растворов однозначно интерпретируется как двухмодовое поведение оптических фононов и хорошо согласуется с результатами предыдущих исследований оптических фононов в $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$. Дополнительная мода при частоте, близкой к 325 см^{-1} , обладает инвертированным ТО–ЛО-дублетом. Для проверки возможности существования такой примесной моды колебаний проводился расчёт частот колебаний примеси атомов Se в кристалле ZnS на основе микроскопической теории динамики кристаллической решётки с малой концентрацией примеси, разработанной В.С. Виноградовым [22].

3. Обсуждение

Частоты колебаний примесных атомов (в приближении дефекта массы) довольно хорошо описывает теория В.С. Виноградова [22] при концентрациях $x < 0,3$ и $1 - x < 0,3$ [9–13, 18], если известны функция плотности оптических фононов и амплитуды колебаний атомов кристалла без примеси. В работе [13] показано, что в системе твёрдых растворов $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ расчёты на основе теории [22] с использованием функции плотности фононов в ZnS из [23] неожиданно хорошо, без использования подгоночных параметров, описали экспериментальные результаты [12] во всём диапазоне концентраций, в том числе и частоты дополнительных (инвертированных) фононов. Дополнительные фононы в $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ были отнесены к квазилокальным колебаниям атомов Cd в ZnS. Эти квазилокальные колебания попадают в квазищель в плотности оптических фононов ZnS [23]. На рисунке 3 представлены результаты решения уравнения В.С. Виноградова для атомов примеси массой m^* , замещающих атомы серы в ZnS, с $m^* = 0$ (вакансия атомов серы), $m^* = 16$ (кислород), $m^* = 79$ (селен) и $m^* = 127,6$ (теллур).

Анализ известных данных по дисперсии и функции плотности фононов в ионно-ковалентных кристаллах

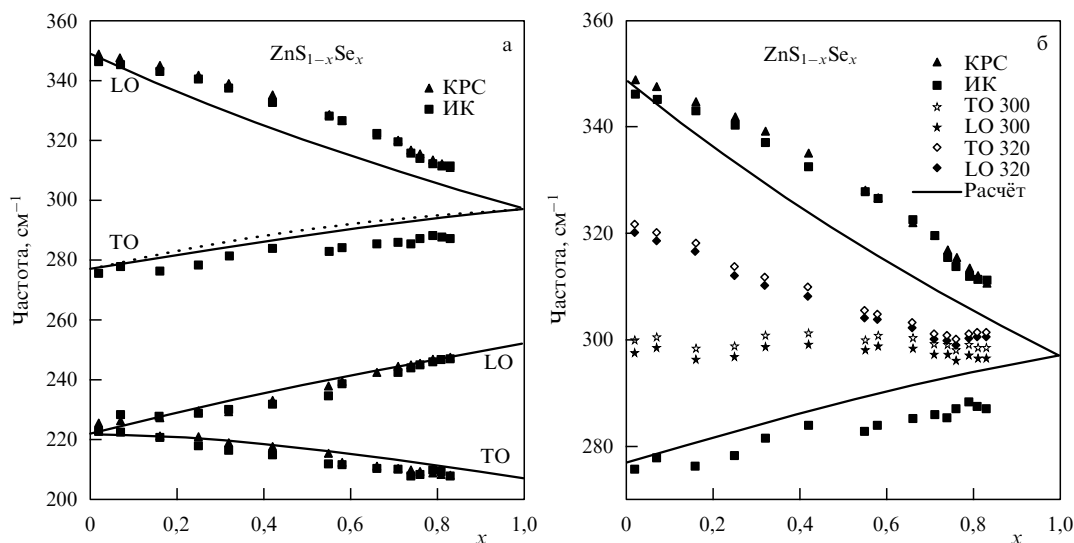


Рис. 2. Концентрационная зависимость частот оптических фононов монокристаллов $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$, полученных из спектров ИК-отражения и КРС [16, 17]: (а) основные ZnS- и ZnSe-подобные оптические фононы, (б) дополнительные оптические фононы внутри LO–ТО-расщепления основных ZnS-подобных фононов, между ними — две ветви инвертированных фононов, сходящиеся к частоте локального колебания атомов серы в ZnSe.

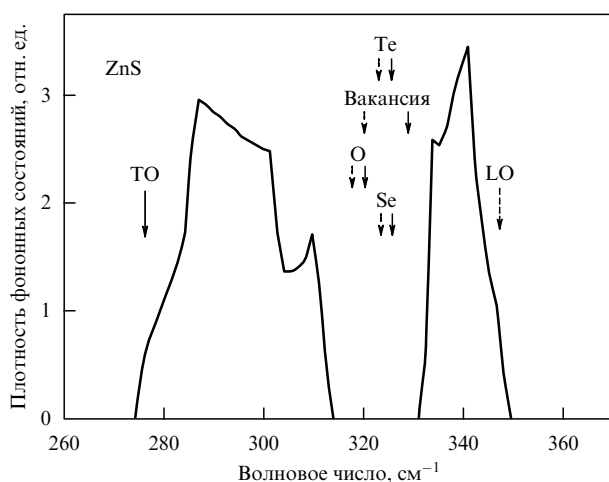


Рис. 3. Плотность оптических фононов монокристалла кубического ZnS [23]. Частоты оптических фононов $\omega_{\text{TO}} = 276 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_{\text{LO}} = 350 \text{ см}^{-1}$. Частоты колебаний атомов примеси, замещающих атомы серы, а также частоты колебаний вакансий атомов серы, попадающие в квазищель в плотности оптических фононов, показаны стрелками: сплошные стрелки соответствуют поперечным колебаниям, пунктирные — продольным колебаниям примесных атомов при их концентрации 20 %.

показал, что практически для всех кристаллов соединений A^1B^7 и A^2B^6 , а также для ряда кристаллов A^3B^5 в плотности оптических фононов имеется провал на частотах между частотами LO- и TO-фононов центра зоны Бриллюэна. В ZnS этот провал (квазищель) как бы разделяет плотность оптических фононов на две части: в низкочастотной преобладают поперечные оптические фононы, а в высокочастотной — продольные. Как следует из формулы (4) величина LO–ТО-расщепления в центре зоны Бриллюэна пропорциональна квадрату заряда ионов. Чем больше степень ионности соединения, тем больше это расщепление. Из результатов расчёта дисперсии оптических фононов по всей зоне Бриллюэна [23] видно, что для многих ионных и ионно-ковалентных кристаллов величина LO–ТО-расщепления в центре зоны Бриллюэна может оказаться сравнимой с дисперсией оптических фононов по зоне Бриллюэна (или даже превышать её), что и приводит к возникновению квазищели в плотности оптических фононов.

Как следует из формулы (4), из экспериментальных данных можно определить величину эффективного микроскопического заряда ионов e_s^* , который для соединений A^2B^6 был измерен ранее с погрешностью $\pm 0,02e$ [24]: $e_s^*(\text{ZnS}) = 0,88e$; $e_s^*(\text{ZnSe}) = 0,72e$; $e_s^*(\text{ZnTe}) = 0,65e$; $e_s^*(\text{CdS}) = 0,87e$; $e_s^*(\text{CdSe}) = 0,83e$; $e_s^*(\text{CdTe}) = 0,74e$. Так, для сплава $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ различие в зарядах ионов серы и селена при замещении атомов серы селеном составляет 0,16 заряда электрона. Это означает, что при общей электронейтральности ячейки кристалла твёрдого раствора должен появиться диполь S–Se с силой осциллятора в 10 раз меньшей, чем у диполей Zn–S и Zn–Se, поскольку его заряды составляют $\pm 0,08e$, а не около $\pm 0,8e$, как в крайних чистых соединениях. В работе [18] сделано предположение о том, что в твёрдых растворах соединений $A_{1-x}B_xC$, в отличие от бинарных крайних соединений AC и BC, в элементарной ячейке наряду с диполями A–C и B–C может присутствовать и диполь A–B. Как видно из приведённых выше эксперименталь-

ных значений зарядов ионов соединений A^2B^6 , в твёрдом растворе $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ может существовать диполь S–Se.

В системе твёрдых растворов $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ также были обнаружены дополнительные инвертированные фононы в области частот, где действительная часть диэлектрической проницаемости кристаллов отрицательна — между основными частотами TO- и LO-фононов [14]. В той же работе теоретически были найдены нормальные колебания атомов в рамках модели изосмещений [18, 25], учитывающей взаимодействие ZnSe- и CdSe-подобных колебаний. Основным предположением этой модели является то, что анионы и катионы групп ZnSe (CdSe) колеблются в фазе с одной амплитудой и на каждый ион действуют силы, статистические усреднённые по всем соседям. Для $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ были рассчитаны концентрационные зависимости частот оптических мод и сил осцилляторов, которые хорошо совпадают с экспериментальными. Были рассчитаны также амплитуды атомных смещений. Показано, что кроме колебаний, связанных с Zn–Se- и Cd–Se-диполями, имеются колебания, в которых атомы Se практически неподвижны, а атомы Zn и Cd колеблются относительно друг друга, образуя слабый диполь Zn–Cd.

При $x = 0$ атомы Zn и Se в основной моде колеблются в противофазе, что хорошо известно для оптической моды в кристалле ZnSe. С возрастанием x в этом колебании начинают принимать участие атомы Cd, колеблющиеся синфазно с атомами Zn, и их амплитуда увеличивается, а амплитуда колебаний атомов Zn уменьшается. Амплитуда колебаний атомов Se при этом очень слабо зависит от состава твёрдого раствора.

В квазирезонансной моде с инвертированными LO- и TO-частотами фононов атомы Cd и Zn колеблются в противофазе, а атомы Se принимают незначительное участие в этой моде [14]. С возрастанием x амплитуда смещений атомов Cd уменьшается, но увеличивается амплитуда смещений атомов Zn, колеблющихся в противофазе смещениям атомов Cd. Дипольный момент, возникающий при этих колебаниях, определяется различием в эффективных зарядах ионов Zn и Cd. Это различие невелико, и дипольный момент колебаний Zn–Cd почти в 10 раз меньше дипольного момента основных колебаний (Zn–Se или Cd–Se). Отсюда и малая сила осцилляторов колебаний Zn–Cd, и малая величина пиков КРС и функций $\text{Im } \epsilon(\omega)$, $\text{Im } (-\epsilon^{-1}(\omega))$ на Zn–Cd-моде [14, 15].

4. Заключение

Вследствие разной степени ионности пар бинарных растворов (различия зарядов Сцигети) появляются дополнительные слабые диполи Zn–Cd, связанные с относительными колебаниями ионов в твёрдых растворах $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ и $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, и слабые диполи S–Se в $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$. В бинарных твёрдых растворах соединений $A_{1-x}B_xC$, в отличие от бинарных крайних соединений AC и BC, в элементарной ячейке содержатся не только "основные" диполи A–C и B–C, но и диполь A–B, который на порядок слабее основных. Последнее снимает противоречие, связанное с изначально кажущимся нарушением правил отбора.

Дополнительные инвертированные фононы возникают из-за большой степени ионности соединений A^2B^6 , величина продольно-поперечного расщепления фононов центра зоны Бриллюэна оказывается доста-

точно большой по сравнению с дисперсией фононов по всей зоне Бриллюэна. По этой причине в плотности оптических фононов возникает квазищель, в которую попадают колебания атомов примеси. В зависимости от параметров квазищели (её ширины и глубины) колебания атомов примеси в ней следует рассматривать как квазилокальные или как квазирезонансные. В области квазищели действительная часть диэлектрической проницаемости кристаллов отрицательна — продольно-поперечное расщепление квазилокальных или квазищелевых колебаний атомов примесей оказывается инвертированным, т.е. продольные колебания примесных атомов имеют меньшую частоту, чем поперечные.

Следует также отметить, что ИК-спектры отражения всегда получают от поверхности кристалла и приповерхностный слой, как правило, содержит довольно много дефектов упаковки, таких как вакансии, изменённые межатомные расстояния, и другие дефекты, связанные с загрязнением поверхности кристалла адсорбированными атомами и молекулами. Как видно из рис. 3, колебания вакансий могут попадать в область квазищели в плотности оптических фононов и давать обсуждаемую здесь особенность в спектре отражения.

Список литературы

1. Giugno P et al. *Phys. Rev. B* **54** 16934 (1996)
2. Gasser C et al. *Appl. Phys. Lett.* **72** 972 (1998)
3. Sorokin E, Naumov S, Sorokina I T *IEEE J. Selected Topics Quantum Electron.* **11** 690 (2005)
4. Sorokina I T et al. *OSA Trends in Optics Photonics* **98** 263 (2005)
5. Genzel L, Martin T P, Perry C H *Phys. Status Solidi B* **62** 83 (1974)
6. Hayes W, Loudon R *Scattering of Light by Crystals* (New York: Wiley, 1978)
7. Kellermann E W *Philos. Trans. R. Soc. London A* **238** 513 (1940)
8. Balkanski M, in *Proc. Intern. Conf. on II–VI Semiconducting Compounds* (Rhode Islands: Flammarion, 1963) p. 1007
9. Szigeti B *Trans. Faraday Soc.* **45** 155 (1949)
10. Водопьянов Л К, Виноградов Е А, Виноградов В С *ФТТ* **16** 849 (1974) [Vodop'yanov L K, Vinogradov E A, Vinogradov V S *Sov. Phys. Solid State* **16** 545 (1974)]
11. Vodopyanov L K, Vinogradov E A *Cryst. Lattice Defects* **5** 125 (1974)
12. Митягин Ю А, Водопьянов Л К, Виноградов Е А *ФТТ* **17** 2054 (1975) [Mityagin Yu A, Vodop'yanov L K, Vinogradov E A *Sov. Phys. Solid State* **17** 1341 (1975)]
13. Виноградов Е А, Митягин Ю А *ФТТ* **20** 3162 (1978) [Vinogradov E A, Mityagin Yu A *Sov. Phys. Solid State* **20** 1825 (1978)]
14. Виноградов Е А, Маврин Б Н, Водопьянов Л К *ЖЭТФ* **126** 866 (2004) [Vinogradov E A, Mavrin B N, Vodop'yanov L K *JETP* **99** 749 (2004)]
15. Vodopyanov L K et al. *Phys. Status Solidi C* **1** 3162 (2004)
16. Виноградов Е А, Маврин Б Н, Новикова Н Н, Яковлев В А *ФТТ* **48** 1826 (2006) [Vinogradov E A, Mavrin B N, Novikova N N, Yakovlev V A *Phys. Solid State* **48** 1940 (2006)]
17. Vinogradov E A et al. *Laser Phys.* **19** (2) 162 (2009)
18. Jahne E *Phys. Status Solidi B* **74** 275 (1976); **75** 221 (1976)
19. Born M, Huang Kun *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford: Clarendon Press, 1954) [Борн М, Хуан Кунь *Динамическая теория кристаллических решеток* (М.: ИЛ, 1958)]
20. Виноградов Е А, Хаммадов И И *Спектроскопия объемных и поверхностных фононов кристаллов* (Ташкент: ФАН, 1989)
21. Белоусов М В *ФТТ* **15** 1206 (1973) [Belousov M V *Sov. Phys. Solid State* **15** 813 (1973)]
22. Виноградов В С *ФТТ* **11** 2062 (1969) [Vinogradov V S *Sov. Phys. Solid State* **11** 1666 (1969)]
23. Bilz H, Kress W *Phonon Dispersion Relations in Insulators* (Berlin: Springer-Verlag, 1979)
24. Виноградов Е А, Автореф. дисс... канд. физ.-мат. наук (Долгопрудный: МФТИ, 1973)
25. Peterson D L et al. *Phys. Rev. B* **33** 1160 (1986)

PACS numbers: 05.30.Jp, **33.20** – t, **36.40** – c, 67.25.dw
DOI: 10.3367/UfNr.0179.200903m.0317

Спектроскопия малых гелиевых кластеров и "наноскопическая" сверхтекучесть: $\text{He}_N\text{--CO}$, $N = 2\text{--}20\ldots$

Б.С. Думеш, А.В. Потапов, Л.А. Сурин

1. Введение

Изучение кластеров привлекает большое внимание исследователей, так как позволяет навести мосты между квантовым микромиром и термодинамическим макромиром. В последние годы значительно продвинулось изучение малых кластеров, состоящих из нескольких атомов или молекул, объединённых ван-дер-ваальсовой связью. Такие кластеры сравнительно легко создаются при расширении сверхзвуковой газовой струи в вакуум. Существенно, что их спектроскопические исследования можно проводить в области сильного расширения струи, где столкновения весьма редки и ширина спектральных линий приближается к доплеровскому пределу. Следовательно, линии разных кластеров легко разрешаются, и можно проследить зависимость различных физических свойств кластеров от их размера или состава.

Активно развиваются спектроскопические исследования малых гелиевых кластеров с внедрённой молекулой-хромофором. Непосредственно измеряются спектры, как чисто вращательные, так и колебательно-вращательные, в области какого-либо основного колебания хромофора, и по ним определяются эффективный момент инерции и сдвиг частоты колебания внедрённой молекулы, обусловленный её взаимодействием с окружающим гелием. К настоящему времени изучены системы He-X , где X — молекула OCS [1], CO_2 [2], N_2O [3, 4], CO [5–7], HC_3N [8], а N плавно изменяется от 2 до ≈ 70 . Эти кластеры образуются при конечной температуре гелиевой струи 0,3–0,1 К. Так как энергия связи всех указанных молекул-хромофоров с гелием достаточно мала, образующиеся кластеры являются скорее жидкими, чем твёрдыми, и для всех них наблюдается немонотонная зависимость эффективного момента инерции от числа присоединённых атомов гелия. Это означает, что при числе атомов гелия N , большем некоторого значения, начинается проскальзывание при вращении хромофора с частично присоединёнными к нему атомами гелия относительно остального гелиевого окружения. Такое движение существенно бездиссипативно, поскольку дополнительное уширение спектральных линий отсутствует, а их ширина соответствует тому, что молекула совершает 10^5 оборотов без наблюдаемых признаков диссипации. Это явление сильно напоминает сверхтекучесть, что и обуславливает интерес к данным исследованиям. Обзор ранних экспериментов опубликован в *УФН* [9].

С другой стороны, в последние годы проведён большой цикл спектральных измерений молекул-хромофоров в гелиевых дроплетах [10, 11] (нанокляпях, содержащих более тысячи атомов гелия при температуре $\approx 0,35$ К). В этих условиях ^4He заведомо находится в сверхтекучем состоянии и полученные результаты дают предельные значения спектроскопических параметров

при росте кластеров. Наиболее яркий результат, отличающий сверхтекучий гелий от других жидкостей, — хорошо разрешённая вращательная структура в спектрах внедрённых молекул. Как правило, измеряемый момент инерции возрастает в несколько раз по отношению к моменту инерции в газовой фазе. Это означает, что при вращении молекула "обрастает" значительной гелиевой "шубой".

Исключение составляют лёгкие молекулы HCN и CO, у которых момент инерции увеличивается всего на 20 %, а эффективный размер "шубы" меньше одного атома гелия. Существенно, что в дроблетах из ^3He с температурой $\approx 0,15$ K линии колебаний внедрённых молекул достаточно широкие и вращательная структура полностью "замыта". В экспериментах с гелиевыми дроблетами из смеси ^3He с ^4He также установлен термодинамический предел наступления сверхтекучести, а именно оценено минимальное число атомов ^4He — $N_{\min} \approx 60$, необходимое для расслоения изотопического раствора [12].

Свойства малых кластеров, естественно, зависят от параметров взаимодействия между гелием и молекулой-хромофором, и чем ближе их энергия связи к химическому потенциалу жидкого гелия (7,5 K), тем меньше возмущение гелиевого окружения, вызываемое молекулой. Уникальной с этой точки зрения является молекула CO с энергией связи с гелием 9 K — уже в бинарном комплексе He–CO молекула CO вращается почти свободно [13, 14]. В настоящее время He_N–CO — единственная система, в которой наблюдаются два типа вращения молекулы: почти свободное и вместе с окружающим гелием. Наличие двух типов вращения, помимо того, что оно само по себе представляет интерес, позволяет получить дополнительную информацию о свойствах кластеров.

Исследование кластеров He–CO важно и для решения проблемы водородной сверхтекучести. В 1972 г. В.Л. Гинзбург и А.А. Собянин показали, что жидкий параводород мог бы перейти в сверхтекучее состояние при $T \approx 6$ K, если бы не замерзал при $T \approx 13,6$ K [15]. После этого начались поиски метастабильных состояний жидкого параводорода с достаточно низкими температурами замерзания. В малых кластерах температура замерзания сильно понижается, и эксперименты показали, что образованные в сверхзвуковой газовой струе водородные кластеры с числом молекул водорода $N < 50$ являются скорее жидкими, чем твёрдыми [16]. В кластерах (paraH₂)_N–CO в области $N = 7–17$ обнаружено бездиссипативное проскальзывание при вращении CO [17], что свидетельствует о единой природе наблюдаемых в них и малых гелиевых системах явлений.

В данном сообщении будут рассмотрены спектральные исследования малых кластеров He_N–CO. Поскольку для получения таких кластеров необходимы достаточно низкие температуры, заселённым оказывается только самый нижний вращательный уровень молекулы с вращательным моментом $J = 0$, и в основном наблюдаются только переходы с него: $J = 1–0$. Частота одного из переходов находится вблизи частоты свободного вращения CO (115 ГГц), а другой переход в малых кластерах лежит в диапазоне сантиметровых длин волн. Два аналогичных перехода наблюдаются вблизи основного колебания молекулы CO (в области 2100 см^{–1}). Именно они и были первыми исследованы в этих кластерах [5, 6].

К сожалению, из положений этих двух измеренных переходов невозможно независимо определить две вращательные константы и частоту основного колебания CO в кластере. Поэтому очень интересные результаты этих работ носят скорее качественный характер, а для получения количественных характеристик необходимы прямые измерения частот вращательных переходов.

2. Методы исследования

Как уже говорилось, гелиевые кластеры образуются в холодной сверхзвуковой газовой струе. Для её получения смесь из газообразного гелия с небольшой примесью молекул хромофора (0,01 %) через сверхзвуковое сопло с характерным диаметром отверстия 0,5 – 1 мм направляют в вакуумную камеру, где она адиабатически расширяется. При достаточно мощной откачке камеры, обеспечивающей давление остаточного газа порядка 10^{–3} торр, эффективность охлаждения определяется в основном начальными давлением и температурой. При стартовом давлении 50 атм и комнатной температуре сопла конечная температура гелиевой струи достигает 0,3 K, а при охлаждении сопла парами жидкого азота — 0,1 K [5]. Для сочетания нужных потоков газа в струе с разумными скоростями откачки вакуумной камеры обеспечивают работу сопла в режиме коротких импульсов. С этой целью перед входом в сопло устанавливается электромагнитный клапан, который открывается для пропускания потока газа на время порядка 1 мс. Масляный бустерный насос со скоростью откачки 1000 л с^{–1} создает нужный вакуум в камере при частоте повторения импульсов порядка 1 Гц.

Спектральные исследования гелиевых кластеров и бинарных комплексов проводятся в инфракрасном (ИК) (группа А.Р.В. Мак-Келлара, Оттава), сантиметровом (группа В. Ягера, Эдмонтон) и миллиметровом (российско-германская группа Троицк – Кельн) диапазонах длин волн. Так как ширины спектральных линий в сверхзвуковой струе близки к доплеровскому пределу, все измерения проводятся на спектрометрах с когерентными источниками излучения и высоким спектральным разрешением.

Более сложная проблема — достижение необходимой для таких экспериментов чувствительности регистрации слабых линий. Для получения необходимых температур содержание хромофора в гелии должно быть мало, а концентрация образовавшихся кластеров составляет менее 0,1 % от его количества. Чувствительность обычных однопроходных спектрометров слишком мала для обнаружения столь слабых сигналов, и необходимо применять схемы с многократным прохождением излучения через сверхзвуковую струю. В ИК-диапазоне используется спектрометр на основе диодных лазеров с тороидальной системой зеркал, обеспечивающей более ста проходов лазерного луча через струю [18]. В миллиметровом и сантиметровом диапазонах вследствие большой длины волны излучения такие многопроходные схемы нереальны и единственный способ достижения требуемой чувствительности — пропускание струи через заполненный излучением высокочастотный открытый резонатор. Разработаны высокочувствительные импульсные фурье-спектрометры сантиметрового диапазона, которые хорошо сочетаются с открытыми резонаторами. К этому типу принадлежит установка группы Ягера [19].

К сожалению, в миллиметровом диапазоне эти спектрометры неэффективны, так как отсутствуют достаточно мощные источники излучения с большой перестройкой частоты. Нашей группой разработан внутрирезонаторный спектрометр [20], основанный на отечественном широкодиапазонном генераторе миллиметрового диапазона — оротроне [21]. В разработанном нами спектрометре имеется собственный задающий частоту излучения открытый резонатор, через который можно пропустить исследуемый газ. В результате может быть получено около ста эффективных проходов излучения через струю, что обеспечивает достаточно высокую чувствительность спектрометра.

Благодаря высокому спектральному разрешению относящиеся к разным кластерам спектральные линии не перекрываются и анализируются по отдельности. Кроме того, весьма существенно, что оптимальная температура образования кластеров монотонно уменьшается с их ростом. Поэтому интенсивности спектральных линий при уменьшении температуры (посредством увеличения стартового давления газа и/или охлаждения сопла) проходят через максимум. По положению этого максимума можно соотнести спектральную линию с кластером определённого состава.

Большую помощь в идентификации сложных спектров оказывает методика двойного резонанса. Если в связанной двумя переходами трёхуровневой системе насытить один из них, то меняются населённости уровней и соответственно интенсивность поглощения излучения на другом. Следовательно, настроив спектрометр на второй переход, можно зафиксировать поглощение излучения от дополнительного источника на первом переходе по изменению сигнала спектрометра. Помимо выделения пар переходов, относящихся к трёхуровневым системам, методика двойного резонанса позволяет эффективно расширять изучаемый спектральный диапазон и регистрировать переходы с уровней, тепловая заселённость которых слишком мала для прямого наблюдения. Установка для наблюдения двойного резонанса на основе оротронного спектрометра описана в [22].

3. Экспериментальные результаты

Частоты чисто вращательных переходов $J = 1-0$ в кластерах ${}^4\text{He}_N\text{-CO}$ приведены на рис. 1. Все высокочастотные линии измерены на оротронном спектрометре, а низкочастотные в кластерах с $N \leq 7$ — на импульсном фурье-спектрометре. Соответствующая линия в ${}^4\text{He}_8\text{-CO}$, лежащая выше диапазона фурье-спектрометра, зарегистрирована на оротронном спектрометре с помощью техники двойного резонанса. Низкочастотные переходы соответствуют вращению молекулы вместе с гелием, и их частота обратно пропорциональна моменту инерции CO с присоединённой гелиевой шубой. Момент инерции возрастает с присоединением к молекуле до трёх атомов гелия, а затем начинает уменьшаться. То есть в ${}^4\text{He}_N\text{-CO}$ проскальзывает при вращении молекулы начинается в кластере, содержащем четыре атома гелия. В дальнейшем частота переходов плавно увеличивается и при $N \geq 6$ превышает своё значение в ${}^4\text{He-CO}$. Это означает, что в кластерах с $N \geq 6$ эффективный размер шубы меньше одного атома гелия.

Частота высокочастотных переходов сначала увеличивается с ростом кластера, проходит через максимум

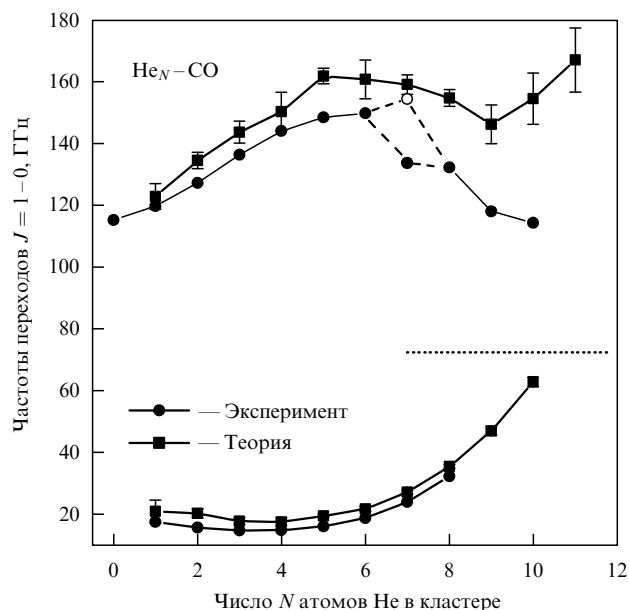


Рис. 1. Измеренные (●) и вычисленные (■) [23] частоты переходов $J = 1-0$ в кластерах $\text{He}_N\text{-CO}$. Частота верхней компоненты в $\text{He}_7\text{-CO}$ (○) определена из ИК-данных [5] с учётом полученного в [7] сдвига частоты колебания CO. Пунктирная линия показывает величину $2B$ в гелиевых дроплетах [24].

при $N = 6, 7$, а затем уменьшается. В кластере с $N = 7$ в ИК-спектре наблюдается расщепление линии перехода на две компоненты. Нам удалось зарегистрировать только одну линию, но близость её к предсказанному на основе ИК-данных положению нижней компоненты позволяет утверждать, что расщепление существует и в основном колебательном состоянии ${}^4\text{He}_7\text{-CO}$.

Для описания наблюдаемых вращений молекулы CO в гелиевых кластерах можно предложить следующую качественную модель. Так как потенциал взаимодействия не зависит от азимутального угла, гелиевый кластер обладает в основном цилиндрической симметрией. При низкочастотных вращениях ось вращения CO параллельна оси цилиндра, а при высокочастотных — перпендикулярна ей. Так как атомы гелия притягиваются преимущественно к кислородному концу молекулы [13], вблизи него возникает деформация гелиевого окружения, которая сопутствует низкочастотному вращению CO и даёт вклад в измеряемый момент инерции. При увеличении числа атомов гелия кластер становится прочнее и деформация уменьшается. При этом частота перехода возрастает до тех пор, пока не заполнится первая координационная сфера, что и наблюдается в ИК-диапазоне [5].

При высокочастотном вращении роль гелиевого окружения сводится к увеличению анизотропии потенциала взаимодействия с CO, что и приводит к возрастанию частоты перехода. Это явление можно описать в рамках теории возмущений, развитой для ${}^4\text{He-CO}$ в [13] при реалистических значениях констант. Однако в кластерах с заполненной координационной сферой различие между двумя вращениями исчезает и их частоты должны быть близки. Поэтому при приближении числа атомов гелия в кластере к $N \approx 13, 14$ частота высокочастотного перехода понижается.

На рисунке 1 приведены также результаты расчётов возбуждений в системе ${}^4\text{He}_N\text{-CO}$, полученные методом

диффузионного Монте-Карло [23]. Результаты расчёта неплохо описывают поведение низкочастотной ветви, хотя рассчитанные значения несколько завышены. Хуже обстоит дело с высокочастотной ветвью. В то время как экспериментальные частоты в кластерах с $N = 8-10$ монотонно уменьшаются, теория предсказывает скорее их возрастание в этой области. Принципиальный вопрос здесь: остаются ли частоты переходов в больших кластерах достаточно высокими, как предсказывают результаты расчёта, или обе ветви вращения сливаются? Экспериментальным указанием на возможность второго сценария может служить наблюдаемое в ИК-диапазоне удвоение линии перехода $J = 1-0$ в ${}^4\text{He}_{15}-\text{CO}$ [5].

Из сравнения микроволновых и ИК-спектральных данных можно определить сдвиг частоты основного колебания CO в гелиевых кластерах, который приведён на рис. 2 вместе с результатами расчёта на основе разных потенциалов взаимодействия ${}^4\text{He}-\text{CO}$ [23]. Зависимость сдвига частоты от числа атомов гелия почти линейна, в отличие от таковой в гелиевых кластерах на основе CO_2 , N_2O и OCS [1–4]. В последних системах наблюдается изменение знака сдвига частоты при $N = 5$, что связывается с заполнением гелием жёсткого кольца, расположенного по экватору этих молекул, и размещением остальных атомов гелия на периферии молекул-хромофоров. Монотонность сдвига частоты колебания в кластерах на основе CO свидетельствует о диффузном характере строения кластера, при котором нет существенных различий в расположении разных атомов. Экспериментальные результаты хорошо описываются теорией качественно, однако для получения количественного соответствия необходимо уточнение потенциала взаимодействия ${}^4\text{He}-\text{CO}$.

На рисунке 2 приведён также сдвиг частоты основного колебания CO в гелиевых дроплетах, полученный в работе [24]. Этот сдвиг оказался весьма малым, и он

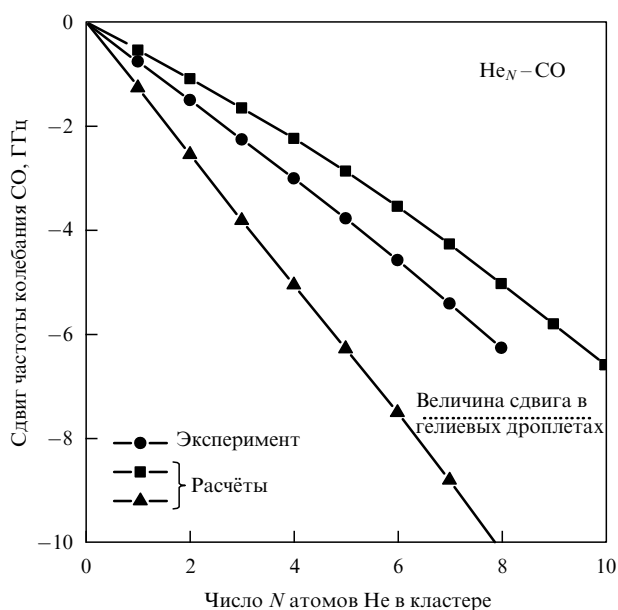


Рис. 2. Экспериментально определённый сдвиг частоты колебания CO (●) в кластерах He_N-CO . Результаты теоретических расчётов сдвига (■, ▲) взяты из работы [23]. Пунктирная линия показывает величину сдвига в гелиевых дроплетах [24].

примерно соответствует значению, полученному с помощью экстраполяции наших данных на случай ${}^4\text{He}_{10}-\text{CO}$. Так как нет оснований для изменения характера зависимости сдвига частоты от числа атомов гелия до тех пор, пока не заполнится первая координационная сфера, то в этих кластерах сдвиг оказывается большим (по абсолютной величине), чем в дроплетах. Поэтому следует либо ожидать изменения знака зависимости сдвига частоты от числа атомов гелия в больших кластерах, либо считать, что процедура его определения, использованная в работе [24], не совсем корректна.

На рисунке 3 представлены зависимости эффективной вращательной константы B (величины обратной моменту инерции молекулы с гелиевой шубой) от числа атомов гелия в кластере для всех исследованных на сегодня систем ${}^4\text{He}_N-X$, где X — OCS [1], CO_2 [2], N_2O [3], CO , HC_3N [8]. Данные для ${}^4\text{He}_N-\text{CO}$ при $N \leq 8$ получены из частот низкочастотных вращательных переходов [7], а при $N > 8$ — экстраполяцией [5] в предположении линейности полученного в [7] сдвига частоты колебания CO. Во всех системах при числе атомов гелия, превышающем некоторое значение, наблюдается возрастание вращательной константы (уменьшение момента инерции), но начинается это явление тем раньше, чем меньше энергия связи гелия с молекулой. "Рекордсменом" является система ${}^4\text{He}_N-\text{CO}$, в которой уменьшение момента инерции начинается при $N = 4$, а эффективный размер шубы, начиная

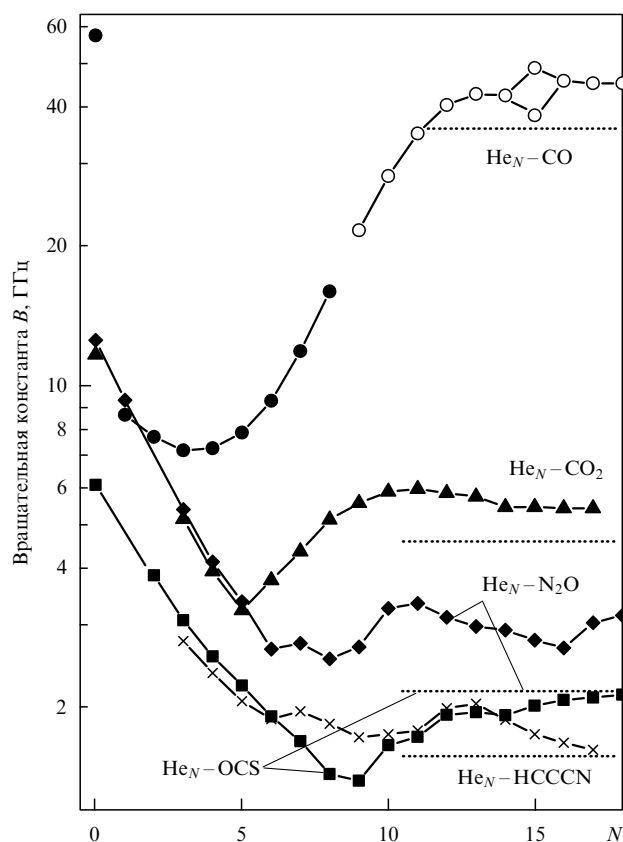


Рис. 3. Зависимость эффективной вращательной константы B различных молекул-хромофоров от числа N атомов гелия в кластере. Пунктирные линии показывают предельную величину B , определённую в гелиевых дроплетах.

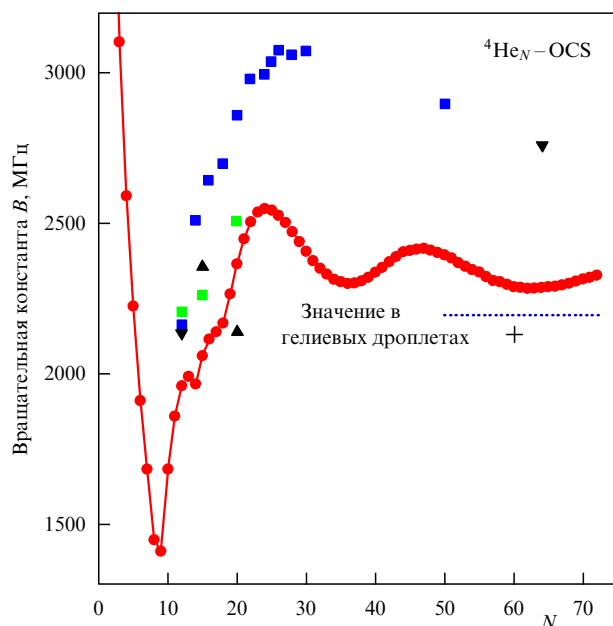


Рис. 4. Зависимость вращательной константы B молекулы OCS от N для кластеров ${}^4\text{He}_N\text{-OCS}$ [1].

с $N = 6$, становится меньше одного атома гелия. В то же время можно предположить, что на другие молекулы "намерзает" несколько атомов гелия и это сравнительно жёсткое образование вращается в остальном гелиевом кластере.

Уменьшение момента инерции с ростом кластера напоминает эффект Андроникашвили [25], связанный с неувлечением сверхтекучего гелия движущимися в нём телами. Существенно также, что при дальнейшем росте кластеров частота вращения молекул-хромофоров плавно стремится к пределу, характерному для сверхтекучего гелия в дроплетах, что демонстрируется на рис. 4 на примере системы $\text{He}_N\text{-OCS}$ с $N = 2-70$ [1]. Возникает естественный вопрос о связи явлений, наблюдаемых в малых гелиевых кластерах, со сверхтекучестью. По свойствам гелий в кластере скорее напоминает квантовую жидкость, в которой отсутствуют приводящие к релаксации одночастичные возбуждения. В противном случае наблюдалось бы дополнительное уширение спектральных линий. В то же время порядка десяти атомов явно недостаточно для образования квазинепрерывного спектра элементарных возбуждений бозевого типа и отсутствие релаксации, вероятнее всего, связано с дискретным спектром возбуждений малого кластера. Поэтому о наблюдаемых в малых кластерах явлениях можно говорить в терминах "наноскопической сверхтекучести", существенно отличающейся от классической. Аналогичные замечания относятся и к водородной сверхтекучести, наблюдаемой в кластерах $(\text{paraH}_2)_N\text{-CO}$ при $N = 7-17$ [17]. Тем не менее в ряде работ [26, 27] свойства малых гелиевых кластеров трактуются в терминах доли нормального и сверхтекучего гелиевых компонентов, что, на наш взгляд, не совсем оправдано.

4. Заключение

Когда-то Я.Б. Зельдович сформулировал вопрос: "Сколько нужно атомов гелия, чтобы возникла капля?"

Похоже, однозначный ответ отсутствует, и различия, характеризующие физические свойства капли, начинают проявляться при разном числе атомов. Так, по оценкам для образования квазинепрерывного спектра элементарных возбуждений необходимо порядка 100 атомов, а для проскальзывания при вращении молекулы-хромофора достаточно четырех.

Возникает ещё один вопрос: не могут ли аналогичные бездиссипативные проскальзывания при вращении молекулы-хромофора существовать и в фермионных кластерах, пока они настолько малы, что отсутствуют препятствующие сверхтекучести возбуждения типа частица – дырка? Нам представляется, что ответить на этот вопрос поможет исследование вращательных спектров в кластерах ${}^3\text{He}_N\text{-CO}$. Мы планируем приступить к их изучению в ближайшее время.

Авторы выражают благодарность РФФИ (гранты 06-02-16035, 08-02-91966) и ННИО (гранты 436 RUS 113/946/0-1, SU 579/1-1) за поддержку этой работы. А.В.П. благодарит Фонд содействия отечественной науке за поддержку грантом в номинации "Кандидаты наук РАН".

Список литературы

- McKellar A R W, Xu Y, Jäger W *J. Phys. Chem. A* **111** 7329 (2007)
- McKellar A R W *J. Chem. Phys.* **128** 044308 (2008)
- Xu Y, Blinov N, Jäger W, Roy P-N *J. Chem. Phys.* **124** 081101 (2006)
- McKellar A R W *J. Chem. Phys.* **127** 044315 (2007)
- Tang J, McKellar A R W *J. Chem. Phys.* **119** 754 (2003)
- McKellar A R W *J. Chem. Phys.* **125** 164328 (2006)
- Surin L A et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 233401 (2008)
- Topic W et al. *J. Chem. Phys.* **125** 144310 (2006)
- Думеш Б С, Сурин Л А *УФН* **176** 1137 (2006) [Dumesh B S, Surin L A *Phys. Usp.* **49** 1113 (2006)]
- Toennies J P, Vilesov A F *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 2622 (2004)
- Макаров Г Н *УФН* **174** 225 (2004) [Makarov G N *Phys. Usp.* **47** 217 (2004)]
- Grebenev S, Toennies J P, Vilesov A F *Science* **279** 2083 (1998)
- Chuaqui C E, Le Roy R J, McKellar A R W *J. Chem. Phys.* **101** 39 (1994)
- Surin L A et al. *J. Chem. Phys.* **112** 4064 (2000); "Errata" *J. Chem. Phys.* **112** 9190 (2000)
- Гинзбург В Л, Собянин А А *Письма в ЖЭТФ* **15** 343 (1972) [Ginzburg V L, Sobyenin A A *JETP Lett.* **15** 242 (1972)]
- Tejeda G et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 223401 (2004)
- Moroni S et al. *J. Chem. Phys.* **122** 094314 (2005)
- Brookes M D et al. *Spectrochim. Acta A* **60** 3235 (2004)
- Xu Y, Jäger W *J. Chem. Phys.* **106** 7968 (1997)
- Surin L A et al. *Rev. Sci. Instrum.* **72** 2535 (2001)
- Русин Ф С, Богомолов Г Д *Письма в ЖЭТФ* **4** 236 (1966) [Rusin F S, Bogomolov G D *JETP Lett.* **4** 160 (1966)]
- Surin L A et al. *J. Mol. Spectrosc.* **222** 93 (2003)
- Škrbić T, Moroni S, Baroni S *J. Phys. Chem. A* **111** 7640 (2007)
- von Haefen K et al. *Phys. Rev. B* **73** 054502 (2006)
- Андроникашвили Э Л *ЖЭТФ* **16** 780 (1946); **18** 424 (1948)
- Paesani F, Kwon Y, Whaley K B *Phys. Rev. Lett.* **94** 153401 (2005)
- Paesani F et al. *J. Chem. Phys.* **122** 181106 (2005)

PACS numbers: 61.43.-j, 78.47.-p, 78.55.-m
DOI: 10.3367/UFNr.0179.200903n.0322

Одиночные молекулы как спектральные нанозонды для диагностики динамических процессов в твёрдых средах

А.В. Наумов, Ю.Г. Вайнер

В докладе приведён краткий обзор результатов работ, направленных на развитие и использование метода *спектроскопии одиночных молекул* (СОМ) для исследования динамических процессов в неупорядоченных твердотельных средах.

Первые оптические эксперименты по детектированию одиночных квантовых систем были проведены в середине 1970-х годов в газовой фазе с разрежёнными атомными пучками и одиночными ионами в электромагнитных ловушках [1]. Важным шагом на пути к регистрации спектров *одиночных молекул* (ОМ) в конденсированных средах явилось развитие методов селективной лазерной спектроскопии примесного центра: метода возбуждения тонкоструктурных спектров флуоресценции и метода выжигания стабильных спектральных провалов [2]. Следует отметить, что оба отмеченных научных направления получили начало в Институте спектроскопии РАН.

Первое экспериментальное наблюдение электронных спектров *поглощения* одиночных хромофорных молекул, введённых в твердотельную матрицу, осуществили W.E. Moerner и L. Kador в 1989 г. [3]. Вскоре после этого, в 1990 г., M. Orrit и J. Bernard показали, что при регистрации индивидуальных спектров ОМ методом *возбуждения спектров флуоресценции* в оптическом диапазоне отношение сигнала к шуму радикально увеличивается по сравнению с таковым в случае регистрации спектров поглощения [4]. Возможность прямого измерения оптических спектров ОМ в твердотельных матрицах открыла путь к постановке множества экспериментов. С этого времени начались систематические исследования конденсированных сред с применением метода СОМ (см. [5] и приведённые там ссылки). Это направление исследований бурно развивается и сейчас. Так, согласно базе данных Института научной информации (ISI, США) "Web of Science", только за 2007 г. в учитываемых "Web of Science" научных изданиях было опубликовано более 1300 работ, посвящённых данной тематике.

Одним из наиболее перспективных направлений СОМ в исследованиях свойств конденсированных сред является использование примесных изолированных молекул в качестве спектральных нанозондов для получения информации о динамических процессах в локальном окружении этих молекул. Основная идея указанного подхода заключается в том, что параметры электронного перехода примесной хромофорной молекулы, внедрённой в твердотельную матрицу, весьма чувствительны к параметрам локального окружения молекулы. Практическая безынерционность такого спектрального зонда позволяет проводить исследования с предельно высоким (вплоть до нескольких фемтосекунд) временным разрешением, а малость размеров зонда даёт возможность получать информацию о среде в нанометровой шкале. Как следствие, оптические спектры примесных

молекул содержат уникальные данные о локальной структуре матрицы, а главное, о динамических процессах, протекающих в ближайшем окружении таких молекул.

Важнейшее преимущество СОМ состоит в том, что данный метод позволяет полностью устранить эффект ансамблевого усреднения по большому числу примесных центров, присущий традиционным методам селективной лазерной спектроскопии. Более того, в отличие от известных методов исследования динамики твердотельных сред (основанных на акустических, термодинамических измерениях или на регистрации спектров комбинационного рассеяния света, неупругого нейтронного рассеяния и др.), СОМ позволяет исследовать динамические процессы на уровне отдельных молекул и, таким образом, почти полностью устранить усреднение по объёму исследуемого образца. Принципиально важную роль данное преимущество играет при исследовании сильно неупорядоченных твердотельных сред (стёкла, полимеры, поликристаллы, наноструктурированные объекты, биологические среды и другие сложные системы), поскольку в таких средах вследствие значительной микроскопической неоднородности вещества параметры и природа локальной динамики в различных точках образца могут кардинально различаться.

Остановимся подробнее на основных представлениях о низкотемпературной динамике неупорядоченных твердотельных сред. Многочисленные исследования продемонстрировали, что при низких температурах динамические характеристики таких сред резко отличаются от соответствующих свойств кристаллов. Оказалось также, что наблюдаемые аномальные свойства неупорядоченных сред имеют весьма универсальный характер и практически не зависят от конкретной структуры и химического состава вещества. По этой причине в специальной литературе разнообразные неупорядоченные среды часто стали называть просто стёклами.

В 1971 г. [6, 7] была предложена плодотворная идея о существовании в неупорядоченных твердотельных средах специфических для них элементарных низкоэнергетических возбуждений — *туннелирующих двухуровневых систем* (ДУС). Согласно предложенной в этих работах модели, названной стандартной моделью низкотемпературных стёкол, при температурах $T < 1$ К прыжки в ДУС (инициируемые фононами туннельные переходы групп атомов или молекул между двумя нижними уровнями в двухъямных энергетических потенциалах) вносят основной вклад в динамику стёкол.

Модель ДУС позволила описать большинство из наблюдаемых при $T < 2-3$ К динамических явлений в стёклах. Аномальные динамические свойства стёкол, проявляющиеся при более высоких температурах (вплоть до нескольких десятков кельвинов), обычно связывают с наличием в неупорядоченных твердотельных средах *квазилокализованных низкочастотных колебательных мод* (НЧМ) (см., например, [8–12]), которые можно рассматривать как колебания групп атомов или молекул в одноямном потенциале.

Модель *мягких потенциалов* (МП) описывает ДУС и НЧМ в рамках единого подхода [13, 14], и её можно рассматривать как обобщение моделей ДУС и НЧМ. Модель МП позволяет описать динамику стёкол в более широком диапазоне температур, чем стандартная модель стёкол. Однако эта модель, которая находит всё

большее признание среди исследователей, так же как и модель ДУС, носит чисто феноменологический характер и не может описать все наблюдаемые в стёклах динамические явления.

Для описания влияния прыжков в ДУС на частоту электронного перехода (и, следовательно, на оптический спектр) примесной молекулы широко используют весьма простую модель, названную *стохастической моделью случайных прыжков* [15]. Для более строгого рассмотрения взаимодействия ДУС–хромофорная молекула в ряде работ используют динамический подход (см., например, [16]). В стохастической модели переходы в близлежащих к хромофорной молекуле ДУС приводят к прыжкам частоты электронного перехода этой молекулы. Собственная частота ОМ в момент времени t определяется совокупностью *независимых* переходов во всех окружающих её ДУС:

$$\omega(t) = \omega_0 + \sum_j \zeta_j(t) \nu_j, \quad (1)$$

где стохастическая переменная $\zeta_j(t) = 0$ ($\zeta_j(t) = 1$), если j -я ДУС в момент t находится в основном (возбуждённом) состоянии; ω_0 — частота 0–0-перехода ОМ при условии, что все ДУС, взаимодействующие с ОМ, находятся в основном состоянии. В случае дипольного характера взаимодействия ДУС–хромофорная молекула величина ν_j выражается как

$$\nu_j \sim \frac{\Delta \mathbf{M}_j \Delta \mathbf{M}_{\text{ОМ}}}{r_j^3} = 2\pi A \frac{A_j \varepsilon_j}{E_j r_j^3}, \quad (2)$$

где $\Delta \mathbf{M}_j$ — изменение дипольного момента ДУС, вызванное её прыжком, $\Delta \mathbf{M}_{\text{ОМ}}$ — изменение дипольного момента примесной молекулы вследствие её перехода из основного состояния в возбуждённое, r_j — расстояние между ДУС и примесной молекулой, A — константа взаимодействия ДУС–хромофор, ε_j — ориентационный параметр, A_j — параметр асимметрии ДУС, E_j — энергия расщепления ДУС.

В эксперименте взаимодействие ОМ с активной ДУС проявляется (в зависимости от соотношения между характерной частотой прыжков и временем измерения) как спектральные прыжки или уширение спектральных линий, а также в виде расщепления спектра.

Наблюдаемая ширина отдельного спектрального пика определяется взаимодействием хромофора с возбуждениями колебательного типа (НЧМ и акустические фононы) и с большим количеством удалённых ДУС. Квадратичное электрон-фононное взаимодействие хромофора с НЧМ приводит к однородному уширению Γ и частотному сдвигу спектральных пиков в спектре ОМ. Уширение Γ обычно описывают формулой [16], справедливой в случае слабой связи НЧМ–хромофор:

$$\Gamma = \frac{w \exp(-\Delta E/kT)}{[1 - \exp(-\Delta E/kT)]^2}, \quad (3)$$

где ΔE — энергия НЧМ; w — константа квадратичного взаимодействия НЧМ–хромофор; k — постоянная Больцмана. Таким образом, форма спектра примесной молекулы, а также температурная и временная зависимости его характеристик содержат информацию о параметрах элементарных возбуждений в локальном окружении этой молекулы и во взаимодействии этих возбуждений с данной молекулой.

Несмотря на значительные усилия, предпринятые в изучении низкотемпературной динамики стёкол, большинство вопросов принципиального характера в этой области остаётся открытым. В первую очередь, это касается микроскопической природы динамических процессов, протекающих в таких средах (в частности, микроскопической природы ДУС и НЧМ). Остаются открытыми вопросы о границах применимости предложенных моделей (подавляющее большинство которых носит феноменологический характер), о наблюдаемых в ряде экспериментов явлениях, которые не удаётся описать в рамках этих моделей, а также вопрос о связи локальной динамики стёкол с конкретной структурой и химическим составом изучаемой среды.

Спектроскопия одиночных молекул открыла уникальные возможности для существенного прогресса в прояснении перечисленных вопросов, поскольку СОМ позволяет исследовать динамику среды на уровне отдельных молекул (вплоть до измерения индивидуальных параметров одиночных элементарных возбуждений). Так, уже первые измерения [17] спектров ОМ в аморфном полимере, проведённые в 1994 г., предоставили первое прямое экспериментальное доказательство существования туннелирующих ДУС в таких средах.

К сожалению, развитие СОМ как метода исследования динамики сложных неупорядоченных твердотельных систем встретилось с рядом существенных трудностей. Это, в первую очередь, низкое значение реализуемого в таких измерениях отношения сигнала к шуму, определяемое малостью световых сигналов, регистрируемых от одной молекулы, паразитное излучение матрицы, наличие фононных крыльев в индивидуальных спектрах молекул и, как результат, довольно длительное время, необходимое для надёжной регистрации сигнала. Трудности были связаны также с ограниченностью числа примесных систем, в которых удавалось зарегистрировать спектры ОМ. Значительные проблемы возникали при анализе и интерпретации спектров. В частности, серьёзные проблемы появлялись при попытках корректной статистической обработки измеренных спектров ОМ вследствие недостаточной разработанности соответствующих методик.

В цикле работ 2000–2008-х годов, обсуждаемых в этом докладе, нам удалось существенно развить методику регистрации спектров ОМ и целый ряд методик анализа получаемых данных, в том числе методику многоканальной регистрации спектров возбуждения флуоресценции ОМ и компьютерной обработки получаемых изображений этих молекул, а также методику статистического анализа параметров большого числа спектров ОМ. Это позволило устранить многие принципиальные проблемы использования СОМ для изучения динамики примесных твердотельных сред и тем самым достичь значительного прогресса в изучении основных закономерностей низкотемпературной динамики в неупорядоченных твердотельных средах (органических стёклах и полимерах).

Вплоть до последнего времени в экспериментах по регистрации спектров возбуждения флуоресценции ОМ в твердотельных средах обычно применяли схемы регистрации сигналов с одноканальным фотоприёмником [18], в качестве которого использовались фотоэлектронный умножитель либо лавинный фотодиод. В последние годы экспериментальные установки СОМ для измерений

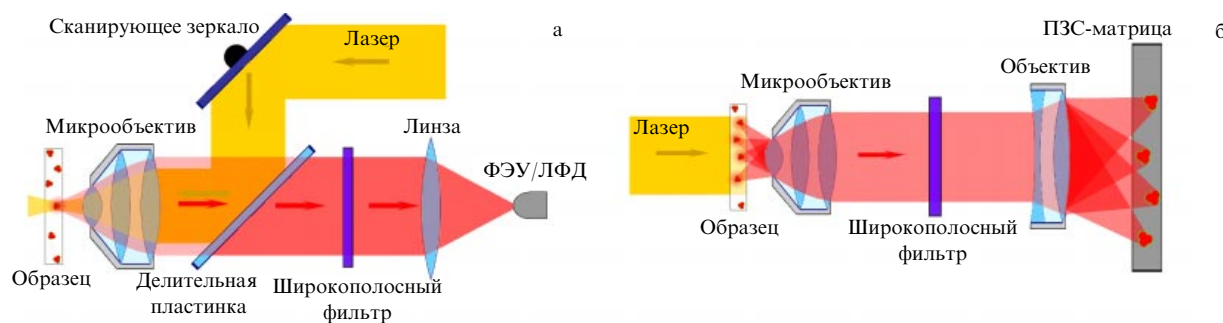


Рис. 1. Схемы регистрации спектров возбуждения флуоресценции ОМ: (а) одноканальная схема с использованием фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) или лавинного фотодиода (ЛФД), (б) многоканальная схема с высокочувствительным матричным фотодетектором на основе охлаждаемой ПЗС-матрицы (ПЗС — прибор с зарядовой связью).

при низких температурах стали строить на основе конфокального микроскопа. Типичная схема установки с одноканальной фоторегистративной в конфокальном режиме изображена на рис. 1а. Для возбуждения спектра флуоресценции используется, как правило, одночастотный перестраиваемый лазер, луч которого фокусируется на образце посредством светосильного микрообъектива. Флуоресцентное излучение собирается с помощью этого же микрообъектива и направляется на систему фоторегистративной. Широкополосный интерференционный фильтр и/или отрезающие светофильтры отсекают рассеянное лазерное излучение с несмещённой частотой и пропускают стоксову компоненту спектра флуоресценции детектируемых молекул. Далее излучение направляется на фоточувствительную поверхность одноканального фотоприёмника.

Обычно в эксперименте регистрируют *спектры возбуждения флуоресценции* ОМ (зависимость интегральной интенсивности флуоресцентного свечения ОМ от частоты возбуждающего лазерного излучения), который можно рассматривать как эквивалент спектра поглощения. Перестройка для измерений на другом участке образца в такой схеме осуществляется перемещением образца или с помощью сканирующего зеркала.

Спектры ОМ в аморфных средах при низких температурах могут состоять из нескольких пиков и случайным образом изменяться во времени. Сложная и во многом случайная форма спектров ОМ вызывается переходами в ближайших ДУС и любыми другими структурными перестройками в матрице в локальном окружении молекулы. Гораздо более информативным и удобным способом измерения таких спектров является использование техники многократной повторяющейся регистрации спектров возбуждения флуоресценции ОМ в выбранном спектральном диапазоне [19]. Результаты таких измерений обычно представляют в виде двумерной картины (2D-plot) — своеобразной временной топограммы измеренных спектров (рис. 2).

Анализ такой двумерной картины позволяет однозначно идентифицировать принадлежность спектральных пиков различным ОМ [20–22]. Действительно, переход в одной из ДУС, достаточно "сильно взаимодействующей" с данной молекулой, проявляется в виде одновременного и одинакового прыжка во всех спектральных пиках, принадлежащих спектру этой ОМ. В то же время такой переход либо практически не проявляется в спектрах других молекул, поскольку они, как правило,

находятся достаточно далеко от рассматриваемой ДУС, либо проявляется в виде сдвигов, отличающихся от указанного величиной смещения. Таким образом, на двумерной картине может быть выделен *спектральный след* (spectral trail), часто называемый также *спектральной траекторией*, соответствующий временной эволюции индивидуального спектра выделенной молекулы.

Анализ спектральных траекторий предоставляет важную информацию о временных процессах в матрице и изменениях её параметров в *локальном окружении* наблюдаемой хромофорной молекулы. Так, например, как показано в работах [20–22], временное поведение (уширение, прыжки частоты и расщепление спектраль-

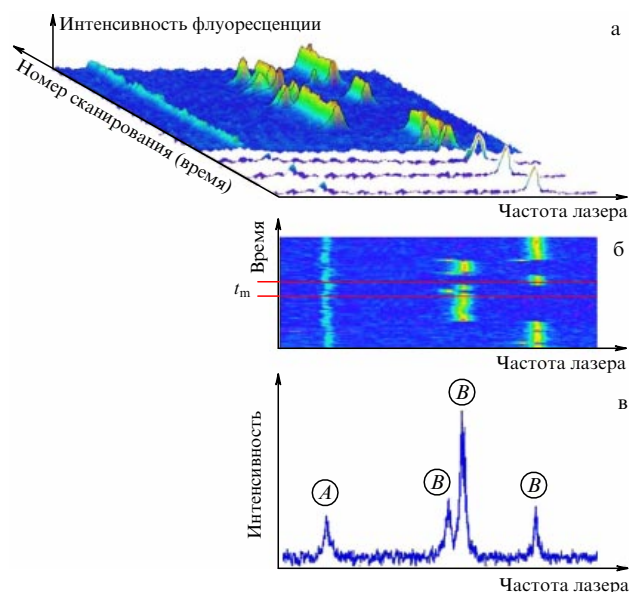


Рис. 2. (а, б) Временная эволюция регистрируемых многократно при $T = 2$ К спектров одиночных молекул ТБТ, внедрённых в ПИБ. Результаты измерений представлены в виде трёхмерного (а) и двумерного (б) изображений. Цветовая гамма на рис. а и б соответствует интенсивности флуоресценции. Спектр молекулы А не испытывает заметных прыжков за время наблюдения. Спектр молекулы В испытывает "прыжки" между четырьмя спектральными положениями (взаимодействие с двумя близкими активными ДУС). (в) Результирующий интегральный спектр, который представляет собой сумму всех спектров во временном интервале $t_m = 120$ с, указанном на рис. б горизонтальными линиями. Суммарный спектр соответствует двум молекулам: А (синглет) и В (триплет).

ных линий) наблюдаемых спектральных траекторий примесных молекул тетра-tert-бутилтеррилена (ТБТ), введенных в аморфный полиизобутилен (ПИБ), хорошо описывается стандартной моделью стёкол. А именно, расщепление или прыжки частоты наблюдаемых спектральных линий ОМ между 2^N спектральными положениями (см. рис. 2) могут быть объяснены взаимодействием наблюдаемой молекулы с N близкорасположенными ДУС, переходы в которых приводят к соответствующим изменениям частоты спектральной линии. В свою очередь, наблюдаемое уширение спектральных линий может быть объяснено взаимодействием примесной молекулы с колебательными возбуждениями матрицы и с большим количеством удалённых от молекулы ДУС, взаимодействие с которыми приводит к незначительным (по сравнению с наблюдаемой шириной) спектральным прыжкам спектра.

Наблюдаемые в низкотемпературных экспериментах в неупорядоченных средах спектральные траектории ОМ могут демонстрировать сложное поведение, которое не всегда может быть объяснено в рамках стандартной модели стёкол. Так, например, в [22] зарегистрированы случаи, когда ОМ взаимодействует с двумя ДУС, которые, в свою очередь, взаимодействуют друг с другом. В ряде случаев зарегистрированы спектральные следы, свидетельствующие о существовании трёхуровневых систем в неупорядоченных твердотельных средах, а также спектральные следы, проявляющиеся в непрерывных дрейфах спектра ОМ по частоте.

Беспрецедентным источником информации о локальной динамике матрицы может служить температурная зависимость параметров спектров ОМ. На рисунке 3 представлены примеры спектральных следов и соответствующие интегральные спектры одной и той же ОМ, измеренные при различных температурах. При $T = 7$ К активируются переходы в ДУС, которые вызывают значительные прыжки спектра между его двумя положениями. В диапазоне температур между 7 и 8 К характерная скорость таких прыжков значительно увеличивается. При дальнейшем увеличении температуры прыжки спектральных линий маскируются сильным уширением, вызванным взаимодействием ОМ с НЧМ. Наблюдается также сдвиг спектра ОМ с возрастанием температуры.

Как было показано в работах [23–26], анализ температурной зависимости параметров спектров ОМ позволяет определить не только локальные, но и индивидуальные параметры одиночных элементарных возбуждений неупорядоченной среды. Так, например, в работе [23] с помощью анализа температурной зависимости отношения интенсивностей двух спектральных компонент в спектре ОМ, расщеплённого в результате взаимодействия выбранной ОМ с ДУС, испытывающей быстрые (по сравнению с временем измерения) прыжки, была определена асимметрия этой ДУС (разность энергий основного и возбуждённого состояний). Обнаружено также, что существуют ДУС, в которых заселённости энергетических уровней не подчиняются статистике Больцмана. Анализ влияния внешнего электрического поля на спектр ОМ, взаимодействующей с ДУС, проведённый в [27], позволил измерить весь набор индивидуальных параметров одиночной ДУС: параметр туннелирования, асимметрию и электрический дипольный момент.

В работах [24–26] анализ индивидуальных температурных зависимостей ширин $\Gamma(T)$ спектральных пиков

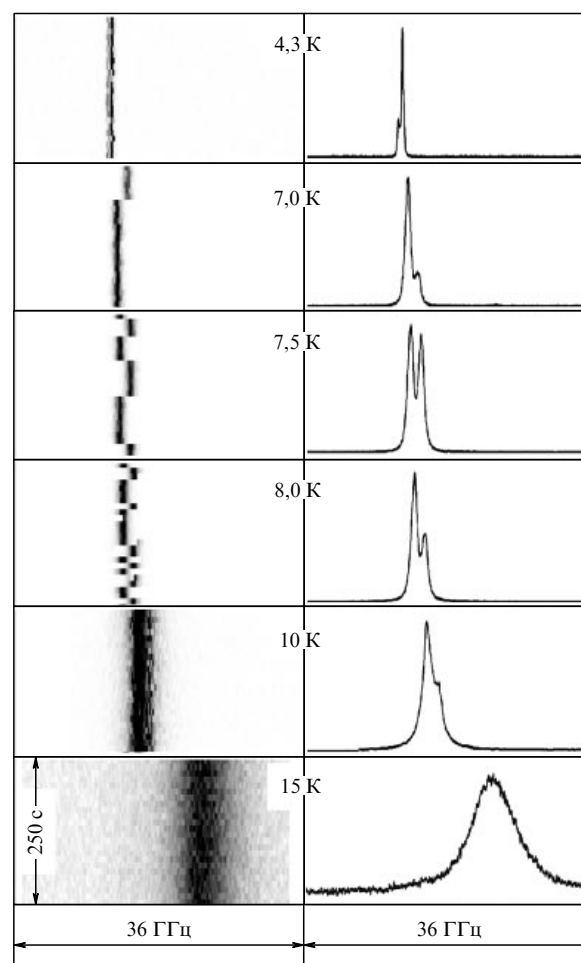


Рис. 3. Спектральные следы (в левой части рисунка) и соответствующие суммарные спектры (в правой части рисунка) одной и той же одиночной молекулы ТБТ в ПИБ при различных температурах. (Из работы [25].)

ОМ позволил получить данные о локальных параметрах НЧМ в ближайшем окружении наблюдаемых примесных молекул ТБТ в аморфном ПИБ. Для этого анализировались зависимости $\Gamma(T)$, измеренные в диапазоне температур от нескольких единиц и до нескольких десятков кельвинов, в котором преобладает вклад в процессы уширения спектров ОМ от взаимодействия с НЧМ. Локальные параметры (частота НЧМ и константа квадратичного взаимодействия этой моды с данной молекулой) определялись посредством аппроксимации каждой измеренной зависимости $\Gamma(T)$ по формуле (3). Было обнаружено, что частоты НЧМ в изучаемой системе обладают значительной дисперсией, что можно рассматривать как следствие локализованной природы НЧМ в этой среде.

Как можно видеть из приведённых выше примеров, применение СОМ для измерения локальных параметров твердотельных сред открывает уникальные возможности для прямого наблюдения динамических процессов в таких средах на микроуровне (вплоть до регистрации элементарных квантово-механических явлений). Такие измерения, несомненно, представляют большой интерес как с научной, так и с практической точек зрения. Особенно актуальными они являются в случае сред, характеризующихся сильной локальной неоднородностью.

Для того чтобы правильно связать измеренные локальные параметры твердотельной среды с её макроскопическими (функциональными) характеристиками, структурой и химическим составом, а также провести корректное сравнение результатов измерений таких параметров с теоретическими оценками, должны быть известны усреднённые величины указанных параметров. Широкие возможности для определения этих величин открывает статистический анализ данных о параметрах спектров ОМ, полученных из большого числа таких спектров. Впервые эта идея была реализована нами в серии работ [20, 21, 28–31]. Был развит подход, основанный на использовании концепции моментов и производных от них функций — кумулянтов — для количественного описания сложных по форме спектров ОМ в неупорядоченных твердотельных средах при низких температурах.

В работах [20, 21] измерены и рассчитаны распределения первых четырёх моментов спектров ОМ (спектральных сдвигов, обобщённых ширин, асимметрии и пиковатости спектров). Полученные распределения сравнивались с распределениями моментов модельных спектров ОМ для этой же системы, рассчитанных в рамках стохастической теории спектров ОМ в низкотемпературных стёклах [32]. Это позволило оценить минимальное расстояние между примесной молекулой и ДУС и таким образом получить информацию о минимальном размере ДУС в изучаемой системе. Кроме того, проведённый анализ позволил определить параметры дисперсии значений константы взаимодействия ДУС–ОМ.

В работах [28–30] показано, что распределения первых двух кумулянтов спектров ОМ в примесной системе ТБТ в ПИБ при $T = 2$ К удовлетворительно описываются в рамках статистики Лёви (функциями Лоренца и Смирнова для распределений первого и второго кумулянтов соответственно). Как показано в теоретической работе [33], это свидетельствует о справедливости основных предположений стандартной модели ДУС о диполь-дипольном характере взаимодействия хромофор–ДУС, а также о равномерном распределении ДУС в пространстве. Оригинальная методика анализа распределений моментов спектров ОМ, развитая и реализованная в [31], позволила (на примере аморфной системы ТБТ в ПИБ при $T = 2$ К) определить характерные расстояния (зоны), в пределах которых взаимодействие между ДУС и примесной молекулой приводит в основном либо к расщеплению, либо к уширению спектра, а также расстояние, при превышении которого это взаимодействие практически не обнаруживается.

Следует отметить, что во всех исследованиях, связанных со статистическим анализом параметров спектров ОМ, возникает проблема статистической достоверности результата [34]. Особенно острый характер эта проблема приобретает при использовании традиционной одноканальной схемы регистрации (рис. 1а), в которой измерение статистически достоверного числа спектров различных ОМ требует огромного времени, что не всегда реализуемо. Кроме того, при таких измерениях переход от одной точки образца к другой требует некоторого времени, что не позволяет проводить одновременные наблюдения локальных динамических характеристик в разных точках образца. Решить указанные проблемы позволяет использование многоканальной схемы измерения, основанной на схеме люминесцентного микро-

скопа с многоканальным фотоприемником (рис. 1б). В такой схеме изображения всех ОМ, попадающих в поле зрения микрообъектива, регистрируются одновременно с помощью матричного детектора. Указанная схема позволяет осуществлять параллельный синхронный контроль за спектральными характеристиками всех ОМ, частоты электронных переходов которых лежат в выбранном частотном диапазоне измерений.

Многоканальная регистрация спектров ОМ в твердотельных средах впервые была реализована в работах, выполненных в 1998–2000 гг. в Швейцарской высшей технической школе Цюриха (ETH Zurich) [35]. Однако использование разработанной аппаратуры на практике было затруднено по ряду причин: а) матричные детекторы в то время обладали низкой предельной чувствительностью и высокими шумами; б) электронное и компьютерное оборудование не позволяло обеспечить разумное временное разрешение эксперимента; в) регистрация значительного количества спектров ОМ требовала большого дискового пространства (несколько десятков гигабайт); г) обработка измеренных данных занимала слишком большое время, даже при использовании специализированных электронно-вычислительных рабочих станций. Все эти проблемы приобретали катастрофический характер при попытках провести параллельные измерения спектральных следов большого числа ОМ в твердотельных средах. Как следствие, разработанная методика и сконструированная аппаратура не получили широкого распространения.

Появление высокочувствительных ПЗС-камер с внутренним размножением электронов и низкими шумами, значительное повышение производительности ЭВМ, возможность быстрой записи/обработки значительных массивов данных и, что наиболее важно, разработка оригинальных алгоритмов автоматического распознавания флуоресцентных изображений ОМ позволили нам реализовать технику многоканальной регистрации спектральных следов ОМ с помощью люминесцентного микроскопа на качественно новом уровне. Разработанная техника открыла новые возможности и позволила нам получить ряд принципиально новых результатов, которые обсуждаются ниже. В работах [36–38] была предложена и развита методика измерений частотного спектра НЧМ (плотности колебательных состояний (ПКС)) в твердотельных средах по спектрам ОМ, внедряемых в изучаемую среду. Для этого измерялись и анализировались индивидуальные температурные зависимости ширин отдельных спектральных пиков большого числа примесных молекул.

При каждой температуре флуоресцентные изображения детектируемых ОМ регистрировались синхронно с перестройкой частоты лазерного источника в выбранном спектральном диапазоне в виде последовательности видеок кадров с ПЗС-камеры. Оцифрованные видеок кадры сохранялись в постоянном запоминающем устройстве компьютера в виде массива данных, которые использовались для дальнейшего анализа. Индивидуальные спектры возбуждения флуоресценции ОМ, наблюдаемых в поле зрения микрообъектива с достаточно высоким отношением сигнала к шуму, извлекались из сохраненных данных с использованием специально разработанной компьютерной программы. Существенно, что данная процедура реализовывалась автоматически. Программа определяла местоположения групп рядом рас-

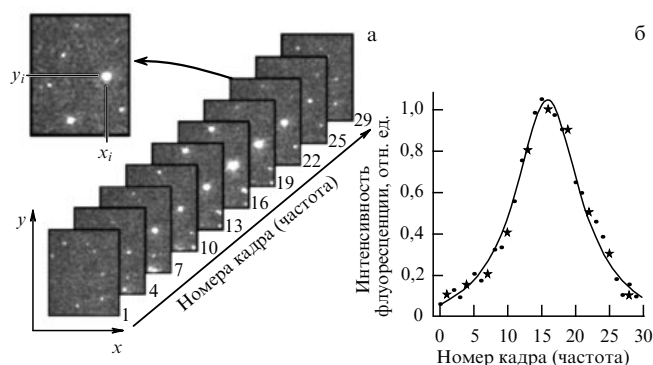


Рис. 4. Иллюстрация процедуры извлечения спектра ОМ из последовательности видеокадров. (а) Идентификация люминесцентных изображений одной и той же одиночной молекулы при сканировании частоты лазера. (б) Спектр возбуждения флуоресценции выбранной i -й молекулы с координатами x_i , y_i (точки) и его аппроксимация функцией Лоренца (кривая). Звездочки соответствуют видеокадрам, изображенным на рис. а. (Из работы [37].)

положенных пикселей ПЗС-матрицы, сигналы которых давали всплеск на некоторой частоте возбуждения лазера, который мог быть интерпретирован как спектральный пик на этой частоте (рис. 4). Каждая такая группа пикселей соотносилась с люминесцентным изображением некоторой (i -й) ОМ. Зависимость интенсивности сигналов флуоресценции, зарегистрированной данной группой пикселей, от номера кадра (т.е. от частоты возбуждения) рассматривается программой как спектр возбуждения флуоресценции данной ОМ. Координаты изображения этой молекулы x_i , y_i на ПЗС-матрице определяются как координаты центра тяжести расположения пикселей в данной группе (рис. 4а). Аппроксимация отдельных спектральных пиков в измеренном спектре ОМ функцией Лоренца позволяла определить ширину спектральной линии Γ_i данной ОМ (рис. 4б).

Для получения температурной зависимости ширины спектральных линий наблюдаемых ОМ измерения повторялись при разных температурах в диапазоне от 8–10 К до 30–40 К, где вклад НЧМ в уширение спектральных линий ОМ преобладает над вкладами других процессов. В ходе измерений осуществлялся специальный контроль за постоянством координат молекул при изменении температуры. Аппроксимация по формуле (3) каждой измеренной температурной зависимости позволяла определить локальные параметры НЧМ: энергию ΔE_i и константу квадратичного взаимодействия w_i в ближайшей нанокрестности i -й ОМ.

С использованием развитой процедуры измерены энергетические спектры НЧМ для аморфного ПИБ и замороженного толуола, легированных молекулами ТБТ [36–38]. В работе [38] проведено сравнение измеренных энергетических спектров НЧМ с данными о ПКС (которые в литературе часто называют бозонным пиком), измеренными для чистого ПИБ и толуола методами неупругого нейтронного рассеяния, комбинационного рассеяния света (КРС) и неупругого ядерного рассеяния. Измеренный спектр НЧМ в работе [38] сравнивался также с эффективными значениями энергии НЧМ, измеренными для тех же матриц методом фотонного эха.

Достаточно хорошее согласие параметров измеренного спектра НЧМ с данными о ПКС (рис. 5), получен-

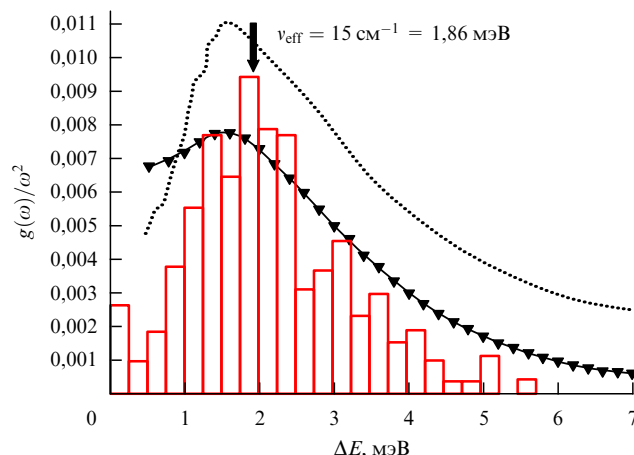


Рис. 5. Энергетический спектр НЧМ и бозонный пик в замороженном толуоле, измеренные с использованием трёх экспериментальных методов. Гистограммы — спектр НЧМ в замороженном толуоле, легированном молекулами ТБТ, измеренный методом СОМ. Треугольники — спектр ПКС (бозонный пик), измеренный для твёрдого толуола, легированного молекулами ферроцена, методом рассеяния на ядрах. Пунктирная кривая — спектр ПКС, измеренный в чистом толуоле при $T = 7$ К методом КРС. Стрелкой показана эффективная (усредненная) энергия НЧМ, измеренная для твёрдого толуола, легированного молекулами цинк-октаэтилпорфина, методом фотонного эха. (Из работы [38].)

ными различными методами, позволяет сформулировать два важных вывода:

1) НЧМ, которые вызывают наблюдаемое уширение спектральных линий изолированных молекул ТБТ, внедряемых в ПИБ и толуол, имеют ту же микроскопическую природу, что и колебательные возбуждения, определяющие форму бозонного пика в непримесных ПИБ и толуоле;

2) внедрение в малой концентрации молекул ТБТ в ПИБ и толуол не приводит к заметному изменению наблюдаемой колебательной динамики в исследуемой матрице.

Разработанная методика быстрой многоканальной регистрации спектров ОМ и созданная аппаратура позволили решить ещё одну важную и сложную проблему — значительно облегчить поиск новых систем примесь–матрица, пригодных для регистрации спектров возбуждения флуоресценции ОМ при низких температурах. Дело в том, что при использовании одноканальной схемы регистрации существует серьёзная проблема поиска ОМ как по координате в поле зрения микрообъектива, так и по частоте в пределах широкого неоднородного контура поглощения. Многоканальная регистрация флуоресцентных изображений существенно облегчает эту задачу, поскольку отпадает необходимость пространственного поиска ОМ в различных участках образца. Это открывает принципиально новые возможности в исследованиях спектральной динамики примесных твердотельных сред по спектрам ОМ.

Так, в работах [34, 39] впервые удалось зарегистрировать спектры ОМ в низкомолекулярных стёклах (замороженные растворы молекул ТБТ в обычном и дейтерированном толуоле). Получен неожиданный результат: на микроскопическом уровне динамические процессы в низкомолекулярных стёклах при $T < 2$ К, в отличие от процессов в аморфных полимерах, не могут

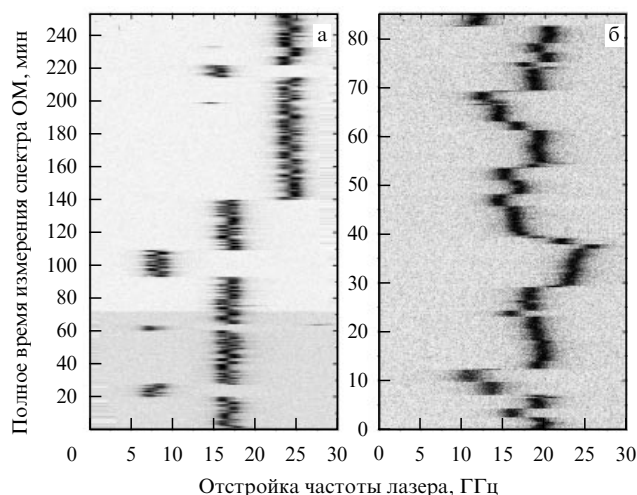


Рис. 6. Спектральные следы одиночных молекул ТБТ, введенных в (а) аморфный ПИБ и (б) замороженный раствор толуола, измеренные при $T = 7$ К. (По данным из [38].)

быть адекватно описаны стандартной моделью стёкол. Был зарегистрирован дополнительный вклад в спектральную динамику, проявляющийся в виде непрерывных дрейфов и невоспроизводимых по частоте случайных прыжков спектров наблюдаемых ОМ (рис. 6). Повидимому, именно эти эффекты не позволили экспериментаторам зарегистрировать спектры ОМ в указанных жидкостях. Можно предположить, что причины неудачных попыток регистрации спектров ОМ и в других низкомолекулярных жидкостях, связаны с теми же эффектами.

Проведённый в работах [34, 39] анализ влияния степени дейтерирования молекул толуола (изотопического эффекта) на распределение ширин спектральных линий ОМ и энергетический спектр НЧМ показал, что динамика этой матрицы при $T = 2$ К определяется возбуждениями туннельного типа, тогда как при $T > 7$ К наблюдаемая динамика определяется возбуждениями колебательного типа.

Подводя итоги, следует заключить, что спектроскопия одиночных молекул представляет собой мощный инструмент для исследования динамики неупорядоченных твердотельных сред на локальном уровне. Разработанная методика быстрой многоканальной регистрации спектров одиночных молекул и созданная аппаратура, позволяющая реализовать оригинальные методы автоматической компьютерной обработки флуоресцентных изображений одиночных молекул, а также предложенные методики статистического анализа индивидуальных параметров большого числа измеренных спектров одиночных молекул открывают качественно новые возможности для исследования основных закономерностей и микроскопической природы динамических процессов в твёрдых телах.

Авторы выражают благодарность L. Kador и M. Bauer, в сотрудничестве с которым проводилась часть исследований, рассмотренных в данном докладе. Работа осуществлялась при поддержке РФФИ (07-02-00206, 08-02-00147), Deutsche Forschungsgemeinschaft, Sonderforschungsbereich. А.В.Н. также благодарит за поддержку Министерство образования и науки РФ и

CRDF (проект BRNE), а также за поддержку грантом Президента РФ (МК-239.2007.2).

Список литературы

1. Балыкин В И и др. *Письма в ЖЭТФ* **26** 492 (1977) [Balykin V I et al. *JETP Lett.* **26** 357 (1977)]
2. Персонов Р И, Альшиц Е И, Быковская Л А *Письма в ЖЭТФ* **15** 609 (1972) [Personov R I, Al'shchits E I, Bykovskaya L A *JETP Lett.* **15** 431 (1972)]; Гороховский А А, Каарли Р К, Ребане Л А *Письма в ЖЭТФ* **20** 474 (1974) [Gorokhovskii A A, Kaarli R K, Rebane L A *JETP Lett.* **20** 216 (1974)]; Kharlamov B M, Personov R I, Bykovskaya L A *Opt. Commun.* **12** 191 (1974)
3. Moerner W E, Kador L *Phys. Rev. Lett.* **62** 2535 (1989)
4. Orrit M, Bernard J *Phys. Rev. Lett.* **65** 2716 (1990)
5. Kulzer F, Orrit M *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55** 585 (2004)
6. Anderson P W, Halperin B I, Varma C M *Philos. Mag.* **25** 1 (1972)
7. Philips W A *J. Low Temp. Phys.* **7** 351 (1972)
8. Elliott S R *Europhys. Lett.* **19** 201 (1992)
9. Laird B B, Schober H R *Phys. Rev. Lett.* **66** 636 (1991)
10. Schirmacher W, Diezemann G, Ganter C *Phys. Rev. Lett.* **81** 136 (1998)
11. Taraskin S N et al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 1255 (2001)
12. Gurevich V L et al. *Письма в ЖЭТФ* **76** 650 (2002) [*JETP Lett.* **76** 553 (2002)]
13. Карпов В Г, Клиггер М И, Игнатьев Ф Н *ЖЭТФ* **84** 760 (1983) [Karpov V G, Klinger M I, Ignat'ev F N *Sov. Phys. JETP* **57** 439 (1983)]
14. Паршин Д А *ФТТ* **36** 1809 (1994) [Parshin D A *Phys. Solid State* **36** 1811 (1994)]
15. Klauder J R, Anderson P W *Phys. Rev.* **125** 912 (1962); Reinecke T L *Solid. State Commun.* **32** 1103 (1979)
16. Осадко И С *Селективная спектроскопия одиночных молекул* (М.: Физматлит, 2000) [Osadko I S *Selective Spectroscopy of Single Molecules* (Berlin: Springer, 2003)]
17. Kettner R et al. *J. Phys. Chem.* **98** 6671 (1994)
18. Tamarat Ph et al. *J. Phys. Chem. A* **104** 1 (2000)
19. Ambrose W P, Moerner W E *Nature* **349** 225 (1991)
20. Naumov A V et al. *Phys. Rev. B* **63** 212302 (2001)
21. Naumov A V, Vainer Yu G, Bauer M, Kador L *J. Chem. Phys.* **116** 8132 (2002)
22. Вайнер Ю Г, Наумов А В, Bauer M, Kador L *Опт. и спектроск.* **94** 936 (2003) [Vainer Yu G, Naumov A V, Bauer M, Kador L *Opt. Spectrosc.* **94** 873 (2003)]
23. Bauer M, Kador L, Naumov A V, Vainer Yu G *J. Chem. Phys.* **119** 3836 (2003)
24. Naumov A V, Vainer Yu G, Bauer M, Kador L *Phys. Status Solidi B* **241** 3487 (2004)
25. Vainer Yu G, Naumov A V, Bauer M, Kador L *J. Chem. Phys.* **122** 244705 (2005)
26. Наумов А В, Вайнер Ю Г *Изв. РАН. Сер. физ.* **70** 470 (2006) [Naumov A V, Vainer Yu G *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **70** 532 (2006)]
27. Bauer M, Kador L *J. Chem. Phys.* **118** 9069 (2003)
28. Barkai E et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 075502 (2003)
29. Barkai E et al. *J. Lumin.* **107** 21 (2004)
30. Вайнер Ю Г и др. *Опт. и спектроск.* **98** 806 (2005) [Vainer Yu G et al. *Opt. Spectrosc.* **98** 747 (2005)]
31. Вайнер Ю Г, Наумов А В *Опт. и спектроск.* **98** 814 (2005) [Vainer Yu G, Naumov A V *Opt. Spectrosc.* **98** 747 (2005)]
32. Geva E, Skinner J L *J. Phys. Chem. B* **101** 8920 (1997)
33. Barkai E, Silbey R, Zumofen G *Phys. Rev. Lett.* **84** 5339 (2000)
34. Vainer Yu G, Naumov A V, Bauer M, Kador L *J. Lumin.* **127** 213 (2007)
35. Bach H et al. *Opt. Mater.* **9** 376 (1999); Donley E A et al. *J. Phys. Chem. A* **103** 2282 (1999)
36. Vainer Yu G, Naumov A V, Bauer M, Kador L *Phys. Rev. Lett.* **97** 185501 (2006)
37. Наумов А В, Вайнер Ю Г *Изв. РАН. Сер. физ.* **72** 748 (2008) [Naumov A V, Vainer Yu G *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **72** 708 (2008)]
38. Vainer Yu G, Naumov A V, Kador L *Phys. Rev. B* **77** 224202 (2008)
39. Naumov A V, Vainer Yu G, Kador L *Phys. Rev. Lett.* **98** 145501 (2007)

PACS numbers: 07.07. – a, 87.64. – t, 87.85.fk
DOI: 10.3367/UFNr.0179.200903o.0329

Оптические биосенсоры генотоксикантов на основе наноконструкций ДНК и портативных дихрометров

О.Н. Компанец, Ю.М. Евдокимов

1. Введение

В докладе даётся краткий обзор результатов, полученных за последние пять лет в области разработки и практического использования биосенсорных методов и устройств экспрессного определения в жидкости генотоксикантов. Особое внимание уделено нанобиотехнологическому подходу, развиваемому в Институте молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта (ИМБ) РАН при инструментальной поддержке Института спектроскопии РАН (ИСАН), предлагающему использование в качестве интегральных биодатчиков иммобилизованных в оптически прозрачных, изотропных гидрогелях наноконструкций из двухцепочечных молекул ДНК, обладающих свойством аномальной оптической активности, и портативных дихрометров в качестве регистраторов и преобразователей оптического сигнала кругового дихроизма.

Возрастающее с каждым годом антропогенное загрязнение окружающей среды диктует необходимость разработки методов и приборов медицинской и экологической диагностики, а также методов контроля качества продуктов питания и лекарственных препаратов для высоко-чувствительного и экспрессного определения наличия в них опасных для здоровья и жизни человека токсикантов, "мишенью" которых является генетический материал клетки. К таким токсикантам относятся антибиотики и другие лекарственные препараты, тяжёлые металлы, пестициды, диоксины, белки и другие биологически активные соединения (БАС), в том или ином количестве присутствующие в физиологических жидкостях (кровь, плазма крови, моча, вода и т.п.).

Для определения практически любых биологически активных и токсичных соединений могут использоваться такие традиционные аналитические технологии, как химический анализ, а также методы с применением биохимических анализаторов, жидкостных и газовых хроматографов, масс-спектрометров и другой аналитической аппаратуры. Альтернативой традиционным методам являются так называемые биосенсорные методы анализа, использующие специфические по отношению к определяемым соединениям чувствительные элементы (биодатчики) в комбинации с различного рода преобразователями. Биосенсорные технологии не обязательно лучше, чем небiosенсорные методы, но тесная комбинация продуцирования сигнала и его детекции, возможность миниатюризации оборудования открывают новые области измерений. В медицине это может быть мониторинг непосредственно около больного, в фармакологии и пищевой промышленности — быстрый (онлайн) контроль качества фармацевтических препаратов и продуктов питания, в биотехнологической промышленности — контроль и оптимизация технологических процессов, в

экологическом мониторинге — обнаружение токсичных веществ немедленно, без доставки проб в лабораторию.

Перспективным направлением решения этих важных для охраны жизни и здоровья человека задач является развиваемый последние годы нанобиотехнологический подход, предлагающий использование "структурированных" биоматериалов, устройств и систем с такими свойствами, которые связаны с геометрическими размерами или специфическими физико-химическими особенностями наноструктур, в том числе молекулярных конструкций ДНК [1]. Наноконструирование на основе двухцепочечных (дц) молекул ДНК — это целенаправленное создание пространственных конструкций (наноструктур, наноконструкций (НаК), нанобиоматериалов), "строительными блоками" которых являются дц-молекулы ДНК или их комплексы [2]. Важнейшая задача такого наноконструирования — создание трёхмерных конструкций с управляемыми свойствами, содержащих встроенные молекулы разных соединений ("гостей"), которые могут быть "мишенями" для БАС, т.е. создание на основе НаК биодатчиков для определения БАС, узнающих молекулы "гостей" [3–5].

В литературе описано несколько подходов к созданию биодатчиков на основе НаК из нуклеиновых кислот. Эти подходы можно условно разделить на две группы. Следуя одной стратегии — стратегии последовательного конструирования [6], наноструктуры формируют последовательно, используя в качестве строительных блоков единичные дц-молекулы ДНК, что сопряжено с большими экономическими затратами, обусловленными необходимостью получения фрагментов ДНК с заданными последовательностями азотистых оснований и целого арсенала ферментов для расщепления и "сшивания" фрагментов ДНК, выделения специфических структур из реакционной смеси и использования современных методов контроля (таких как атомно-силовая микроскопия) на всех стадиях наноконструирования. По этой причине вопрос о практическом применении НаК на основе единичных молекул дц-ДНК остается в значительной степени открытым.

Другая, принципиально иная, стратегия наноконструирования, разработанная в ИМБ РАН [7], основана на использовании не единичных дц-молекул ДНК (или комплексов дц-ДНК), а структур, самопроизвольно возникающих при фазовом исключении (конденсации) этих молекул из водно-солевых растворов полимеров. В результате фазового исключения жёсткие дц-молекулы ДНК с низкой молекулярной массой ($< 10^6$ Да) упорядочиваются и образуют частицы размером $\sim 0,5$ мкм, для которых характерна жидкокристаллическая упаковка соседних молекул ДНК в слой с примерно параллельной ориентацией молекул в каждом из них и изменением (закруткой) этой ориентации по отношению к другим слоям [8].

Переход в упорядоченное холестерическое жидкокристаллическое состояние сопровождается появлением аномальной полосы в спектре кругового дихроизма (КД), расположенной в области поглощения азотистых оснований ДНК ($\lambda \sim 270$ нм). Жидкокристаллическое состояние не нарушает реакционной способности молекул, т.е. способности к молекулярному "узнаванию" и специфической адресовке химических веществ и БАС. Например, взаимодействие окрашенных противоопухолевых антибиотиков с молекулами ДНК, образующими

частицы холестерической жидкокristаллической дисперсии (ХЖКД) ДНК, сопровождается появлением в спектре КД дополнительной аномальной полосы в области поглощения этих соединений. Аномальный сигнал КД позволяет следить за малейшими изменениями свойств дц-молекул ДНК, т.е. частицы ХЖКД ДНК действуют как миниатюрные оптические биодатчики, меняющие свои характеристики в ответ на действие БАС из исследуемой жидкости. Спектральные особенности этого сигнала (знак, величина и положение максимума), регистрируемого портативным спектрометром КД (дихрометром), используются в качестве аналитического критерия, позволяющего не только определять наличие и концентрацию БАС в анализируемой пробе, но и устанавливать способ его взаимодействия с дц-молекулами ДНК. Исследуемую жидкую пробу ("пробирочной" формы) получают, производя смешивание раствора анализируемой биологической жидкости в полимере с раствором дц-ДНК в полимере, т.е. с ХЖКД дц-ДНК (биодатчиком).

2. Биосенсорная аналитическая система

Практическая задача по определению БАС с использованием биодатчиков на основе ХЖКД ДНК была решена совместно с Институтом спектроскопии РАН (ИСАН), разработавшим модель портативного полифункционального дихрометра СКД-2 и изготовившим первые образцы анализаторов для рабочего диапазона 250–750 нм [9]. В 2004 г. Экспериментальный завод научного приборостроения (ЭЗНП) РАН (г. Черноголовка, Московская обл.) по документации ИСАН изготовил малую партию из 10 дихрометров СКД-2 (№ 26900-04 в Государственном реестре средств измерений). Несмотря на то, что габариты дихрометра были в три раза меньше габаритов коммерческих дихрометров известных фирм, а вес меньше в 5–7 раз, детектирующая способность портативного дихрометра ($\sim 10^{-6} \Delta A/A$, где A — поглощение в образце) оказалась лучше в 2–3 раза. Биосенсорная аналитическая система на основе ДНК-биодатчиков и дихрометра СКД-2 не имеет аналогов по принципу действия, отличается высокой чувствительностью ($10^{-7} - 10^{-14}$ М л $^{-1}$), низкими эксплуатационными затратами (1,5 доллара в час), малой себестоимостью пробоопределения (0,5 доллара), возможностью проведения прямого экспресс-анализа содержащих БАС жидкостей и по всем этим характеристикам значительно превосходит зарубежные аналитические системы аналогичного назначения. Новизна разработки подтверждена патентами РФ, США, ЕС, Германии, Японии, золотыми медалями международной инновационной выставки "Eureka-Brussels-2001" и Президиума РАН (2002 г.), Гран-при и дипломом Второго конкурса российских инноваций (2003 г.).

В 2005–2007 гг. дихрометр СКД-2 был модернизирован с целью расширения рабочего диапазона длин волн до 200 нм и повышения надежности работы в целом. В усовершенствованной версии СКД-2М (рис. 1) реализован температурный режим осветителя практически без образования озона и с увеличением выхода ультрафиолетового (УФ) излучения вблизи $\lambda = 200$ нм в два раза; обеспечена более высокая устойчивость к внешним воздействиям модулятора круговой поляризации; снижена величина остаточного сигнала КД, обусловленного

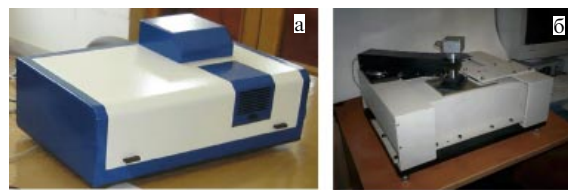


Рис. 1. Полифункциональные портативные дихрометры СКД-2М (а) и СКД-3 (б).

напряжениями в окнах кюветы; повышена точность установки температуры пробы; уменьшены габариты прибора; в электронных узлах и функциональных модулях использована современная элементная база; предусмотрена возможность подключения как внешнего, так и встроенного компьютера через интерфейс USB.

В тот же период в ИМБ РАН с помощью разработанной биоаналитической системы была продемонстрирована возможность детекции в физиологических жидкостях большого (> 50) числа соединений, входящих в состав противоопухолевых соединений, ряда полиаминокислот, полипептидов и протеинов, клеточных метаболитов, фосфор-органических соединений, а также аскорбиновой кислоты и ряда генотоксикантов растительного происхождения.

3. Биодатчики на основе наноконструкций ДНК

Значительное расстояние между молекулами ДНК (от 2,5 до 5,0 нм), "жидкостной" характер упаковки этих молекул и их высокая концентрация (~ 400 мг мл $^{-1}$) в квазинематических слоях частиц их ХЖКД обеспечивают условия для быстрой диффузии молекул многих соединений как между молекулами ДНК в одном слое, так и между молекулами ДНК в соседних слоях таких частиц. В силу сохранения реакционной способности молекул ДНК в структуре частиц ХЖКД генотоксиканты из физиологической жидкости, легко проникая внутрь таких частиц, могут модифицировать вторичную структуру дц-ДНК или интеркалировать между парами оснований дц-ДНК без нарушения характера упорядочения молекул. Кроме того, новые химические группы на поверхности молекул ДНК открывают возможность для образования "мостиков" между соседними молекулами ДНК.

Для образования мостиков необходимо, чтобы на поверхности молекул ДНК существовали места их "начала" и "окончания" (такими местами могут быть как ион металла, связанный с азотистым основанием, так и молекула дополнительно вводимого в систему лиганда). Учитывая стерическое расположение реакционноспособных групп (в частности, атомов азота N-7 пуринов) в пространственной структуре молекул ДНК, соединение двух соседних молекул ДНК возможно только в том случае, когда пространственная ориентация этих молекул согласована, т.е. обеспечена своеобразная "фазировка" положения соседних молекул ДНК. Это означает, что образование наномостиков — деликатный процесс, который реализуется при соблюдении целого ряда условий. Поставленная задача решена созданием наномостиков [7] из чередующихся молекул антрациклинового антибиотика и ионов меди, которые соединяют

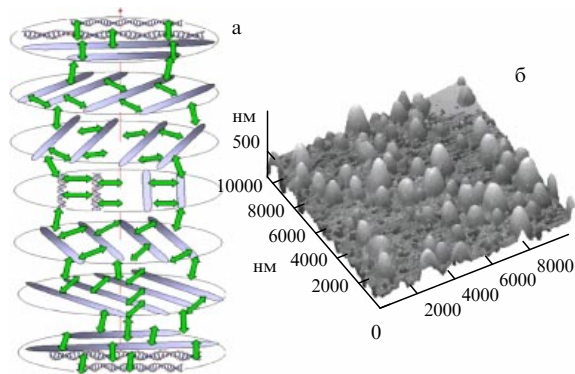


Рис. 2. (а) Гипотетическая схема трёхмерной жёсткой наноконструкции на основе дц-молекул ДНК, фиксированных в пространственной структуре частицы ХЖКД и "сшитых" наномостиками. Молекулы ДНК в соседних слоях изображены в виде палочек, каждый последующий слой повернут на определённый угол по отношению к предыдущему слою, стрелками показаны наномостики. (б) Трёхмерное изображение НАК, иммобилизованных на поверхности ядерного мембранного фильтра.

соседние молекулы ДНК в каждом из квазинематических слоёв и молекулы ДНК соседних слоёв частиц ХЖКД. Это привело к возникновению жёсткой трёхмерной пространственной структуры таких частиц (рис. 2а), получивших название "наноконструкций" (НАК), и к драматическим изменениям их свойств.

Основным фактором стабилизации НАК является уже не осмотическое давление водно-полимерного раствора, как для исходных частиц ХЖКД, а число и "прочность" наномостиков. Жидкокристаллический характер упаковки соседних молекул ДНК в НАК и диффузионная подвижность молекул ДНК исчезают, и частица приобретает свойства твёрдого материала (рис. 2б). В составе НАК сохраняется не только высокая локальная концентрация молекул ДНК, но и появляется высокая концентрация противоопухолевого антибиотика — дауномицина (ДАУ).

Для НАК ДНК характерна не только аномальная оптическая активность, проявляющаяся в виде интенсивной полосы в спектре КД в области поглощения ДНК (~ 270 нм), но и дополнительная аномальная оптическая активность в области поглощения хромофоров антибиотика (~ 520 нм). Аномальная оптическая активность позволяет теперь контролировать как изменение вторичной структуры исходных молекул ДНК, так и появление в структуре НАК молекул, образующих наномостики, а также целостность самих наномостиков. Уменьшение активности (вплоть до её полного исчезновения), сопровождающее разрушение наномостиков под действием генотоксикантов (БАС), в определённых условиях может быть прямо связано с концентрацией агента, разрушающего наномостик, что даёт возможность использовать НАК ДНК в качестве оптического биодатчика для детекции в пробах биологического происхождения наличия и уровня БАС, "мишенью" которых являются наномостики, представляющие собой, по существу, наносенсоры. Оптический сигнал, генерируемый такими биодатчиками, легко регистрируется с помощью портативного дихрометра.

На примере определения модельных соединений, в частности аскорбиновой кислоты [10] и БСА [11], соот-

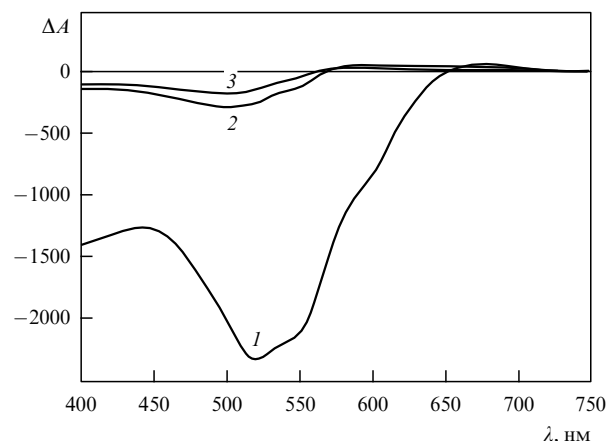


Рис. 3. Спектры КД наноконструкций ДНК до обработки гипотарином (ГП), $c_{\text{ГП}} = 0$ (кривая 1), и после обработки гипотарином, $c_{\text{ГП}} = 3,953$ мкг мл $^{-1}$ (кривая 2), при $c_{\text{ДНК}} \sim 5,6$ мкг мл $^{-1}$. Кривая 3 — спектр КД ХЖКД комплекса (ДНК–ДАУ), $\Delta A = (A_L - A_R) \times 10^{-6}$ оптических единиц. A_L и A_R — поглощение в образце света соответственно с левой и правой круговой поляризацией.

ветственно меняющих валентное состояние ионов Cu^{2+} или "экстрагирующих" их из состава наномостика, были достигнуты пределы обнаружения аналитов на уровне $\sim 10^{-7} - 10^{-8}$ М, сопоставимые с пределами их определения с помощью классических химических (биохимических) методов.

Данный тип биодатчиков был использован также для выявления и отбора фармацевтических субстанций растительного происхождения, обладающих выраженными комплексообразующими свойствами по отношению к ионам Cu^{2+} . При обработке биодатчика гипотарином (противовирусный и противомикробный препарат Всероссийского научно-исследовательского института лекарственных и ароматических растений (ВИЛАР) РАСХН) разрушение наномостиков и соответственно уменьшение аномальной оптической активности (рис. 3) обусловлено также "экстракцией" ионов Cu^{2+} из наномостика и формированием в результате вторичного комплексообразования более устойчивого комплекса между гипотарином и ионами Cu^{2+} . Также было показано, что при фиксированном времени обработки НАК гипотарином (10 мин) между амплитудой полосы в спектре КД НАК ДНК и концентрацией фитопрепарата (в интервале до 4 мкг мл $^{-1}$) наблюдается прямо пропорциональная зависимость, используемая в качестве калибровочной прямой при определении низкой ($\sim 0,5$ мкг мл $^{-1}$) концентрации гипотарина в анализируемой пробе. Аналогичные данные получены для донелвина, хаменерина, ханерола и эвкалимина [12].

Таким образом, получение интегральных биодатчиков на основе НАК с достаточной долговременной стабильностью оптических свойств, не зависящих от осмотического давления водно-полимерного раствора, значительно увеличило число БАС, детектируемых в жидкости с помощью предложенной биосенсорной технологии.

С разработкой технологии получения наноконструкций ДНК, которые могут включать в себя большую долю молекул-гостей, создан, по сути, новый тип биоматериала, свойствами которого можно управлять. Технология ещё не имеет завершённого характера и может совершенствоваться за счёт подбора других компонен-

тов наномостиков или самих молекул ДНК, включая их комплексы с полимерами.

4. Стабилизация физико-химических свойств биодатчиков на основе наноконструкций ДНК

Существенный недостаток биодатчиков на основе НК ДНК, с точки зрения их практического применения, — это нестабильность оптических свойств, обусловленная постепенной седиментацией частиц НК ДНК при использовании их пробирочной формы. Этот недостаток, сравнительно легко устранимый (встряхиванием пробирки), допустим при проведении биохимических исследований и анализов по мере их необходимости и в небольших масштабах, но совершенно не приемлем при осуществлении массовых анализов, децентрализованных измерений, "персонифицированной" медицины, технологического онлайн-контроля. Для устранения этого недостатка потребовался новый подход к созданию стабилизированных форм биодатчиков на основе НК ДНК и соответственно конструкции дихрометра.

Задача стабилизации физико-химических свойств биодатчиков решена путём создания гидрогеля, содержащего частицы НК. Наряду с устранением седиментации частиц НК ДНК, гидрогель позволяет сохранить аномальные оптические свойства биодатчика даже при своём набухании. В этом случае биодатчик представляет собой синтетический полимерный матрикс (СПМ), содержащий разнесённые в пространстве единичные частицы НК ДНК (рис. 4), и по принципу функционирования аналогичен индикаторам плёночного типа [13].

По разработанной в ИМБ РАН технологии созданы эластичные полимерные гидрогели с низкой токсичностью и биodeградируемостью, оптически изотропные, с высокой прозрачностью в интервале длин волн 230–750 нм, химически и биологически инертные по отношению к дц-молекулам ДНК, а также другим БАС. Параметры трёхмерной организации гидрогеля и его физико-механические характеристики обеспечивают фиксацию частиц НК ДНК без нарушения их пространственного строения и реакционной способности "строительных" блоков этих структур, а также условия для диффузии БАС в реальном масштабе времени (от 30 мин до 3 ч, в зависимости от молекулярной массы аналита). Содержащие частицы НК ДНК гелевые

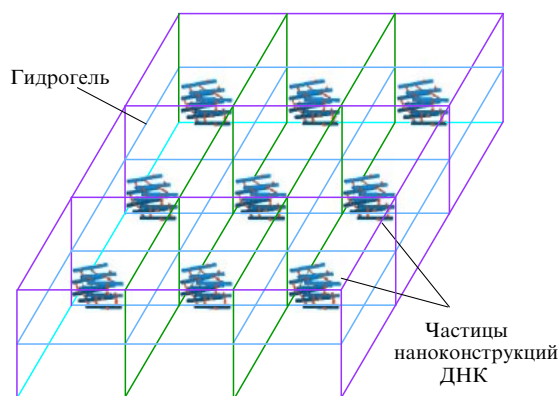


Рис. 4. Схематическое изображение гидрогеля, содержащего разнесённые в пространстве частицы наноконструкций ДНК.

биодатчики сохраняют аномальную оптическую активность в течение длительного времени (более года).

Иммобилизация частиц НК ДНК в гидрогеле существенно не влияет на форму и амплитуду генерируемых ими аномальных полос, максимумы которых расположены соответственно в ультрафиолетовой (~ 270 нм) и видимой (~ 520 нм) областях спектра КД. При концентрации ДНК ~ 20 мкг мл⁻¹ амплитуда полосы в видимой области спектра, генерируемая гелевым биодатчиком толщиной ~ 3 мм, составляет не менее 1200×10^{-6} оптических единиц.

В эксперименте в качестве примера аналита, способного диффундировать в гидрогель и разрушать содержащиеся в нём частицы НК ДНК, был использован гомоцистеин (ГЦ). Гомоцистеин образуется в организме человека в процессе метаболизма метионина и при нарушении процесса обратного превращения в метионин начинает поступать в кровяное русло, что приводит к возникновению гипергомоцистеинемии [14] и сопутствующих ей болезней (тромбовазкулярной болезни, атеросклероза, патологий беременности и др.). Определение ГЦ в плазме крови с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии — многочасовой дорогой процесс, требующий применения дорогостоящего оборудования и привлечения высококвалифицированного персонала. Это означает, что разработка недорогой, высокоточной и простой в исполнении методики определения ГЦ является актуальной задачей современной биомедицины.

На рисунке 5 приведены зарегистрированные через разные промежутки времени спектры КД гидрогеля, помещённого в раствор, содержащий ГЦ, который, диффундируя в гидрогель, вызывает уменьшение аномальной полосы КД вплоть до её полного исчезновения. Это означает, что, проникнув в гидрогель, ГЦ "экстрагирует" ионы Cu^{2+} из наномостиков и вызывает разрушение НК ДНК. Полученный результат ясно показывает, что иммобилизованные в гидрогеле НК ДНК легко "отзываются" на присутствие ГЦ в растворе.

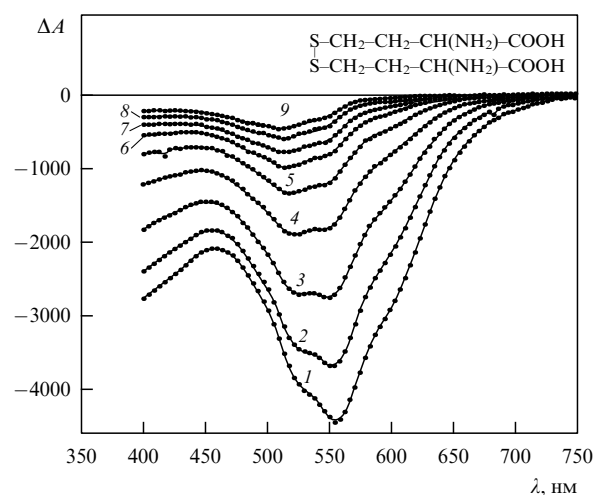


Рис. 5. Спектры (1–9) КД НК ДНК в составе гидрогеля, помещённого в содержащий гомоцистеин водно-солевой раствор полиэтиленгликоля (ПЭГ), зарегистрированные соответственно через промежутки времени: 0, 15, 25, 35, 45, 55, 65, 85 и 115 мин. $c_{\text{ДНК}} = 19,92$ мкг мл⁻¹; $c_{\text{ПЭГ}} = 120$ мг мл⁻¹; $c_{\text{ГЦ}} = 39,22$ мкг мл⁻¹.

Полученный нанобиоматериал, содержащий частицы NaK ДНК, был использован также в качестве биодатчиков для контроля качества фитопрепаратов (*alpisarinum*, *hiporhamin*, *chamaenerin*, *chanaerol*) в Центре биомедицинских технологий ВИЛАР.

Гелевый характер ДНК биодатчиков и такие их особенности, как диффузионная проницаемость для аналитов, рассеяние света в биоматериале, малая длина взаимодействия света с образцом, потребовали разработки нового полифункционального дихрометра СКД-3 (рис. 16) со схемой вертикального формирования оптического луча и освещения гелевого образца на небольшой площадке ($0,6 \times 0,6$ мм). Гелевые образцы биодатчиков могут размещаться в ячейках УФ-микроплаты (планшета), где они взаимодействуют с анализируемой жидкой пробой. С целью расширения диапазона работы прибора в ультрафиолетовую область спектра (до 190 нм) в дихрометре предусмотрена герметизация оптического блока и наполнение его газообразным азотом для исключения потерь УФ-излучения из-за поглощения озоном [15].

5. Оптические биосенсоры на основе наноконструкций ДНК и одноволнового дихрометра

Как было показано в разделе 4, биодатчики на основе иммобилизованных в гидрогеле, разнесенных в пространстве NaK ДНК сохраняют присущую им аномальную оптическую активность в полосе поглощения ДНК (~ 270 нм), а также проявляют новую оптическую активность в полосе поглощения (~ 520 нм) компонентов наномостиков NaK ДНК.

Поскольку величина аномальной оптической активности биодатчиков на основе NaK ДНК в полосе $\lambda \sim 520$ нм остается неизменной в течение длительного времени и может уменьшаться (вплоть до полного исчезновения) под действием БАС, "мишенью" которых являются структурные элементы наномостиков, это обстоятельство определило направление разработки новых, ещё более компактных и дешёвых биосенсорных устройств. Такое устройство, в отличие от широкодиапазонных систем типа СКД-2М и СКД-3, не нуждается в габаритном широкополосном (в том числе ультрафиолетовом) ламповом источнике излучения с высоковольтным источником питания и монохроматоре с устройством перестройки длины волны, которые заменяются миниатюрным диодным излучателем, работающим только в одной указанной выше полосе в видимом диапазоне спектра. Одновременно такое устройство может быть использовано и для измерения скорости диффузии различных жидкостей в гелевом или плёночном нанобиоматериале.

На рубеже 2007–2008 гг. простейший макет новой биосенсорной системы с использованием гелевых ДНК-биодатчиков, диодного источника излучения и некоторых узлов дихрометра СКД-2 был успешно опробован в ИСАН [16]. Сейчас ведётся разработка базовой модели компактного специализированного одноволнового дихрометра и аналитической системы на его основе. Такая система может найти широкое применение в медицинских учреждениях, в которых проводится прямое определение в жидкости конкретных БАС или других значимых химических соединений.

6. Конкурентная позиция оптических биосенсоров

Предполагается, что биодатчики на основе NaK ДНК и дихрометры нового типа с методиками их применения должны составить базис разрабатываемой биосенсорной технологии и биосенсорных устройств для прямого определения в жидкости БАС, опасных для здоровья и жизни человека или несущих лечебную функцию, с высокой чувствительностью, экспрессностью и низкой себестоимостью анализа. Области применения портативных биосенсорных аналитических комплексов (оптических биосенсоров) — медицинская клиническая диагностика, биохимический анализ, фармакология, биотехнологическая и пищевая промышленность, экологический контроль, научные исследования.

Возможность коммерциализации биодатчиков нового типа и устройств с их использованием подкрепляется наличием как приоритета российских учёных в данной области, так и прав интеллектуальной собственности в отношении созданных нанобиоматериалов, технологий и устройств. Как показывает анализ рынка биосенсорных систем, разработки учёными РАН биосенсорных аналитических устройств с использованием ДНК-биодатчиков по основным конкурентным показателям (стоимость оборудования, цена теста и степень универсальности оборудования в смысле его применимости) находятся в весьма выгодной позиции на мировом рынке биотестов. Полнофункциональных аналогов этих разработок нет и, судя по публикациям, в ближайшие несколько лет не предвидится. При стоимости конкурирующего оборудования от 70–250 долларов США (устройства индивидуального применения фирм "Bayer", "LifeScan", "Roche/Boehringer", "Medisense") до 130 тыс. долларов (биосенсоры фирмы "Affymetrix"), цене одного измерения на нём до ≈ 250 долларов и степени универсальности оборудования, предлагаемого на рынке, оптические биосенсоры занимают позицию, вполне доступную пользователям по стоимости (25 тыс. долларов) и чрезвычайно выгодную по цене одного измерения (0,5 доллара) и пригодную для определения большинства БАС. Заметим, что на аналитическом комплексе отечественной разработки обычный клинический лаборант сможет научиться работать за 3–5 дней, тогда как для работы на зарубежных полифункциональных аналогах требуется более длительное обучение. Приведённые оценки ещё в большей степени справедливы для последних разработок, главными достоинствами которых являются долговременная стабильность гелевых (плёночных) ДНК-биодатчиков, низкая цена и компактность одноволнового дихрометра и возможность проведения прямых экспресс-анализов жидкостей.

Перечисленные особенности оптических биосенсоров делают их потенциально привлекательными для многих групп потребителей, но в первую очередь они нужны там, где измерения традиционными способами либо не производятся (новые задачи), либо оказываются чрезмерно дорогими и/или длительными (область массовых биохимических анализов, децентрализованных измерений, "персонифицированной" медицины, в том числе в новых областях, технологического онлайн-контроля и т.п.).

Разработанные биосенсорные аналитические системы уже используются в десяти учреждениях биомеди-

цинского профиля для проведения научных и прикладных исследований, в том числе в ИМБ РАН, для разработки новых типов нанобиодатчиков на основе дц-молекул ДНК и аналитических методик с их использованием, для определения противоопухолевых препаратов в тканях пациентов (в коллаборации с Московским научно-исследовательским онкологическим Институтом им. П.А. Герцена), для контроля качества нового типа носителей гадолиния для нейтрон-захватывающей терапии злокачественных опухолей (совместно с Институтом ядерных исследований РАН), для обнаружения фитогенотоксикантов и контроля качества фитопрепаратов (в Центре биомедицинских технологий ВИЛАР РАМН), а также в Институте лазерных и информационных технологий РАН, Институте химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Институте теоретической и экспериментальной биофизики РАН.

Представленные результаты получены при финансовой поддержке Президиума РАН (в рамках программы фундаментальных исследований "Фундаментальные науки — медицине") и Федерального агентства по науке и инновациям (государственные контракты № 02.512.11.2006 и № 02.512.11.2217).

Список литературы

1. Евдокимов Ю М, Сычев В В *Усп. химии* **77** 194 (2008) [Yevdokimov Yu M, Sytchev V V *Russ. Chem. Rev.* **77** 193 (2008)]
2. Yevdokimov Yu M et al. *Int. J. Biol. Macromol.* **36** 103 (2005)
3. Star A et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103** 921 (2006)
4. Hahn J, Lieber C M *Nano Lett.* **4** 51 (2004)
5. Tang X et al. *Nano Lett.* **6** 1632 (2006)
6. Seeman N C *Sci. Am.* **290** (6) 64 (2004)
7. Евдокимов Ю М и др. *Жидкокристаллические дисперсии и наноконструкции ДНК* (Под ред. Ю М Евдокимова) (М.: Радиотехника, 2008)
8. Goldar A, Thomson H, Seddon J M *J. Phys. Condens. Matter.* **20** 035102 (2008)
9. Компанец О Н *УФН* **174** 686 (2004) [Kompanets O N *Phys. Usp.* **47** 630 (2004)]
10. Евдокимов Ю М и др. *Мол. биология* **37** 340 (2003) [Yevdokimov Yu M et al. *Mol. Biol.* **37** 293 (2003)]
11. Евдокимов Ю М и др. *Сенсорн. системы* **13** 82 (1999) [*Sensory Syst.* **13** 81 (1999)]
12. Скуридин С Г и др. *Технол. живых систем* (3) 3 (2006)
13. Turner A P F, Karube I, Wilson G S (Eds) *Biosensors: Fundamentals and Applications* (Oxford: Oxford Univ. Press, 1987) [*Биосенсоры: основы и приложения* (Под ред. Э Тёрнера, И Карубе, Дж Уилсона) (М.: Мир, 1992)]
14. Fonseca V, Guba S C, Fink L M *Endocrine Rev.* **20** 738 (1999)
15. Гусев В М и др. *Альманах клинической медицины* **XVII** (2) 308 (2008)
16. Гусев В М и др. *Альманах клинической медицины* **XVII** (2) 311 (2008)