



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ВЕДОМОСТИ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Физико-математические
науки

ТОМ 14, №4
2021

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ВЕДОМОСТИ САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ ЖУРНАЛА

Боровков А. И., проректор по перспективным проектам;
Глухих В. А., академик РАН;
Жуков А. Е., чл.-кор. РАН;
Индейцев Д. А., чл.-кор. РАН;
Рудской А. И., академик РАН;
Сулис Р. А., академик РАН.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА

Иванов В. К., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия, – главный редактор;
Фотиади А. Э., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия, – зам. главного редактора;
Антонов В. И., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Безпрозванный И. Б., д-р биол. наук, профессор, Юго-Западный медицинский центр
Техасского университета, Даллас, США;
Блинов А. В., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Донецкий Д. В., д-р физ.-мат. наук, профессор, университет штата Нью-Йорк в Стоуни-Брук, США;
Дубов В. В., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Каприлова В. М., канд. физ.-мат. наук, доцент, СПбПУ, СПб., Россия;
Карасёв П. А., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Лобода О. С., канд. физ.-мат. наук, доцент, СПбПУ, СПб., Россия;
Малерб Й. Б., Dr.Sc. (physics), профессор, университет Претории, ЮАР;
Остряков В. М., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Привалов В. Е., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Смирнов Е. М., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Соловьёв А. В., д-р физ.-мат. наук, профессор, Научно-исследовательский центр мезобионаносистем (MBN),
Франкфурт-на-Майне, Германия;
Таганцев А. К., д-р физ.-мат. наук, профессор, Швейцарский федеральный институт технологий,
Лозанна, Швейцария;
Топтыгин И. Н., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Тропп Э. А., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Фирсов Д. А., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Хейфец А. С., Ph.D. (physics), профессор, Австралийский национальный университет,
Канберра, Австралия;
Черепанов А. С., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия.

Журнал с 2002 г. входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук.

Сведения о публикациях представлены в Реферативном журнале ВИНТИ РАН, в международной справочной системе «Ulrich's Periodical Directory».

С 2008 года выпускается в составе сериального периодического издания «Научно-технические ведомости СПбГПУ».

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор). Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-52144 от 11 декабря 2012 г.

Распространяется по Каталогу стран СНГ, Объединенному каталогу «Пресса России» и по Интернет-каталогу «Пресса по подписке». Подписной индекс 71823.

Журнал индексируется в базах данных **Web of Science** (Emerging Sources Citation Index), **Scopus**, а также включен в базы данных «**Российский индекс научного цитирования**» (РИНЦ), размещенную на платформе Научной электронной библиотеки на сайте <http://www.elibrary.ru>, и «**Directory of Open Access Journals**» (DOAJ).

При перепечатке материалов ссылка на журнал обязательна.

Точка зрения редакции может не совпадать с мнением авторов статей.

Адрес редакции и издательства:

Россия, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29.

Тел. редакции (812) 294-22-85.

<http://ntv.spbstu.ru/physics>

THE MINISTRY OF SCIENCE AND HIGHER EDUCATION OF THE RUSSIAN FEDERATION



ST. PETERSBURG STATE
POLYTECHNICAL UNIVERSITY
JOURNAL

Physics
and Mathematics

**VOLUME 14, No.4,
2021**

Peter the Great St. Petersburg
Polytechnic University
2021

ST. PETERSBURG STATE POLYTECHNICAL UNIVERSITY JOURNAL. PHYSICS AND MATHEMATICS

JOURNAL EDITORIAL COUNCIL

A. I. Borovkov – vice-rector for perspective projects;
V. A. Glukhikh – full member of RAS;
D. A. Indeitsev – corresponding member of RAS;
A. I. Rudskoy – full member of RAS;
R. A. Suris – full member of RAS;
A. E. Zhukov – corresponding member of RAS.

JOURNAL EDITORIAL BOARD

V. K. Ivanov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia, – editor-in-chief;
A. E. Fotiadi – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia, – deputy editor-in-chief;
V. I. Antonov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
I. B. Bezprozvanny – Dr. Sci. (biology), prof., The University of Texas Southwestern Medical Center, Dallas, TX, USA;
A. V. Blinov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
A. S. Cherepanov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
D. V. Donetski – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., State University of New York at Stony Brook, NY, USA;
V. V. Dubov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
D. A. Firsov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
V. M. Kapralova – Candidate of phys.-math. sci., associate prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
P. A. Karasev – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
A. S. Kheifets – Ph.D., prof., Australian National University, Canberra, Australia;
O. S. Loboda – Candidate of phys.-math. sci., associate prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
J. B. Malherbe – Dr. Sci. (physics), prof., University of Pretoria, Republic of South Africa;
V. M. Ostryakov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
V. E. Privalov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
E. M. Smirnov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
A. V. Solov'yov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., MBN Research Center, Frankfurt am Main, Germany;
A. K. Tagantsev – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne, Switzerland;
I. N. Toptygin – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
E. A. Tropp – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia.

The journal is included in the List of leading peer-reviewed scientific journals and other editions to publish major findings of theses for the research degrees of Doctor of Sciences and Candidate of Sciences.

The publications are presented in the VINITI RAS Abstract Journal and Ulrich's Periodical Directory International Database.

The journal is published since 2008 as part of the periodical edition 'Nauchno-tekhnicheskie vedomosti SPb-GPU'.

The journal is registered with the Federal Service for Supervision in the Sphere of Telecom, Information Technologies and Mass Communications (ROSKOMNADZOR). Certificate ПИ № ФС77-52144 issued December 11, 2012.

The journal is distributed through the CIS countries catalogue, the «Press of Russia» joint catalogue and the «Press by subscription» Internet catalogue. The subscription index is **71823**.

The journal is in the **Web of Science** (Emerging Sources Citation Index), **Scopus**, the **Russian Science Citation Index** (RSCI) and the **Directory of Open Access Journals** (DOAJ) databases.

© Scientific Electronic Library (<http://www.elibrary.ru>).

No part of this publication may be reproduced without clear reference to the source.

The views of the authors may not represent the views of the Editorial Board.

Address: 195251 Politekhnikeskaya St. 29, St. Petersburg, Russia.

Phone: (812) 294-22-85.

<http://ntv.spbstu.ru/physics>

© Peter the Great St. Petersburg
Polytechnic University, 2021

Содержание

Физика конденсированного состояния

Руль Н. И., Головин П. А., Баграев Н. Т., Клячкин Л. Е., Маляренко А. М. Оптико-электрические фазовые характеристики кремниевых наносандвичей с отрицательной корреляционной энергией..... 9

Гасумянц В. Э. Сравнительное исследование и анализ коэффициентов термоэдс и Нернста – Эттингсгаузена в системах $Y_{0,85}Ca_{0,15}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$ и $Y_{0,85-x}Ca_{0,15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ 21

Математическое моделирование физических процессов

Садин Д. В. Численное и аналитическое исследование разлета газозвеси в закрытой ударной трубе..... 40

Калюжнюк А. В., Антонов В. И. Моделирование нестационарной фильтрации в коллекторах с естественными фрактальными трещинами..... 50

Коваленко А. Н., Коптюхов А. О., Мещеряков Д. К., Щуклинов А. П. Расширенное трехстадийное 3D-моделирование термокинетических процессов в тигельных ловушках расплава кориума при авариях реакторов на АЭС..... 69

Приборы и техника физического эксперимента

Феклистов Е. Г. Разработка портативного источника холодной плазмы для биомедицинских приложений..... 84

Физическая оптика

Щербак С. А., Решетов И. В., Журихина В. В., Липовский А. А. Генерация второй оптической гармоники поверхностью поляризованных стекол: моделирование и измерение полос Мейкера..... 95

Физическое материаловедение

Удовенко С. А., Набережнов А. А., Борисов С. А., Сысоева А. А., Томкович М. В., Исламов А. Х., Куклин А. И. Структурные характеристики нанопористого стекла с интерфейсом, модифицированным углеродом..... 114

Кастро Р. А., Лапатин Н. А., Карулина Е. А., Резцов Т. В. Поляризационные свойства перфторсульфоновых мембран, модифицированных тербием (статья на английском языке)..... 126

Физика молекул

Баранов М. А., Цыбин О. Ю., Величко Е. Н. Компьютерный анализ релаксации свободной энергии молекул глицина, триптофана и альбумина в ионизованном водном растворе..... 135

Радиофизика

Фараджеева М. П., Приходько А. В., Коньков О. И. Антенные решетки на основе линеек Голомба из медных и сверхпроводящих элементов..... 147

Ушаков Н. А., Сёмина Е. А., Маркварт А. А., Лиокумович Л. Б. *Влияние частотных характеристик артериальной сети человека на оценку задержки пульсовой волны.....* 158

Маркварт А. А., Лиокумович Л. Б., Ушаков Н. А. *Соотношение Рао – Крамера для оценки разрешающей способности измерений с волоконно-оптическим интерферометром Фабри – Перо произвольной добротности.....* 172

Теоретическая физика

Павлов А. В., Король А. В., Иванов В. К., Соловьев А. В. *Каналирование и излучение электронов и позитронов в гетерокристаллах алмаза (статья на английском языке).....* 190

Математика

Столярова В. Ф., Тулупьев А. Л. *Регрессия Кокса в задаче оценки параметров рискообразующего поведения индивида по данным о последних эпизодах (статья на английском языке).....* 202

Contents

Condensed matter physics

- Rul' N. I., Golovin P. A., Bagraev N. T., Klyachkin L. E., Malyarenko A. M.** *Optical-electric phase characteristics of silicon negative-U nanosandwiches*..... 9
- Gasumyants V. E.** *Comparative study and analysis of the thermopower and the Nernst coefficient in the $Y_{0.85}Ca_{0.15}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$ and $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ systems*..... 21

Simulation of physical processes

- Sadin D. V.** *Numerical and analytical study of gas suspension expansion in a closed shock tube*..... 40
- Kalyuzhnyuk A. V., Antonov V. I.** *Modeling of nonstationary filtration in reservoirs with natural fractal fractures*..... 50
- Kovalenko A. N., Koptukhov A. O., Meshcheryakov D. K., Schuklinov A. P.** *Thermokinetic processes in the corium traps of high-temperature melt during the reactor accidents at an A-plant: advanced three-stage 3D simulation*..... 69

Experimental technique and devices

- Feklistov E. G.** *Development of the portable cold plasma source for biomedical applications*..... 84

Physical optics

- Scherbak S. A., Reshetov I. V., Zhurikhina V. V., Lipovskii A. A.** *Second harmonic generation by surface of poled glasses: modeling and measurement of Maker fringes*..... 95

Physical materials technology

- Udovenko S. A., Naberezhnov A. A., Borisov S. A., Sysoeva A. A., Tomkovich M. V., Islamov A. Kh., Kuklin A. I.** *Structure characteristics of nanoporous glass with the carbon-modified interface*..... 114
- Castro R. A., Lapatin N. A., Karulina E. A., Reztsov T. V.** *Polarizing properties of perfluorosulfonic membranes modified with terbium*..... 126

Physics of molecules

- Baranov M. A., Tsybin O. Yu., Velichko E. N.** *Free energy relaxation of glycine, tryptophan and albumin molecules in the ionized aqueous solution: Computer analysis*..... 135

Radiophysics

- Faradzheva M. P., Prihod'ko A. V., Kon'kov O. I.** *Antenna arrays based on Golomb rulers made of copper and superconducting elements*..... 147
- Ushakov N. A., Semina E. S., Markvart A. A., Liokumovich L. B.** *The influence of human arterial network's frequency characteristics on a pulse wave delay estimation*..... 158
- Markvart A. A., Liokumovich L. B., Ushakov N. A.** *Estimating the measurement resolution of an arbitrary finesse fiber-optic Fabry – Perot interferometer via Cramer – Rao bound*..... 172

Theoretical physics

Pavlov A. V., Korol A. V., Ivanov V. K., Solov'yov A. V. *Channeling and radiation of electrons and positrons in the diamond heterocrystals.....* 190

Mathematics

Stoliarova V. F., Tulupyev A. L. *Cox regression in the problem of risky behavior parameter estimation based on the last episodes' data.....* 202

Физика конденсированного состояния

Научная статья

УДК 538.95

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14401>

ОПТИКО-ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРЕМНИЕВЫХ НАНОСАНДВИЧЕЙ С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ЭНЕРГИЕЙ

Н. И. Руль^{1, 2} ✉, П. А. Головин^{1, 2}, Н. Т. Баграев^{2, 1},
Л. Е. Клячкин², А. М. Маляренко²

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия;

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

✉ rul.nikolai@mail.ru

Аннотация. С целью выявления возможности фазового контроля терагерцового (ТГц) излучения из кремниевых наносандвич-структур, а также описания взаимосвязи оптических и электрических характеристик подобных наноструктур, в работе проведены измерения спектров модулированной электролюминесценции указанных структур при комнатной температуре. При этом установлена возможность корректировки частоты, амплитуды и фазы ТГц-излучения; зарегистрированы фазовые характеристики продольной проводимости краевых каналов кремниевых negative-U-наносандвичей при высокой температуре (вплоть до комнатной). Проанализированы физические процессы, лежащие в основе наблюдаемых явлений. Эффект охлаждения краевых каналов, способствующий наблюдению высокотемпературных макроскопических квантовых явлений, возникает благодаря наличию сильного обменного взаимодействия между носителями тока в краевых каналах и дипольными центрами бора с отрицательной корреляционной энергией (negative-U-реакция). Объяснение наблюдаемых явлений с помощью квантового эффекта Фарадея подтверждает возможность использования представляемых наноструктур в качестве компонентной базы для кремниевой радиофотоники.

Ключевые слова: кремниевый наносандвич, отрицательная корреляционная энергия, дипольный центр бора, терагерцовое излучение

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90130 «Квантовый спиновый эффект Фарадея в низкоразмерных кремниевых negative-U наносандвич-структурах при высоких температурах».

Для цитирования: Руль Н. И., Головин П. А., Баграев Н. Т., Клячкин Л. Е., Маляренко А. М. Оптико-электрические фазовые характеристики кремниевых наносандвичей с отрицательной корреляционной энергией // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2021. Т. 14. № 4. С. 9–20. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14401>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14401>

OPTICAL-ELECTRIC PHASE CHARACTERISTICS OF SILICON NEGATIVE-U NANOSANDWICHES

N. I. Rul'^{1, 2} ✉, P. A. Golovin^{1, 2}, N. T. Bagraev^{2, 1},
L. E. Klyachkin², A. M. Malyarenko²

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia;

² Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia

✉ rul.nikolai@mail.ru

Abstract: In order to determine the possibility of the phase control of terahertz (THz) radiation from silicon negative-U nanosandwich structures (NSS), as well as to describe the relationship of optical and electrical characteristics of these NSS, the room-temperature measurement of modulated electroluminescence spectra have been carried out. In so doing, the opportunity to adjust a frequency, an amplitude and a phase of THz radiation was found; the longitudinal conductance phase characteristics of the edge channels of the NSS were recorded at high temperature (up to room one). The physical processes underlying the observed phenomena were analyzed. The edge channels' cooling effect as a contributory factor for observation of the high-temperature macroscopic quantum phenomena arising due to the strong exchange interaction between the charge carriers in the edge channels and the dipole boron centers with negative correlation energy (negative-U reaction). The explanation of the observed phenomena using the quantum Faraday effect made it possible to apply the NSS as a component base for the silicon radiophotonics.

Keywords: silicon nanosandwich, negative correlation energy, dipole boron centers, terahertz radiation

Funding: The reported study was funded by RFBR according to the research project No. 20-32-90130 "The quantum spin Faraday effect in the low-dimensional silicon negative-U nanosandwich-structures at high temperatures".

For citation: Rul' N. I., Golovin P. A., Bagraev N. T., Klyachkin L. E., Malyarenko A. M., Optical-electric phase characteristics of silicon negative-U nanosandwiches, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 14 (4) (2021) 9–20. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14401>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Разработка портативных и настраиваемых источников и приемников дальнего инфракрасного и терагерцового (ТГц) диапазонов электромагнитного излучения [2, 6 – 11] является одной из главных и нерешенных проблем современных оптических технологий. Тем не менее кремниевые наносандвичи, полученные в рамках холловской геометрии (рис. 1,а) [1], демонстрируют возможность излучения и приема ТГц-излучения благодаря формированию топологических краевых каналов (рис. 1,б,д), ограниченных тригональными дипольными центрами бора $2B^0 \rightarrow B^- + B^+$ с отрицательной корреляционной энергией (negative-U) [1, 2] (рис. 1,с). Сложный энергетический спектр носителей тока в краевых каналах кремниевых наносандвичей, а также подавление тепловых переходов, по сравнению с оптическими, вследствие эффекта охлаждения, приводят к возможности наблюдения амплитудной и частотно-модулированной ТГц-электролюминесценции. Наличие амплитудно-частотной ТГц-модуляции инфракрасного (ИК) излучения крайне важно



для его эффективного проникновения в живую материю. Именно возможность подобной модуляции ИК-излучения определяет потенциал исследуемых наноструктур для развития кремниевой радиофотоники.

Таким образом, цель данной работы – выявить возможности амплитудно-частотной ТГц-модуляции и фазового контроля излучения из кремниевых наносандвич-структур с отрицательной корреляционной энергией и описать взаимосвязь оптических и электрических характеристик подобных наноструктур.

В связи с поставленной задачей было необходимо изучить зависимости характеристик излучения из указанных наноструктур от величин пропускаемого тока исток-сток и напряжения, приложенного к внешним горизонтальным и вертикальным затворам.

Кремниевая negative-U наносандвич-структура

Исследуемый в работе кремниевый наносандвич (КНС) представляет собой сверхузкую кремниевую квантовую яму p -типа (p -Si-QW), ограниченную дельта-барьерами (Si:B), сильно легированными бором, (концентрация бора $N(B) = 5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$), полученную на поверхности монокристаллического кремния n -типа (n -Si (100)) (рис. 1,а). КНС выполнен в рамках холловской геометрии путем предварительного окисления кремния и дальнейшей краткосрочной диффузии бора из газовой фазы [2]. Было показано, что высокая концентрация бора внутри δ -барьеров приводит к тому, что атомы бора внутри таких барьеров выстраиваются в кристаллографически ориентированные последовательности тригональных дипольных центров $B^- + B^+$ с отрицательной корреляционной энергией, возникающих в результате реакции $2B^0 \rightarrow B^- + B^+$ (negative-U реакция) [1, 2]. Двумерная плотность носителей в Si-QW составляет $n_{2D} = 3 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-2}$. На модели показаны поперечный (V_{lg}) и вертикальный (V_{tg}) затворы, а также продольные измерительные контакты U_{xx} (см. рис. 1,а). Модель краевого канала кремниевого наносандвича (рис. 1,б) демонстрирует одиночные носители тока (дырки), ограниченные кристаллографически ориентированными дипольными центрами. Тригональный дипольный центр бора (рис. 1,с) представляет собой виртуальный джозефсоновский переход со сверхпроводящей корреляционной щелью величиной $2\Delta = 44 \text{ мэВ}$ (10,64 ТГц). Модель транспорта носителей в краевом канале (рис. 1,д) демонстрирует квазиодномерные последовательности дипольных центров бора, ограничивающие краевые каналы КНС, и два встречных джозефсоновских перехода на границе раздела между соседними носителями тока в канале.

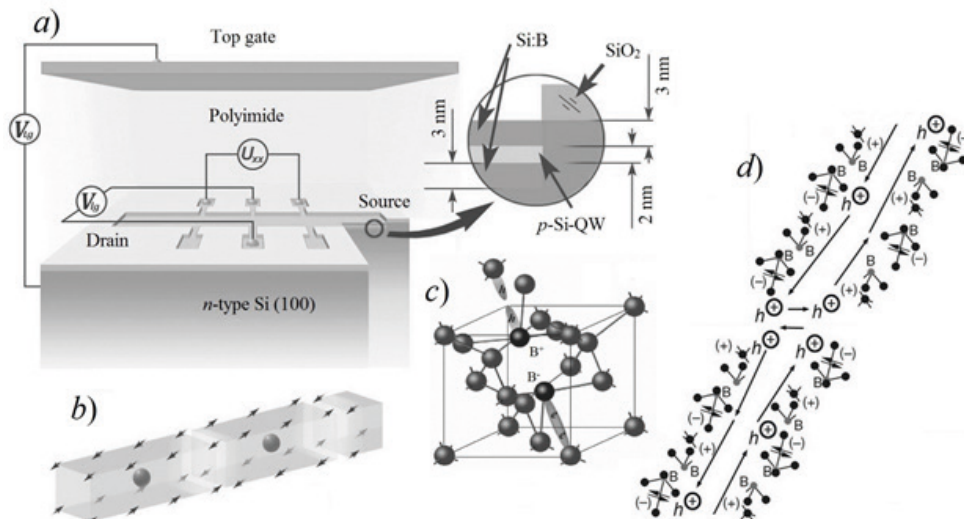


Рис. 1. Схематическое изображение модели рассматриваемой структуры p -Si-QW (а), ее элементов (б, с, вставка а) и транспорта носителей в краевом канале (д):

Si:B – δ -барьеры, сильно легированные бором; n -Si (100) – поверхность кремния n -типа; V_{lg} , V_{tg} – напряжения на поперечном и вертикальном затворах, соответственно; U_{xx} – напряжение на продольных измерительных контактах; б – модель краевого канала кремниевого наносандвича (черные шарики – дырки), с – тригональный дипольный центр бора

Было обнаружено, что наличие тригональных дипольных центров бора вносит существенный вклад в подавление электрон-электронного взаимодействия между носителями тока и, как следствие, позволяет наблюдать макроскопические квантовые явления при высокой (вплоть до комнатной) температуре [1]. Более того, наиболее эффективное подавление электрон-электронного взаимодействия достигается внутри краевых каналов кремниевой квантовой ямы, ограниченных negative-U дипольными центрами. Следует отметить, что величина отрицательной корреляционной энергии определяется степенью компенсации электрон-электронного взаимодействия электрон-колебательным взаимодействием ввиду наличия локальной фононной моды [2]. Детальное изучение температурных зависимостей проводимости в условиях кристаллографической ориентации краевых каналов КНС позволило определить величину отрицательной корреляционной энергии (negative-U) в 0,044 эВ [2], указывающей на возможность наблюдения макроскопических квантовых явлений при высоких температурах.

В ходе процесса получения подобных квантоворазмерных p - n -переходов с помощью планарной кремниевой нанотехнологии можно сформировать систему фрактальных микрорезонаторов, встроенных в плоскость перехода. Система микрорезонаторов, настроенных на частоты, характерные для ИК-диапазона электромагнитных волн, позволяет усилить интенсивность их излучения. Кроме того, отработанная нанотехнология легирования бором, приводящая к формированию дельта-барьеров, ограничивающих сверхузкие кремниевые квантовые ямы, позволяет использовать данные структуры в качестве генераторов электромагнитного излучения терагерцового (ТГц) и гигагерцового (ГГц) диапазонов [2]. Глубину ТГц-модуляции можно существенно увеличить, если варьировать распределение электрического поля в краевом канале в условиях приложения напряжения к горизонтальным и вертикальным контактам, выполняющим роль затворов (по аналогии с реализацией оптического транзистора).

Вследствие эффективного подавления электрон-электронного взаимодействия, дырки, находящиеся внутри краевых каналов, формируют цепочки квантовых гармонических осцилляторов, генерирующих ТГц- и ГГц- излучения в рамках квантового эффекта Фарадея при условии пропускания через краевые каналы КНС стабилизированного тока исток-сток, индуцирующего появление магнитного поля. В свою очередь, возникающие в этом процессе кванты магнитного потока h/e для одиночных дырок в нормальных цепочках дипольных центров и $h/2e$ для сверхпроводящих цепочек, когда сегменты краевых каналов, называемые пикселями, объединяются, формируя пары дырок, «захватываются» на краевые каналы (см. рис. 1, *b*), создавая в результате квантового эффекта Фарадея индуцированный ток, приводящий к ТГц- и ГГц-генерации:

$$I_{ind} \cdot \Delta\Phi = E(h\nu),$$

где $\Delta\Phi = \Phi_0 = h/e(h/2e)$.

В зависимости от величины тока исток-сток возможны два механизма генерации ТГц-излучения [2].

Следует отметить, что под квантовым эффектом Фарадея мы подразумеваем квантовый аналог выражения, полученного Р. Б. Лафлином [3, 4] для описания квантового транспорта частиц во внешнем магнитном поле и не имеющего ничего общего с магнитооптическим эффектом Фарадея. Ключевыми особенностями представленного подхода выступают отсутствие внешнего магнитного поля, а также способность изменять энергию частиц не только за счет прикладываемой к горизонтальным затворам разности потенциалов, но и с помощью энергии квантов электромагнитного излучения. Другими словами, та версия выражения Лафлина, которой мы следуем в данной работе, есть квантовый аналог закона электромагнитной индукции для случая, когда изменение магнитного потока, индуцированного за счет пропускания тока, соответствует конкретному числу квантов магнитного потока, захватываемого на площадь исследуемой кремниевой negative-U наноструктуры [1].

При малых токах (менее $9 \cdot 10^{-7}$ А) механизм, описанный выше и связанный с генерацией индуцированного тока I_{ind} (в пикселях) в процессе захвата одиночных квантов магнитного потока, является доминирующим. Для величин токов, значительно превышающих указанное значение, генерация ТГц-излучения происходит аналогично таковой в системе,



обладающей двумя встречными джозефсоновскими переходами (рис. 1, *d*). В таком случае частота генерации определяется известным выражением:

$$h\nu = neI_{ind}R_0,$$

где R_0 – квант сопротивления для одиночной дырки (либо пары дырок); для одиночной ($n = 1$) $R_0 = h / e^2$, тогда как для пары дырок в сверхпроводящих цепочках дипольных центров ($n = 2$) $R_0 = h / 4e^2$.

Если учесть величину двумерной плотности носителей тока в квантовой яме КНС, $n_{2D} = 3 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-2}$, размеры пикселя с одиночной дыркой будут равны 16,6 мкм и 2,0 нм в продольном и поперечном направлениях соответственно, что, в свою очередь, приводит к преобладанию генерации излучения на частоте 2,8 ТГц [2].

Возможность фазового контроля ТГц-модулированной электролюминесценции

Наличие постоянного внешнего напряжения на p – n -переходе приводит к спин-орбитальному расщеплению энергии носителей в краевых каналах в присутствии тока исток-сток [2]. Топологические и сверхпроводящие свойства краевых каналов КНС были подтверждены путем наблюдения и результатами исследования многочисленных макроскопических квантовых эффектов, среди которых дробная квантовая лестница проводимости дырок в краевых каналах, квантовый эффект Холла (в том числе и квантовый спиновый эффект Холла), осцилляции Шубникова – де Гааза и де Гааза – ван Альфена [1], а также многократное андреевское отражение [1] соответственно. Более того, подавление электрон-электронного взаимодействия между носителями тока в краевых каналах вследствие negative-U реакции обеспечивает эффект охлаждения, который проявляется в виде зависимости величины красного смещения излучения от пропускаемого тока [1] как результат сильного обменного взаимодействия носителей с дипольными центрами бора с отрицательной корреляционной энергией. Именно наличие данного эффекта позволило наблюдать ТГц-электролюминесценцию при высокой температуре (вплоть до комнатной).

Для измерения модулированной электролюминесценции при комнатной температуре ($T = 300 \text{ К}$) использовали спектрометр Bruker IFS 115 (рис. 2 и 3).

Модулированный спектр электролюминесценции, демонстрирующий возможность контроля фазы, оказывается зависящим как от пропускаемого тока (рис. 3), так и от напряжений на вертикальном (V_{ig}) (рис. 2, *e – g*) и на горизонтальном (V_{lg}) (рис. 2, *a – c*) поперечных затворах. Причина возникновения представленных спектров ТГц-излучения связана с наличием внутри краевого канала двух встречных джозефсоновских переходов (нестационарный эффект Джозефсона), которые формируются на границах соседних пикселей, содержащих одиночные дырки (см. рис. 1, *d*). Указанные переходы описываются в рамках квантового эффекта Фарадея при условии подавления процессов диссипации; эти процессы подавляются вследствие сильной компенсации электрон-электронного взаимодействия. До тех пор пока величина стабилизированного тока исток-сток I_{ds} остается меньше некоторой критической величины $I_{cr} \approx e / \tau$, где τ – это время фазовой релаксации каждого одиночного носителя, электрон-электронное взаимодействие оказывается существенно подавленным. Однако когда $I_{ds} > I_{cr}$ и реализуется так называемый сверхкритический токовый режим, в оптическом спектре наблюдается ТГц-электролюминесценция, зависящая от величины тока.

Вследствие симметрии краевых каналов относительно вертикального и поперечного затворов, наличие напряжения на любом из них выполняет (в силу уже упомянутого квантового эффекта Фарадея) функцию компенсирующего механизма, аналогичного напряжению, приложенному к виртуальному нестационарному джозефсоновскому переходу. Наличие контролируемого напряжения на подобном двойном встречном джозефсоновском переходе, представляющим собой дипольный центр бора с отрицательной корреляционной энергией величиной $2\Delta = 44 \text{ мэВ}$ [2] и соответствующей частотой 10,64 ТГц, позволяет осуществлять фазовый контроль спектральных характеристик ТГц-излучения.

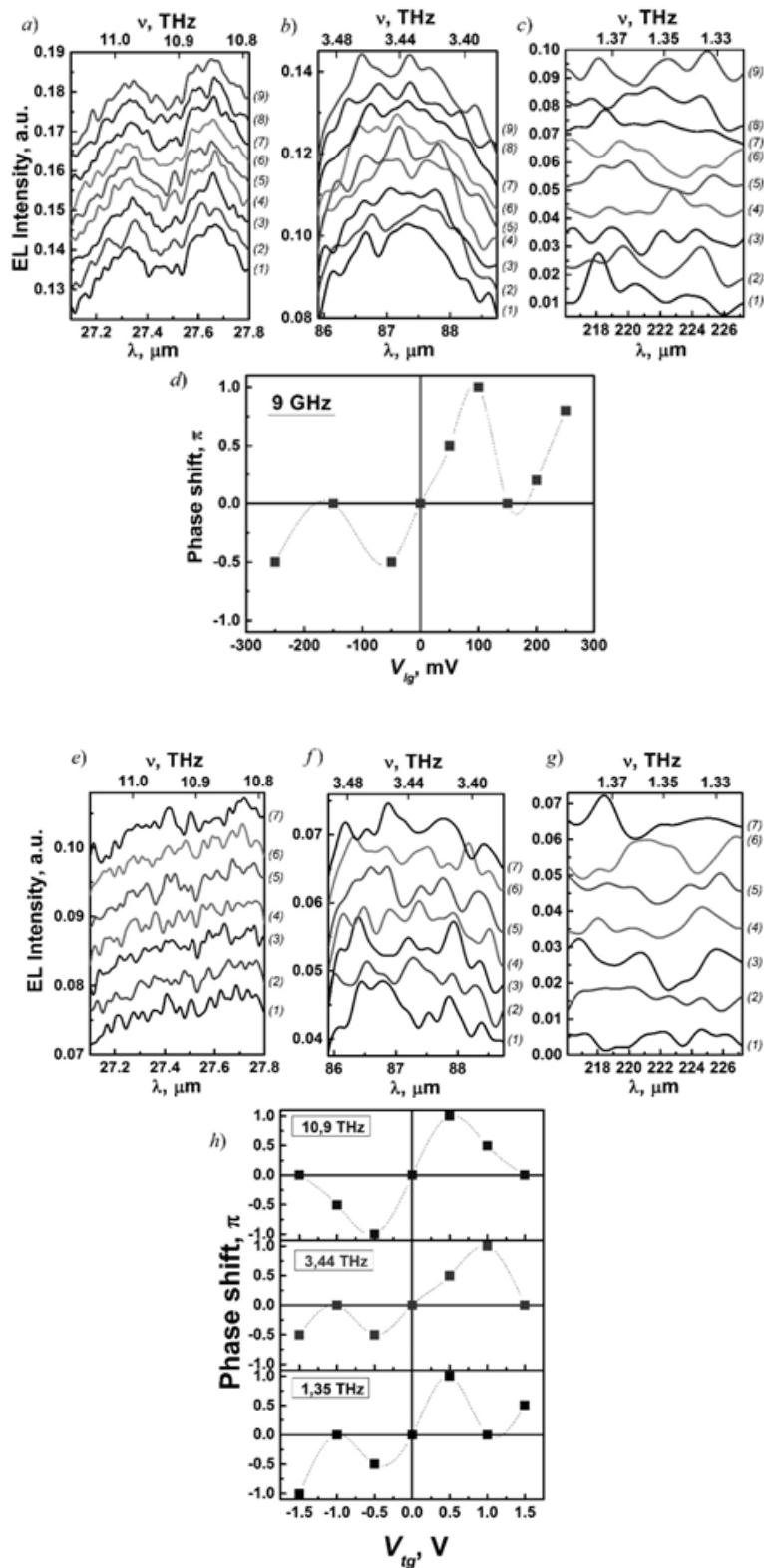


Рис. 2. Спектры модулированной ТГц-электролюминесценции на трех частотных диапазонах для различных напряжений поперечного (V_{lg} , $a - c$) и вертикального (V_{lg} , $e - g$) затворов, а также зависимости фазового сдвига от этих напряжений V_{lg} (d) и V_{lg} (h). $T = 300$ К.

V_{lg} , мВ: -250 (1), -150 (2), -50 (3), 0 (4), 50 (5), 100 (6), 150 (7), 200 (8), 250 (9) ($a - c$);

V_{lg} , В: $-1,5$ (10), $-1,0$ (11), $-0,5$ (12), $0,0$ (13), $0,5$ (14), $1,0$ (15), $1,49$ (16).

Частота модуляции, ТГц: $9 \cdot 10^{-3}$ ($a - d$), $1,35$ (e, h), $3,44$ (f, h) и $10,9$ (g, h)

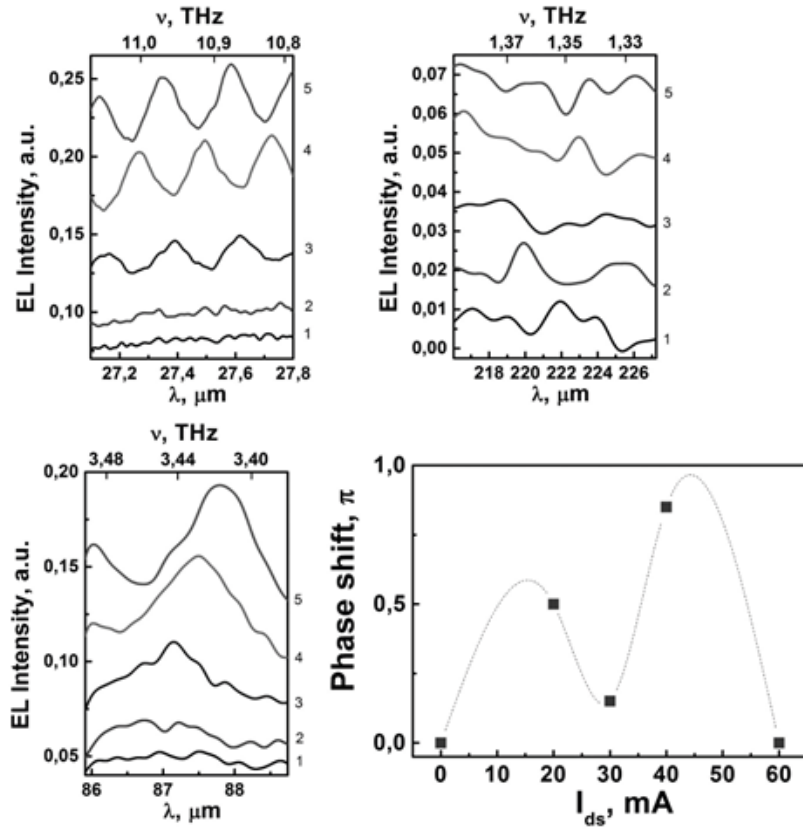


Рис. 3. Спектры модулированной ТГц-электролюминесценции на трех частотных диапазонах для различных значений тока исток-сток I_{ds} (a – c), а также зависимость фазового сдвига от этого тока (d). $T = 300$ К. I_{ds} , мА: 0 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4) и 60 (5).

Частота модуляции – 10,9 ТГц

Дробное квантование проводимости

Электрические характеристики КНС взаимосвязаны с представленными выше оптическими спектрами. Вольтамперные характеристики краевых каналов кремниевых наносандвич-структур демонстрируют дробное квантование продольной проводимости. Последнее зависит как от величины пропускаемого стабилизированного тока исток-ток в качестве квантующего параметра, так и от напряжения поперечного затвора (в качестве управляющего параметра), приложенного к холловским контактам (рис. 4).

Существенное уменьшение эффективной массы носителей тока [1] до величины $m^* \approx 2 \cdot 10^{-5} m_e$ в совокупности с подавлением электрон-электронного взаимодействия между ними в краевых каналах, в докритическом токовом режиме $I_{ds} < I_{cr}$ (I_{cr} – величина критического тока), обеспечивает спинозависимый диамагнитный отклик магнитной восприимчивости (рис. 5) в зависимости от величины внешнего магнитного поля [1]. Таким образом, магнитное поле, индуцированное путем пропускания тока исток-сток через систему невзаимодействующих носителей, приводит, в свою очередь, к генерации диамагнитного или, иными словами, индуцированного тока I_{ind} , который не участвует в переносе заряда, но при наличии напряжения на поперечном затворе способен, благодаря квантовому эффекту Фарадея, влиять на величину продольной проводимости. В итоге существенное подавление электрон-электронного взаимодействия влечет за собой процесс формирования композитных частиц за счет захвата одиночных квантов магнитного потока в систему невзаимодействующих носителей тока в краевых каналах.

Такой процесс описывается с помощью модели Лафлина [1, 3 – 5]:

$$I_{ind} = e V_{lg} / \Delta \Phi_V,$$

где $\Delta\Phi_V$ – так называемая гейт-фаза, соответствующая количеству захваченных квантов магнитного потока, $\Delta\Phi_V = eV_{lg} / I_{ind}$

Изменяя величину напряжения на поперечном холловском затворе, можно осуществлять фазовый контроль величины продольной проводимости (см. рис. 4):

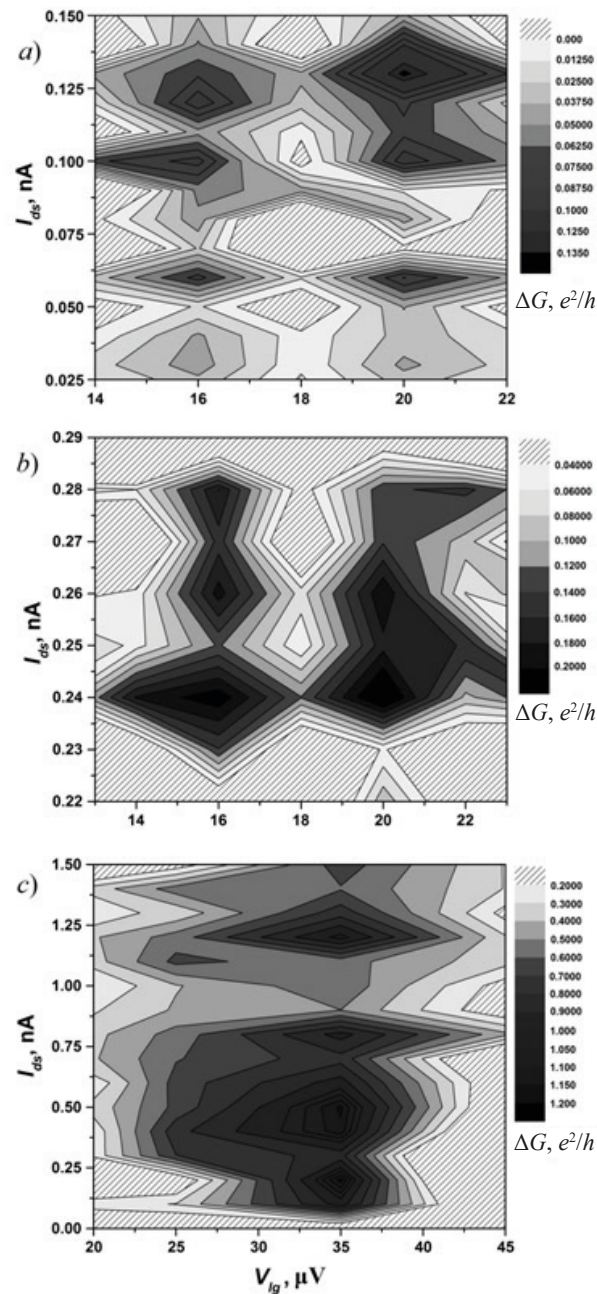


Рис. 4. Дробная квантованная продольная проводимость краевых каналов кремниевых наносандвичей. Изображения *a)*, *b)* и *c)* соответствуют различным шагам в развертке пропускаемого тока и напряжения на поперечном затворе; $T = 300$ К.

Фазовый сдвиг определяется количеством захваченных квантов магнитного потока $\Delta\Phi_V$ и $\Delta\Phi_I$ в область краевого канала

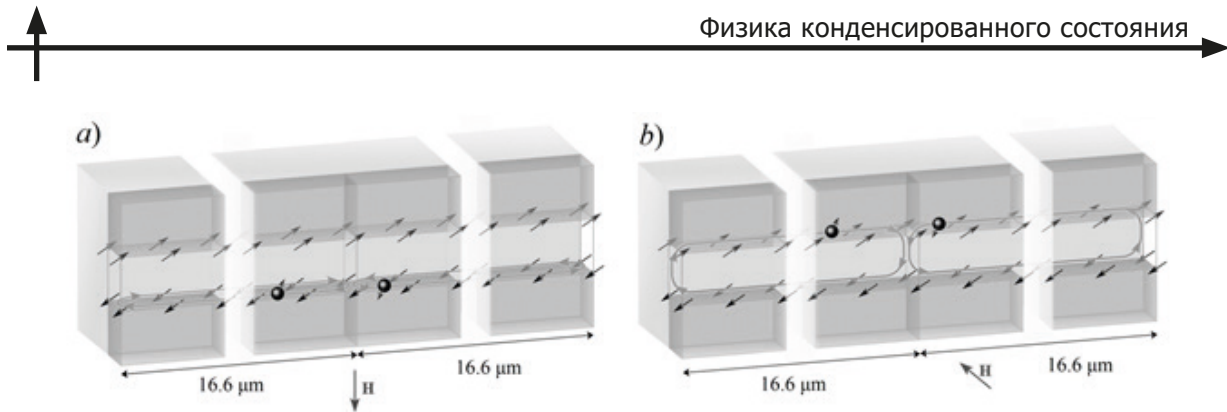


Рис. 5. Модель транспорта носителей тока в краевых каналах в присутствии вертикального (a) и горизонтального (b) внешних магнитных полей

$$\Delta G = \Delta G_0(I_{ds}) \cdot \cos^2 \left(\pi \frac{\Delta \Phi_I}{\Phi_0} + \varphi_I \right) \cos^2 \left(\pi \frac{\Delta \Phi_V}{\Phi_0} + \varphi_V \right). \quad (1)$$

Здесь $\Delta \Phi_I$ – токовая фаза, определяющая количество захваченных квантов магнитного потока вследствие явления самоиндукции, описываемого известным законом $\Delta \Phi_I = L \cdot I_{ds}$; L , Гн, – индуктивность краевого канала.

Индуктивность сложным образом зависит от величины тока исток-сток: $L(I_{ds})$. Изучение и анализ этой зависимости требуют отдельных исследований и выходят за рамки данной статьи. Однако порядок величины индуктивности можно оценить на основе представленного эксперимента, а также через измерения полевых зависимостей статической магнитной восприимчивости [1]; она составляет $(0,80 - 0,95) \cdot 10^{-4}$ Гн.

Различие в значениях генерируемого (индуцированного) тока I_{ds} в диапазоне от 0,155 нА (см. рис. 4,a,b) до 1,356 нА (см. рис. 4,c) можно объяснить масштабируемостью представленных «карт» проводимости кремниевой negative-U наносандвич-структуры (см. рис. 4).

Следует также отметить, что геометрия эксперимента как при получении зависимостей оптических спектров от величин токов и напряжений затворов, так и при измерениях продольной проводимости, была идентичной. Единственное различие заключалось в экспериментах с нестационарным эффектом Джозефсона и стационарным. Фазовые сдвиги в оптических и электрических измерениях имеют по сути одинаковую природу и могут быть интерпретированы как проявление квантового эффекта Фарадея. Последний состоит в захвате одиночных квантов магнитного потока на краевой канал кремниевой negative-U наносандвича, причем процесс имеет место при комнатной температуре.

Заключение

Представленные спектры демонстрируют ТГц-модулированную электролюминесценцию, зависящую от тока исток-сток и напряжений на поперечном и вертикальном затворах, и возможность ее фазового контроля. Соответствие спектральных характеристик электролюминесценции и фазовых характеристик продольной проводимости краевых каналов кремниевой квантовой наносандвича указывает на правомерность их совместного описания с использованием квантового эффекта Фарадея.

Таким образом, фазовые инверторы и оптические модуляторы, а также портативные и настраиваемые источники и приемники терагерцового излучения на базе кремниевых наносандвичей с такими контролируемыми параметрами, как частота, амплитуда и фаза, перспективны для создания базовых приборов терагерцовой кремниевой радиофотоники.

Благодарности

Авторы Н. И. Руль и П. А. Головин благодарят за поддержку исследований Фонд содействия инновациям УМНИК-20: «Разработка ТГц-излучателя для терапии нейродегенеративных заболеваний», № 0067237; Фонд содействия инновациям УМНИК-19: «Разработка спиновых кремниевых транзисторов для квантовых вычислений при комнатной температуре», № 0059806.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bagraev N. T., Grigoryev V. Yu., Klyachkin L. E., Malyarenko A. M., Mashkov V. A., Romanov V. V., Rul' N. I. High-temperature quantum kinetic effect in silicon nanosandwiches // *Low Temperature Physics*. 2017. Vol. 43. No. 1. Pp. 110–119.
2. Bagraev N. T., Golovin P. A., Khromov V. S., Klyachkin L. E., Malyarenko A. M., Mashkov V. A., Novikov B. A., Presnukhina A. P., Reukov A. S., Taranets K. B. Terahertz emitters based on negative-U materials for medical applications // *Materials Physics and Mechanics*. 2020. Vol. 44. No. 2. Pp. 264–270.
3. Laughlin R. B. Quantized Hall conductivity in two dimensions // *Physical Review B*. 1981. Vol. 23. No. 10. Pp. 5632–5633.
4. Laughlin R. B. Anomalous quantum Hall effect: An incompressible quantum fluid with fractionally charged excitations // *Physical Review B*. 1983. Vol. 50. No. 18. Pp. 1395–1398.
5. Halperin B. I. Theory of the quantized Hall conductance // *Helvetica Physica Acta*. 1983. Vol. 56. No. 1–3. Pp. 75–102.
6. Melentev G. A., Shalygin V. A., Vorobjev L. E., et al. Interaction of surface plasmon polaritons in heavily doped GaN microstructures with terahertz radiation // *Journal of Applied Physics*. 2016. Vol. 119. No. 9. P. 093104.
7. Васильев Ю. В., Михайлов Н. Н., Васильева Г. Ю. и др. Терагерцовое излучение из квантовых ям CdHgTe/HgTe с инвертированной структурой зон // *Физика и техника полупроводников*. 2016. Т. 50. № 7. С. 932–936.
8. Galimov A. I., Shalygin V. A., Moldavskaya M. D., et al. Optical properties of GaN/AlGaIn nanostructures in the terahertz frequency range // *Journal of Physics: Conference Series*. 2017. Vol. 816. No. 1. P. 012019.
9. Makhov I. S., Panevin V. Yu., Firsov D. A., Vorobjev L. E., Sofronov A. N., Vinnichenko M. Ya., Maleev N. A., Vasil'ev A. P. Impurity-assisted terahertz photoluminescence in quantum wells under conditions of interband stimulated emission // *Journal of Physics: Conference Series*. 2018. Vol. 993. No. 1. P. 012017.
10. Shalygin V. A., Moldavskaya M. D., Panevin V. Yu., et al. Interaction of surface plasmon-phonon polaritons with terahertz radiation in heavily doped GaAs epilayers // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2018. Vol. 31. No. 10. P. 105002.
11. Gorbenko I. V., Kachorovsky V. Yu., Shur M. S. Plasmonic polarization-sensitive detector of terahertz radiation // *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. Vol. 1236. No. 1. P. 012029.

REFERENCES

1. Bagraev N. T., Grigoryev V. Yu., Klyachkin L. E., et al., High-temperature quantum kinetic effect in silicon nanosandwiches, *Low Temperature Physics*. 43 (1) (2017) 110–119.
2. Bagraev N. T., Golovin P. A., Khromov V. S., et al., Terahertz emitters based on negative-U materials for medical applications, *Materials Physics and Mechanics*. 44 (2) (2020) 264–270.
3. Laughlin R. B., Quantized Hall conductivity in two dimensions, *Phys. Rev. B*. 23 (10) (1981) 5632–5633.
4. Laughlin R. B., Anomalous quantum Hall effect: An incompressible quantum fluid with fractionally charged excitations, *Phys. Rev. B*. 50 (18) (1983) 1395–1398.
5. Halperin B. I., Theory of the quantized Hall conductance, *Helv. Phys. Acta*. 56 (1–3) (1983) 75–102.
6. Melentev G. A., Shalygin V. A., Vorobjev L. E., et al., Interaction of surface plasmon polaritons in heavily doped GaN microstructures with terahertz radiation, *J. Appl. Phys.* 119 (9) (2016) 093104.
7. Vasilyev Yu. B., Mikhailov N. N., Vasilyeva G. Yu., et al., Terahertz emission from CdHgTe/HgTe quantum wells with an inverted band structure, *Semiconductors*. 50 (7) (2016) 915–919.
8. Galimov A. I., Shalygin V. A., Moldavskaya M. D., et al., Optical properties of GaN/AlGaIn nanostructures in the terahertz frequency range, *J. Phys. Conf. Ser.* 816 (1) (2017) 012019.
9. Makhov I. S., Panevin V. Yu., Firsov D. A., et al., Impurity-assisted terahertz photoluminescence in quantum wells under conditions of interband stimulated emission, *J. Phys. Conf. Ser.* 993 (1) (2018) 012017.
10. Shalygin V. A., Moldavskaya M. D., Panevin V. Yu., et al., Interaction of surface plasmon-

phonon polaritons with terahertz radiation in heavily doped GaAs epilayers, J. Phys. Condens. Matter. 31 (10) (2018) 105002.

11. **Gorbenko I. V., Kachorovsky V. Yu., Shur M. S.**, Plasmonic polarization-sensitive detector of terahertz radiation, J. Phys. Conf. Ser. 1236 (1) (2019) 012029.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

РУЛЬ Николай Игоревич — ассистент кафедры физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, младший научный сотрудник Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

rul.nickolai@mail.ru

ORCID: 0000-0001-8991-6784

ГОЛОВИН Павел Александрович — аспирант кафедры физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, младший научный сотрудник Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

yellowcat0101@gmail.com

ORCID: 0000-0003-2876-2333

БАГРАЕВ Николай Таймуразович — доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе РАН, профессор кафедры физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

bagraev@mail.ioffe.ru

ORCID: 0000-0001-8286-3472

КЛЯЧКИН Леонид Ефимович — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия.

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

klyachkin@mail.ioffe.ru

ORCID: 0000-0001-7577-1262

МАЛЯРЕНКО Анна Михайловна — научный сотрудник Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия.

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

annamalyarenko@mail.ru

ORCID: 0000-0002-4667-7004

THE AUTHORS

RUL' Nikolai I.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

rul.nickolai@mail.ru

ORCID: 0000-0001-8991-6784

GOLOVIN Pavel A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

yellowcat0101@gmail.com

ORCID: 0000-0003-2876-2333

BAGRAEV Nikolay T.

*Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia
bagraev@mail.ioffe.ru
ORCID: 0000-0001-8286-3472*

KLYACHKIN Leonid E.

*Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences
26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia
klyachkin@mail.ioffe.ru
ORCID: 0000-0001-7577-1262*

MALYARENKO Anna M.

*Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences
26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia
annamalyarenko@mail.ru
ORCID: 0000-0002-4667-7004*

*Статья поступила в редакцию 16.11.2021. Одобрена после рецензирования 22.11.2021.
Принята 22.11.2021.*

Received 16.11.2021. Approved after reviewing 22.11.2021. Accepted 22.11.2021.

Научная статья

УДК 538.935

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14402>

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И АНАЛИЗ
КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕРМОЭДС И НЕРНСТА – ЭТТИНГСГАУЗЕНА
В СИСТЕМАХ $Y_{0,85}Ca_{0,15}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$
И $Y_{0,85-x}Ca_{0,15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$**

В. Э. Гасумянц^{1, 2} ✉

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия;

² Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена,
Санкт-Петербург, Россия

✉vgasum@yandex.ru

Аннотация. В работе представлены результаты экспериментального исследования модификации температурных зависимостей коэффициентов термоэдс и Нернста – Эттингсгаузена в высокотемпературном сверхпроводнике состава $Y_{0,85}Ca_{0,15}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$ под действием легирования лантаном и празеодимом. Выявлены особенности влияния исследованных примесей по сравнению со случаями одиночного легирования, вызванные наличием в решетке соединения ионов кальция. Проведен совместный количественный анализ экспериментальных температурных зависимостей кинетических коэффициентов, что позволило определить значения основных параметров энергетического спектра и системы носителей заряда в исследованных образцах. Проанализированы причины изменений характера влияния примесей лантана и празеодима, вызванных наличием ионов кальция в решетке, и показано, что они различаются. Полученные данные о модификации структуры энергетического спектра под действием легирования позволили объяснить особенности концентрационных зависимостей критической температуры в исследованных системах.

Ключевые слова: высокотемпературный сверхпроводник, легирование, критическая температура, термоэдс, коэффициент Нернста – Эттингсгаузена, энергетический спектр

Для цитирования: Гасумянц В. Э. Сравнительное исследование и анализ коэффициентов термоэдс и Нернста – Эттингсгаузена в системах $Y_{0,85}Ca_{0,15}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$ и $Y_{0,85-x}Ca_{0,15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2021. Т. 14. № 4. С. 21–39. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14402>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14402>

**COMPARATIVE STUDY AND ANALYSIS OF THE THERMOPOWER
AND THE NERNST COEFFICIENT IN THE $Y_{0,85}Ca_{0,15}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$
AND $Y_{0,85-x}Ca_{0,15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ SYSTEMS**

V. E. Gasumyants^{1, 2} ✉

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia,

² Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, Russia

✉vgasum@yandex.ru

Abstract: In this paper, we present the experimental results on the modification of the temperature dependences of the thermopower and the Nernst coefficient in a high-temperature superconductor of the $Y_{0.85}Ca_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$ composition under lanthanum and praseodymium doping. We have revealed specific features of the studied impurities influence in comparison with cases of single doping which are resulted from the presence of calcium ions in the lattice. The joint quantitative analysis of the experimental temperature dependences of the transport coefficients was performed, and this allowed us to determine the values of the main energy spectrum and charge-carrier system parameters in the studied samples. We analyzed the reasons for changes in the nature of the lanthanum and praseodymium influence induced by the calcium ions' presence in the lattice and showed that they were different. The results obtained for the modification of the energy spectrum structure under doping allowed us to explain the peculiarities of the concentration dependences of the critical temperature in the systems under study.

Keywords: high-temperature superconductor, doping effect, critical temperature, thermopower, Nernst coefficient, energy spectrum

For citation: Gasumyants V. E., Comparative study and analysis of the thermopower and the Nernst coefficient in the $Y_{0.85}Ca_{0.15}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$ and $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ systems, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 14 (4) (2021) 21–39. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14402>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Несмотря на огромное число работ, посвященных исследованию и анализу различных свойств высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), опубликованных за 35 лет, прошедших с открытия веществ данного класса, проблема корректной интерпретации многих необычных свойств таких соединений все еще остается нерешенной. Это касается не только установления механизма высокотемпературной сверхпроводимости, но и целого ряда других свойств ВТСП-материалов, наблюдаемых, в том числе, и в области нормального состояния. Связано это в первую очередь с тем, что до сих пор остаются неустановленными окончательно особенности структуры энергетического спектра данных соединений и основные параметры, характеризующие систему носителей заряда в нормальном состоянии. В результате стандартные подходы к анализу свойств классических объектов физики конденсированного состояния оказываются, в большинстве случаев, неприменимы к ВТСП-соединениям, вследствие чего многие их свойства часто интерпретируются на основе различных феноменологических моделей.

Одним из известных способов получения информации о параметрах системы носителей заряда в нормальном состоянии является метод количественного анализа электронных явлений переноса. Особенности электронного транспорта, наблюдаемые в ВТСП-материалах, свидетельствуют о невозможности использования для этой цели стандартной теории кинетических явлений [1 – 5]. Поэтому для интерпретации температурных зависимостей кинетических коэффициентов в ВТСП-материалах были предложены различные модели, зачастую основанные на принципиально различных подходах. Одной из этих моделей является разработанная нами модель узкой зоны [4, 6]. Данная модель позволяет качественно описать вид температурных зависимостей всех четырех основных кинетических коэффициентов в ВТСП-материалах различных систем (удельного сопротивления ρ , коэффициентов термоэдс S , Холла R_H , Нернста – Эттингсгаузена Q), а из совместного количественного анализа температурных зависимостей $S(T)$ и $Q(T)$ определять значения основных параметров энергетического спектра и системы носителей заряда в нормальной фазе. Применимость и эффективность модели узкой зоны для анализа особенностей трансформации энергетического спектра ВТСП системы $YBa_2Cu_3O_y$ под действием легирования различными примесями была неоднократно продемонстрирована в наших предыдущих публикациях (см., например, работы [4, 5, 7] и ссылки в них). Это позволяет использовать данную модель для выяснения характера и механизма влияния исследуемых замещений на параметры электронной системы в нормальном состоянии. Следует



отметить, что, в отличие от коэффициентов термоэдс и Холла, для описания которых предлагались различные подходы (см., например, статьи [8 – 16]), в случае коэффициента Нернста – Эттингсгаузена в литературе анализируется его поведение либо в смешанном состоянии (при температурах ниже критической T_c), либо в достаточно узком температурном диапазоне выше этой температуры, в котором для ряда легированных ВТСП-систем был обнаружен сильный рост абсолютных значений этого коэффициента [17 – 21], для объяснения которого использовались представления о формировании бозонов в области нормального состояния [18, 22 – 24].

Таким образом, не существует подходов, альтернативных модели узкой зоны, для описания зависимостей $Q(T)$ в широком температурном диапазоне в области нормального состояния.

Хорошо известно, что сверхпроводимость в системе $YBa_2Cu_3O_y$ сохраняется при частичном замещении всех металлических компонентов решетки [25]. При этом многие катионные замещения оказывают схожее влияние как на значение T_c , так и на поведение кинетических коэффициентов в нормальной фазе. Увеличение содержания примеси приводит к падению значения критической температуры и, одновременно, увеличению абсолютных значений всех кинетических коэффициентов, сопровождающемуся качественно аналогичной трансформацией вида их температурных зависимостей [4]. Однако кальций, замещающий иттрий в решетке $YBa_2Cu_3O_y$, занимает в ряду возможных катионных замещений особое место. Характер влияния кальция на значение критической температуры принципиально зависит от общего состава образцов системы $YBa_2Cu_3O_y$. Для близких к стехиометрии составов увеличение его содержания, как и в случае других примесей, приводит к подавлению сверхпроводящих свойств [7, 26 – 28]. Однако если в системе $YBa_2Cu_3O_y$ был предварительно создан дефицит кислорода или в нее была введена другая примесь, в результате чего значение T_c было понижено, то дополнительное введение кальция приводит к восстановлению сверхпроводящих свойств [7, 28 – 35]. При этом изменение абсолютных значений кинетических коэффициентов не коррелирует с изменением значения T_c , а их температурные зависимости приобретают ряд дополнительных особенностей [7, 36 – 40]. На основании исследований и анализа температурных зависимостей коэффициента термоэдс в кальцийсодержащих образцах различного состава мы ранее делали вывод, что причиной указанных особенностей является то, что кальций оказывает непосредственное влияние на структуру энергетического спектра $YBa_2Cu_3O_y$, приводя к формированию в ней дополнительного пика функции плотности состояний в непосредственной окрестности уровня Ферми [7, 28]. Очевидно, что наличие этого пика должно приводить к изменению характера влияния других катионных замещений на различные свойства системы $YBa_2Cu_3O_y$ в случае предварительного введения в нее ионов кальция в фиксированном содержании.

Исходя из вышеизложенного, целью данной работы было проведение сравнительного исследования и количественного анализа коэффициентов термоэдс и Нернста – Эттингсгаузена в системах $Y_{0,85-x}Ca_{0,15-x}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$ и $Y_{0,85-x}Ca_{0,15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$. Механизмы влияния примесей лантана и празеодима на свойства $YBa_2Cu_3O_y$ в случае одиночных замещений существенно различаются. Воздействие лантана преимущественно связано с модификацией состояния кислородной подсистемы, вызванной его введением в решетку, в частности с увеличением значения кислородного индекса до сверхстехиометрических значений ($y > 7,0$) [41 – 44]. В отличие от этого, легирование празеодимом не приводит к существенному изменению содержания кислорода в образцах, однако данная примесь непосредственно воздействует на структуру энергетического спектра $YBa_2Cu_3O_y$ вследствие эффекта гибридизации состояний иона празеодима и зонных состояний [45 – 48]. Наличие в решетке дополнительных ионов кальция может оказывать существенное влияние на реализацию указанных механизмов.

Исследованные образцы и методика измерений

Исследования проводились на керамических образцах состава $Y_{0,85-x}Ca_{0,15-x}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$ и $Y_{0,85-x}Ca_{0,15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ ($x = 0 - 0,3$), изготовленных стандартным методом твердофазного синтеза из оксидов и карбонатов высокой чистоты. Образцы были синтезированы на воздухе с использованием трехстадийного отжига с последовательным повышением

температуры (от 900 до 930 °С) и промежуточными перемолами. Образцы системы $Y_{0,85}Ca_{0,15}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$ были дополнительно отожжены в атмосфере проточного кислорода при $T = 450$ °С в течение 10 ч; для образцов системы $Y_{0,85-x}Ca_{0,15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ такого отжига не проводили.

Для всех образцов были измерены температурные зависимости удельного сопротивления, а также коэффициентов термоэдс и Нернста – Эттингсгаузена в диапазоне температур $T = T_c - 300$ К для зависимостей $\rho(T)$ и $S(T)$ либо $T = 80 - 320$ К для зависимостей $Q(T)$. Удельное сопротивление измеряли четырехзондовым методом на переменном токе в режиме частотной и фазовой селекций. Измерения коэффициента термоэдс проводили относительно медных электродов при перепаде температуры на образце около 2 К. Коэффициент Нернста – Эттингсгаузена измеряли в постоянном магнитном поле $B = 1,8$ Тл с использованием тонких (толщиной около 1 мм) образцов, что позволяло достичь больших значений градиента температуры (до $\nabla T = 100$ К/см). Для подавления четных по магнитному полю паразитных составляющих сигнала значения напряжения снимали при двух противоположных направлениях магнитного поля.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Зависимости $\rho(T)$, использованные для определения значений критической температуры, для всех исследованных образцов демонстрировали линейное уменьшение значений удельного сопротивления при снижении температуры, что типично для легированных иттриевых ВТСП при относительно небольших уровнях легирования [1, 3, 4]. Изменение значения T_c при увеличении уровня легирования для обеих исследованных серий образцов показано на рис. 1. Отметим, что значения критической температуры для стартовых образцов двух исследованных серий, так же, как и приведенные ниже значения кинетических коэффициентов и расчетных параметров, несколько отличаются из-за использованной процедуры синтеза (дополнительное насыщение кислородом образцов $Y_{0,85}Ca_{0,15}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$). Тем не менее, это не мешает проводить сравнение тенденций в изменении всех этих параметров под действием легирования, что и было целью нашего исследования. Видно, что увеличение содержания празеодима и лантана приводит к качественно аналогичному изменению критической температуры – в диапазоне $x \leq 0,175-0,200$ значение T_c остается практически неизменным, а дальнейшее увеличение уровня легирования приводит к его достаточно резкому падению. Отметим, что в случае аналогичных одиночных замещений (при отсутствии ионов кальция в решетке) зависимости $T_c(x)$ являются качественно различными. В системе $YBa_{2-x}La_xCu_3O_y$ при составе, близком к стехиометрическому по кислороду, значение T_c незначительно возрастает в диапазоне $x = 0 - 0,1$, а затем последовательно снижается, а в системе $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ наблюдается его последовательное снижение во всем диапазоне содержания празеодима. Таким образом, наблюдаемое изменение вида зависимости $T_c(x)$ в образцах $Y_{0,85-x}Ca_{0,15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ и $Y_{0,85}Ca_{0,15}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$, по сравнению со случаями одиночных замещений, вызвано именно их дополнительным легированием кальцием. Причиной этого является эффект пиннинга уровня Ферми в области локального пика функции плотности электронных состояний [7, 35], формирующегося, согласно нашим предыдущим данным, при введении ионов кальция в решетку.

Полученные экспериментальные температурные зависимости коэффициентов термоэдс и Нернста – Эттингсгаузена для двух исследованных систем приведены на рис. 2 и рис. 3. Как и во всех легированных образцах семейства $YBa_2Cu_3O_y$, на зависимостях $S(T)$ имеется четко выраженный максимум, положение которого на температурной шкале зависит от уровня легирования. В то же время, другая особенность зависимостей $S(T)$, характерная для иттриевых ВТСП, – крайне слабое изменение значений коэффициента термоэдс в области высоких температур [2, 4], что особенно ярко наблюдается в случае его малых абсолютных значений – в исследованных образцах не проявляется. Вместо этого вплоть до $T = 300$ К наблюдается практически линейное уменьшение значений S с ростом температуры. Такое поведение данного коэффициента связано с влиянием примеси кальция, рост содержания которого приводит к последовательному увеличению наклона кривых $S(T)$ в области высоких температур [7]. Данная особенность наблюдается в кальцийсодержащих образцах системы

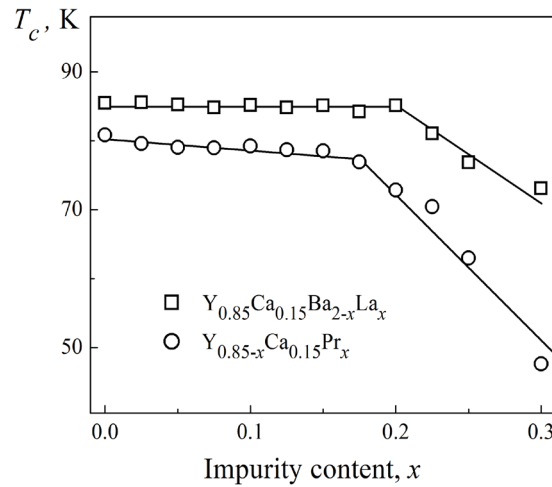


Рис. 1. Изменение критической температуры с ростом уровня легирования в образцах $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ и $Y_{0.85}Ca_{0.15}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$

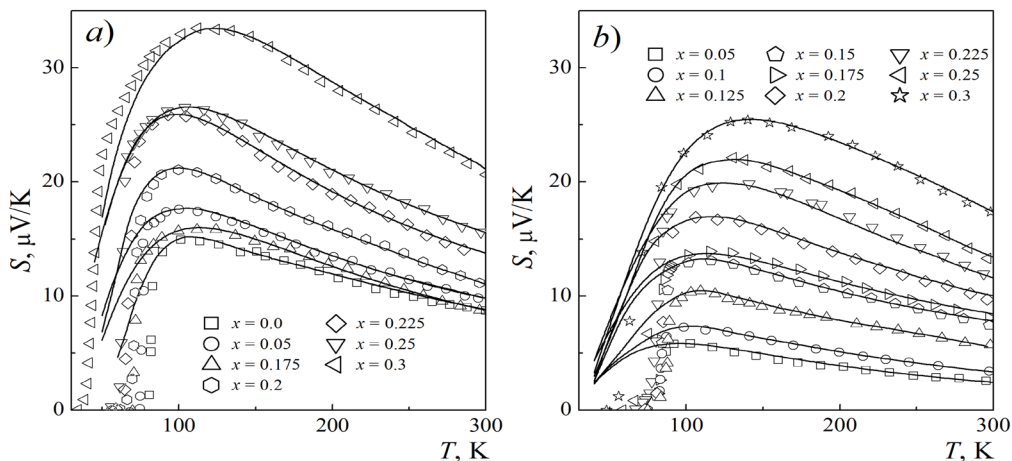


Рис. 2. Экспериментальные (символы) и расчетные (линии) температурные зависимости коэффициента термоэдс в образцах $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ (a) и $Y_{0.85}Ca_{0.15}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$ (b); расчет проведен по модели узкой зоны

$YBa_2Cu_3O_y$ при любых способах их дополнительного легирования и связана с влиянием кальция на структуру зоны, ответственной за проводимость данного соединения в нормальной фазе [7, 28, 31 – 40]. Таким образом, зависимости $S(T)$ для исследованных систем демонстрируют все особенности, характерные для поведения коэффициента термоэдс в легированных образцах ВТСП иттриевого семейства при наличии в их решетке ионов кальция.

Зависимости $Q(T)$ в целом качественно аналогичны наблюдаемым для других легированных образцов иттриевого семейства [5], однако так же, как и в случае коэффициента термоэдс, характеризуются наличием дополнительных особенностей. В случае большинства одиночных замещений увеличение уровня легирования приводит к сохранению на зависимости $Q(T)$ явно выраженного максимума в области высоких температур, конкретное положение которого зависит от типа и уровня легирования [2]. В исследованных системах этот максимум не проявляется: в случае $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ значение коэффициента Нернста – Эттингсгаузена для всех образцов остается почти неизменным

при $T > 250$ К (см. рис. 3, *a*), а в случае $\text{Y}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ba}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$, при большом содержании лантана, зависимость $Q(T)$ становится падающей с уменьшением температуры во всем диапазоне $T < 320$ К (см. рис. 3, *b*). При этом другая особенность зависимостей $Q(T)$, характерная в случае одиночных замещений только для слаболегированных образцов – переход к отрицательным значениям Q в области низких температур – сохраняется для всех образцов, в том числе и с максимальным уровнем легирования. Таким образом, зависимости $Q(T)$ для исследованных систем за счет наличия ионов кальция в решетке приобретают дополнительные особенности, по сравнению со случаями одиночных замещений $\text{La} \rightarrow \text{Ba}$ и $\text{Pr} \rightarrow \text{Y}$.

Наиболее ярко специфическое воздействие присутствия ионов кальция в решетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ на характер модификации электронных свойств данного соединения под действием замещений $\text{La} \rightarrow \text{Ba}$ и $\text{Pr} \rightarrow \text{Y}$ проявляется в изменении абсолютных значений коэффициентов термоэдс и Нернста – Эттингсгаузена с ростом уровня легирования. Как известно, одиночные замещения исследованного типа приводят к последователь-

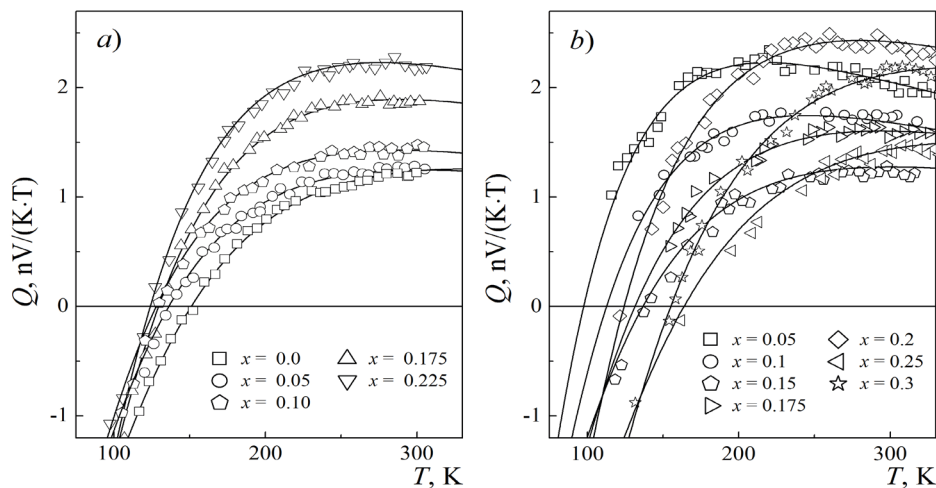


Рис. 3. Экспериментальные (символы) и расчетные (линии) температурные зависимости коэффициента Нернста – Эттингсгаузена в образцах $\text{Y}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (*a*) и $\text{Y}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Ba}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ (*b*); расчет проведен по модели узкой зоны

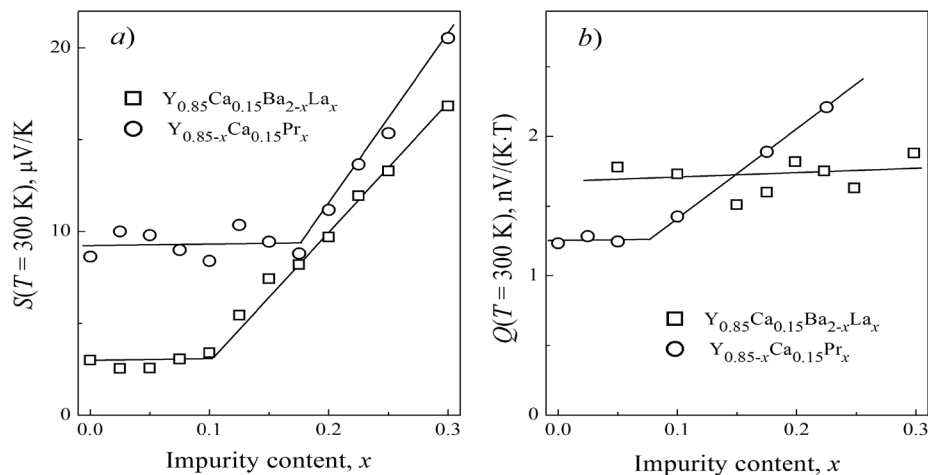


Рис. 4. Изменение значений коэффициентов термоэдс (*a*) и Нернста – Эттингсгаузена (*b*) с ростом уровня легирования в образцах $\text{Y}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ и $\text{Y}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Ba}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$; $T = 300$ К



ному росту значений этих коэффициентов, в том числе и при комнатной температуре (S_{300} и Q_{300} , соответственно) [5, 43, 44, 48]. В системах $Y_{0,85-x}Ca_{0,15}PrBa_2Cu_3O_y$ и $Y_{0,85}Ca_{0,15}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$ зависимости $S_{300}(x)$ и $Q_{300}(x)$ выглядят иначе (рис. 4).

Значение коэффициента термоэдс остается неизменным при низких концентрациях примеси (до $x = 0,175$ и $x = 0,100$ при замещениях $La \rightarrow Ba$ и $Pr \rightarrow Y$, соответственно), после чего практически линейно возрастает (см. рис. 4, а). Таким образом, значения S_{300} , характеризующие свойства электронной системы в нормальном состоянии, и критической температуры сверхпроводящего перехода T_c в исследованных системах изменяются аналогичным образом (сравните рис. 1 и рис. 4, а), но переход от постоянства к росту значений S_{300} происходит при меньших концентрациях примесей, чем переход к падению значений T_c . Причиной этого является то, что обе эти величины непосредственно связаны с положением уровня Ферми, и вид зависимостей $S_{300}(x)$ является дополнительным подтверждением реализации в исследованных системах эффекта его пиннинга в области пика кальциевых состояний.

Как видно из рис. 4, б, в отличие от коэффициента термоэдс, зависимости $Q_{300}(x)$ в исследованных системах выглядят по-разному. В образцах $Y_{0,85-x}Ca_{0,15}PrBa_2Cu_3O_y$ значение Q_{300} , как и величина S_{300} , не изменяется в области слабого легирования (но только до $x = 0,05$, т. е. до заметно меньших значений, чем в случае коэффициента термоэдс), а затем возрастает. В отличие от этого, в системе $Y_{0,85}Ca_{0,15}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$ значение Q_{300} слабо изменяется во всем исследованном диапазоне содержаний лантана. Таким образом, изменения значений S_{300} и Q_{300} при увеличении уровня легирования не коррелируют друг с другом, особенно в случае $Y_{0,85}Ca_{0,15}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$, в то время как при одиночных замещениях в системе $YBa_2Cu_3O_y$ подобная корреляция всегда наблюдается [5]. Данная особенность исследованных систем указывает на то, что изменение значений коэффициентов термоэдс и Нернста – Эттингсгаузена при легировании определяется воздействием примесей на различные параметры структуры энергетического спектра исследованных соединений.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что характер влияния легирования $YBa_2Cu_3O_y$ лантаном и празеодимом на значение критической температуры и поведение коэффициентов термоэдс и Нернста – Эттингсгаузена существенно изменяется при наличии в решетке данного соединения ионов кальция. Для выяснения механизмов, вызывающих это изменение, а также причин обнаруженных различий во влиянии двух исследованных замещений на поведение коэффициента Нернста – Эттингсгаузена ниже будет проведен количественный анализ полученных результатов на основе модели узкой зоны.

Анализ полученных экспериментальных данных

Для интерпретации полученных результатов мы использовали развитый нами подход, основанный на совместном количественном анализе температурных зависимостей коэффициентов термоэдс и Нернста – Эттингсгаузена в рамках феноменологической модели, основанной на предположении о наличии в энергетическом спектре ВТСП-материалов узкой проводящей зоны или узкого пика функции плотности электронных состояний $D(E)$ (далее – модель узкой зоны) [5, 49]. Условие узости зоны (сравнимость ее полуширины с величиной фермиевского размытия) позволяет аппроксимировать функции плотности состояний, дифференциальной проводимости $\sigma(E)$ и холловской проводимости $\sigma_H(E)$ прямоугольниками (в общем случае, различной ширины) [4 – 6, 49]. Дополнительный учет возможной асимметрии функций плотности состояний и закона дисперсии приводит к смещению центра прямоугольника, аппроксимирующего функцию $\sigma(E)$, а также точки смены знака функции $\sigma_H(E)$ относительно центра прямоугольника, аппроксимирующего функцию $D(E)$ [5, 49]. В рамках таких аппроксимаций, используя стандартные выражения для кинетических интегралов, удается получить аналитические выражения, описывающие температурные зависимости электрохимического потенциала и всех основных кинетических коэффициентов [4 – 6, 49]. При этом в формулы для удельного сопротивления и коэффициента Холла в качестве масштабных множителей входят неизвестные значения средних по зоне значений функций $\sigma(E)$ или/и $\sigma_H(E)$, что позволяет проводить только качествен-

ное сравнение экспериментальных и расчетных температурных зависимостей этих коэффициентов. В случае коэффициентов термоэдс и Нернста – Эттингсгаузена, благодаря виду соответствующих кинетических интегралов, эти значения сокращаются, что дает возможность использовать полученные для $S(T)$ и $Q(T)$ расчетные формулы для количественного анализа экспериментальных данных. Процедура вывода всех этих формул и их конкретный вид приведены в работах [4 – 6, 49].

В самом общем случае расчетные выражения для коэффициентов термоэдс и Нернста – Эттингсгаузена содержат шесть модельных параметров, каждый из которых имеет однозначный физический смысл. Этими параметрами являются: W_D и W_σ – полная эффективная ширина проводящей зоны и эффективная ширина интервала проводящих (делокализованных) состояний (соответствуют ширинам прямоугольников, аппроксимирующих функции $D(E)$ и $\sigma(E)$); F – степень заполнения зоны электронами, определяемая как отношение полного числа электронов к полному числу состояний в зоне; b – степень асимметрии зоны (определяет абсолютное значение энергетического сдвига bW_D между центрами прямоугольников $D(E)$ и $\sigma(E)$); k – степень асимметрии закона дисперсии (определяет абсолютное значение энергетического сдвига kW_D между центром прямоугольника $D(E)$ и точкой смены знака $\sigma_H(E)$); u – значение средней по зоне подвижности электронов. Несмотря на относительно большое количество подгоночных параметров, их значения можно практически однозначно определить при использовании совместного анализа экспериментальных данных, полученных для зависимостей $S(T)$ и $Q(T)$ и измеренных на одних и тех же образцах. Для этого необходимо на первом этапе проанализировать экспериментальные данные для коэффициента термоэдс, расчетная температурная зависимость которого определяется четырьмя из модельных параметров (W_D , W_σ , F и b), а затем, подставляя уже найденные их значения в расчетные выражения для коэффициента Нернста – Эттингсгаузена, определить значения двух последних параметров (k и u), при этом несколько уточнив, возможно, значения первых четырех [5, 49].

Описанный метод был использован для анализа экспериментальных данных, полученных для зависимостей $S(T)$ и $Q(T)$ для образцов систем $Y_{0,85-x}Ca_{0,15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ и $Y_{0,85}Ca_{0,15}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$, представленных выше. На рис. 2 и 3 приведены полученные в результате этого анализа расчетные кривые, показывающие, что во всех случаях нам удалось достичь их хорошего согласия с экспериментальными данными. Таким образом, для образцов всех исследованных составов были определены значения параметров энергетического спектра и системы носителей заряда, сравнительный анализ зависимостей которых от содержания легирующих примесей будет представлен ниже.

Рассмотрим сначала результаты, полученные из анализа зависимостей $S(T)$. Значение степени асимметрии зоны является практически неизменным для всех исследованных образцов и составляет $b \approx -0,018$. Это соответствует сделанному ранее выводу о том, что введение кальция в решетку $YBa_2Cu_3O_y$ во всех случаях приводит к появлению асимметрии проводящей зоны, степень которой изменяется по закону $b \approx -0,12z$, где z – содержание кальция (является неизменным в наших образцах) [7, 35]. Изменение энергетических размеров зоны показано на рис. 5 и 6. При этом вместо параметра W_σ мы используем здесь отношение $C = W_\sigma/W_D$, характеризующее степень делокализации зонных состояний [4, 6]. В области относительно слабого легирования (до $x = 0,150$ и $x = 0,175$ для примесей празеодима и лантана соответственно) значение полной эффективной ширины зоны W_D изменяется незначительно (особенно в случае замещения $La \rightarrow Ba$); дальнейшее увеличение уровня легирования приводит к сильному расширению проводящей зоны. Качественно аналогичным образом изменяется и степень делокализации состояний на краях зоны – доля локализованных состояний достаточно слабо увеличивается с ростом x в области слабого легирования (наблюдается незначительное падение значения параметра C) и сильно возрастает при $x > 0,150$ или $x > 0,175$.

Таким образом, в обеих исследованных системах модификация проводящей зоны под действием легирования происходит аналогичным образом, при этом изменение ее полной эффективной ширины коррелирует с изменением значения критической температуры (сравните рис. 1 и рис. 5), что является характерной особенностью леги-

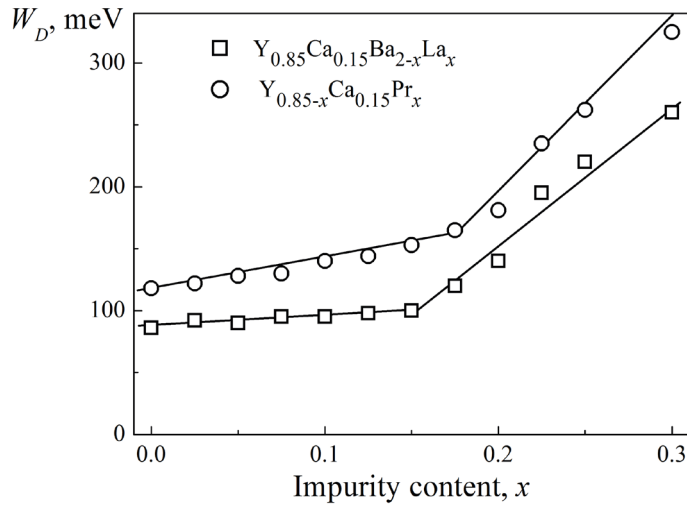


Рис. 5. Изменение полной эффективной ширины проводящей зоны с ростом уровня легирования в образцах $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ и $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$

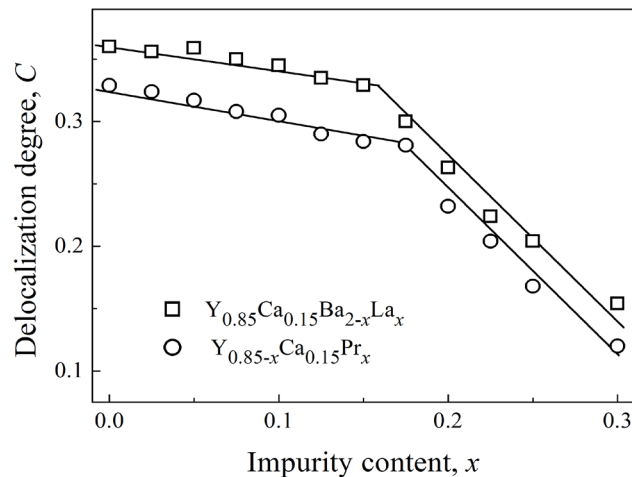


Рис. 6. Изменение степени делокализации состояний с ростом уровня легирования в образцах $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ и $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$

рованных ВТСП иттриевой системы при многих типах замещений [4]. Однако физическая причина этой модификации в двух исследованных системах является принципиально различной. В случае одиночного легирования лантаном в системе $YBa_{2-x}La_xCu_3O_y$ (при отсутствии дополнительных ионов кальция в решетке) значения W_D и C для близких к стехиометрии по кислороду образцов при $x < 0,10 - 0,15$ остаются почти неизменными, а затем наблюдается рост первого и уменьшение второго [43, 48]. Согласно данным статьи [43], причиной этого является то, что лантан в решетке $YBa_{2-x}La_xCu_3O_y$ имеет большую, чем замещаемый им барий, валентность, вследствие чего увеличение его содержания вызывает рост значения кислородного индекса y . При малом содержании лантана происходит дозаполнение кислородных позиций в цепочках CuO , вакантных в нелегированном образце, приводящее к частичному упорядочению кислородной подрешетки соединения, что компенсирует беспорядок, вносимый ионами лантана. Это и вызывает, в соответствии с моделью андерсоновской локализации состояний, слабое изменение эффективной ширины проводящей зоны и степени локализации

состояний. Дальнейшее увеличение x в соединении $\text{YBa}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ приводит к заполнению позиций мостикового кислорода, что, наряду со значительным увеличением содержания примеси лантана, приводит к росту степени разупорядочения решетки и, соответственно, к увеличению значения W_D . Дополнительное введение в решетку кальция вызывает уменьшение значения кислородного индекса [26 – 29], в результате дозаполнение позиций цепочечного кислорода в образцах $\text{Y}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ba}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ до его стехиометрического значения $y = 7$ происходит в большем диапазоне содержаний лантана. Это и приводит к расширению диапазона слабого изменения значений W_D и C , по сравнению со случаем системы $\text{YBa}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$. При этом слабое изменение, а не постоянство (как в $\text{YBa}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$) этих значений вызвано общим увеличением степени беспорядка в решетке за счет введения дополнительных ионов кальция и больших значений содержания лантана. Таким образом, в соединении $\text{Y}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ba}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ лантан оказывает на энергетические размеры зоны опосредованное влияние, через его воздействие на содержание кислорода, а механизм модификации проводящей зоны остается неизменным.

Иная ситуация наблюдается при легировании $\text{Y}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ празеодимом. Данная примесь является близкой к изовалентной и почти не оказывает влияния на содержание кислорода в образцах [45, 48]. Тем не менее, в системе $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с увеличением x происходит последовательный и существенный рост значений W_D (до $W_D = 260$ мэВ при $x = 0,2$), а также сильное увеличение степени локализации состояний (уменьшение параметра C), что вызвано эффектом гибридизации зонных состояний и состояний иона празеодима, оказывающим непосредственное воздействие на энергетическую структуру проводящей зоны [4, 48]. Чтобы объяснить данные для системы $\text{Y}_{0,85-x}\text{Ca}_{0,15-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, необходимо учесть, что, согласно результатам, полученным нами ранее, при одновременном введении в решетку ионов кальция и празеодима происходит их взаимодействие, приводящее к ослаблению указанного выше эффекта [40]. Как видно из рис. 5 и 6, характер зависимостей $W_D(x)$ и $C(x)$ изменяется при $x = 0,175$, т. е. при содержании празеодима, близком к содержанию кальция, введенного в систему $\text{Y}_{0,85-x}\text{Ca}_{0,15-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. Это позволяет сделать вывод, что ослабление воздействия празеодима на структуру проводящей зоны, наблюдаемое при $x = 0 - 0,175$, связано с влиянием ионов кальция, компенсирующих это воздействие. При больших значениях содержания празеодима его ионы оказывают на структуру проводящей зоны воздействие, аналогичное случаю одиночного легирования данной примесью, что и приводит к усилению зависимостей $W_D(x)$ и $C(x)$ при $x > 0,175$. Таким образом, в отличие от примеси лантана в системе $\text{Y}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ba}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$, празеодим в системе $\text{Y}_{0,85-x}\text{Ca}_{0,15-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ оказывает непосредственное воздействие на структуру проводящей зоны, а механизм этого воздействия изменяется после достижения значения содержания празеодима, соответствующего числу введенных в решетку ионов кальция.

Дополнительно отметим, что характер зависимости $F(x)$ для системы $\text{Y}_{0,85-x}\text{Ca}_{0,15-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ также отличается от случая одиночного легирования празеодимом: в области слабого легирования значения степени заполнения уменьшаются, а в области сильного – возрастают. Это дополнительно подтверждает вывод об изменении при $x \approx 0,175$ механизма воздействия празеодима на параметры нормального состояния в системе $\text{Y}_{0,85-x}\text{Ca}_{0,15-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

Перейдем теперь к результатам, полученным из анализа экспериментальных данных по температурным зависимостям коэффициента Нернста – Эттингсгаузена. На рис. 7 представлены зависимости подвижности электронов от содержания вводимых примесей, а на рис. 8 – аналогичные зависимости для значения энергетического сдвига точки смены знака функции $\sigma_H(E)$ от центра проводящей зоны kW_D , определенного по найденным значениям степени асимметрии закона дисперсии k . Отметим, что подвижность, определяемая из анализа зависимостей $Q(T)$ в рамках модели узкой зоны, не является часто используемой в физике полупроводников «нернстовской» подвижностью, определяемой просто как $Q/(k_B/e)$, где k_B – постоянная Больцмана, e – заряд электрона, а представляет собой значение истинной подвижности носителей заряда ($u = e\tau/m$, где τ – время релаксации, а m – эффективная масса электронов), усредненное по всей узкой проводящей зоне. При анализе изменения подвижности с ростом уровня

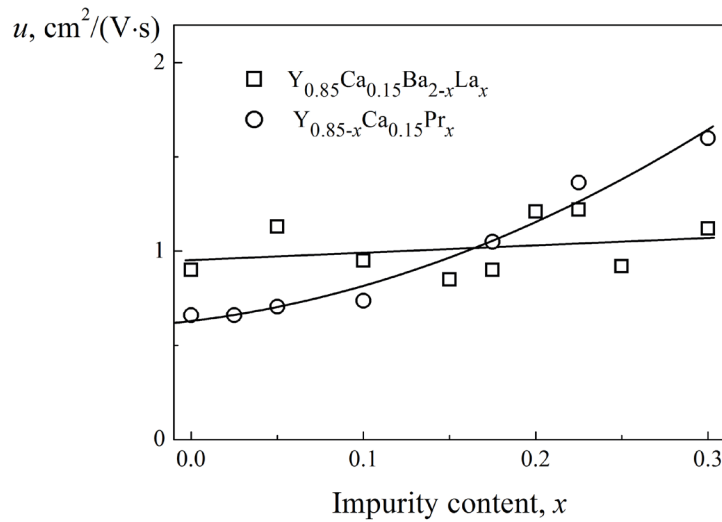


Рис. 7. Изменение значения подвижности электронов с ростом уровня легирования в образцах $\text{Y}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ и $\text{Y}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ba}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$

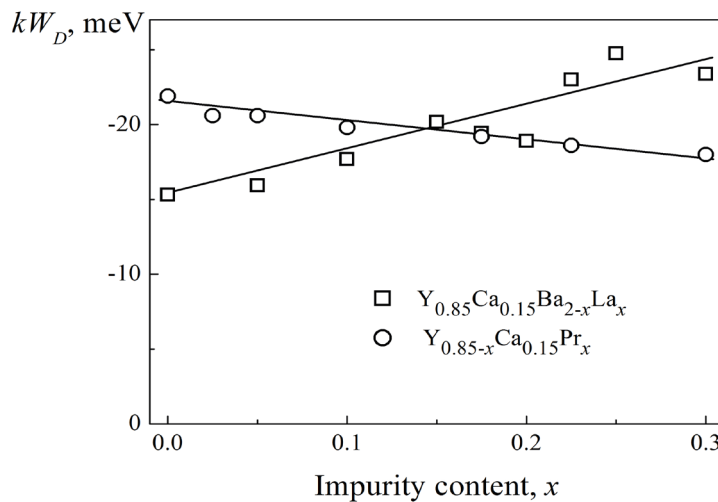


Рис. 8. Изменение степени асимметрии закона дисперсии с ростом уровня легирования в образцах $\text{Y}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ и $\text{Y}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ba}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$

легирования необходимо учитывать следующие обстоятельства. С ростом содержания примесей, как говорилось выше, изменяется степень разупорядочения решетки, о значении которой можно судить по зависимости $C(x)$, а также эффективная ширина проводящей зоны W_D . Оба этих фактора оказывают непосредственное влияние на значение подвижности электронов. При этом увеличение беспорядка приводит к увеличению частоты рассеяния, т. е. уменьшению времени релаксации и, соответственно, уменьшению значения подвижности, а расширение зоны вызывает уменьшение значения эффективной массы электронов, что приводит к росту этого значения. Поскольку типичной для ВТСП ситуацией является одновременно происходящие под действием легирования расширение зоны и увеличение степени локализации состояний, вызванные реализацией андерсоновского механизма локализации состояний [4], эти два фактора оказывают на значение u противоположное влияние, и результирующая зависимость $u(x)$ зависит от того, влияние какого из них будет преобладающим.

Как видно на рис. 7, значение подвижности остается почти неизменным ($\mu \approx 1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) в системе $\text{Y}_{0,85-x}\text{Ca}_{0,15-x}\text{Ba}_2\text{LaCu}_3\text{O}_y$ и возрастает с ростом x , хотя и достаточно слабо, в системе $\text{Y}_{0,85-x}\text{Ca}_{0,15-x}\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. В первой системе в диапазоне $x \leq 0,15$ происходит достаточно слабое расширение зоны и незначительное увеличение доли локализованных состояний (см. рис. 5 и 6). При этом одновременное уменьшение значений τ и m приводит к тому, что значение подвижности остается почти неизменным. При $x > 0,15$ происходит более сильное расширение зоны, но одновременно усиливается и возрастание степени локализации состояний, что и приводит к сохранению постоянства значений подвижности. В системе $\text{Y}_{0,85-x}\text{Ca}_{0,15-x}\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, несмотря на изменения характера зависимостей $W_D(x)$ и $C(x)$ при $x \approx 0,175$, во всем диапазоне легирования происходит более сильное расширение зоны, чем в системе $\text{Y}_{0,85-x}\text{Ca}_{0,15-x}\text{Ba}_2\text{LaCu}_3\text{O}_y$, в результате чего эффект уменьшения значения эффективной массы электронов не полностью компенсируется уменьшением времени релаксации, и значение подвижности слабо возрастает.

Что касается степени асимметрии закона дисперсии, то, как видно на рис. 8, изменение значения энергетического сдвига точки смены знака функции $\sigma_n(E)$ с ростом уровня легирования в исследованных системах происходит противоположным образом. Отметим, что в отличие от асимметрии функции плотности состояний (определяется в используемой модели значением параметра b и наблюдается для ВТСП иттриевой системы только в случае легирования кальцием) [4], наличие асимметрии закона дисперсии характерно для образцов любых составов и является общим свойством этого закона для системы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [5]. В системе $\text{Y}_{0,85-x}\text{Ca}_{0,15-x}\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ увеличение содержания празеодима приводит к уменьшению абсолютного значения kW_D , что дополнительно указывает на наличие непосредственного влияния данной примеси на структуру энергетического спектра. Что касается системы $\text{Y}_{0,85-x}\text{Ca}_{0,15-x}\text{Ba}_2\text{LaCu}_3\text{O}_y$, то в этом случае абсолютное значение kW_D увеличивается, хотя и незначительно (менее чем на 8 мэВ во всем исследованном диапазоне легирования). Считается, что лантан оказывает на свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ опосредованное влияние (прежде всего, за счет его воздействия на изменение состояния кислородной подсистемы). Полученные нами результаты показывают, что данная примесь тем не менее приводит к незначительной модификации структуры проводящей зоны.

В заключение сопоставим изменения, происходящие под действием легирования исследованных систем в энергетическом спектре в нормальном состоянии и в сверхпроводящих свойствах. Согласно результатам, полученным ранее для легированных ВТСП системы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, значение критической температуры оказывается непосредственно связанным со значением функции плотности электронных состояний на уровне Ферми $D(E_F)$, как и в классической теории сверхпроводимости [4]. В рамках используемого нами способа аппроксимации функции $D(E)$ последнее, в свою очередь, определяется эффективной шириной зоны: чем больше значение W_D , тем меньше (при условии сохранения полного числа электронных состояний в зоне) значение $D(E_F)$. Поскольку для большинства неизовалентных катионных замещений в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ наблюдается достаточно сильное расширение проводящей зоны с ростом уровня легирования, влияние иных особенностей строения энергетического спектра на значение $D(E_F)$ является менее существенным, что приводит к наличию близкой к универсальной корреляции между значениями T_c и W_D для системы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с различными типами замещений [4]. Однако при наличии в решетке данного соединения ионов кальция необходимо учитывать специфику воздействия этой примеси на структуру проводящей зоны, а именно — появление в ней дополнительного пика кальциевых состояний вблизи середины зоны. Для выяснения характера изменения значения $D(E_F)$ в таком случае необходимо знать положение уровня Ферми в образцах различного состава. В случае несимметричной зоны положение E_F относительно середины интервала проводящих состояний в области низких (т. е. близких к T_c) температур можно вычислить по формуле $E_F = (F - 0,5)W_D - bW_D$ [50].

Результаты данного расчета для исследованных систем приведены на рис. 9. Видно, что в области слабого легирования значение E_F либо изменяется очень незначительно (для $\text{Y}_{0,85-x}\text{Ca}_{0,15-x}\text{Ba}_2\text{LaCu}_3\text{O}_y$), либо вообще остается постоянным (для $\text{Y}_{0,85-x}\text{Ca}_{0,15-x}\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$), а при достаточно сильном увеличении уровня легирования уровень Ферми начинает

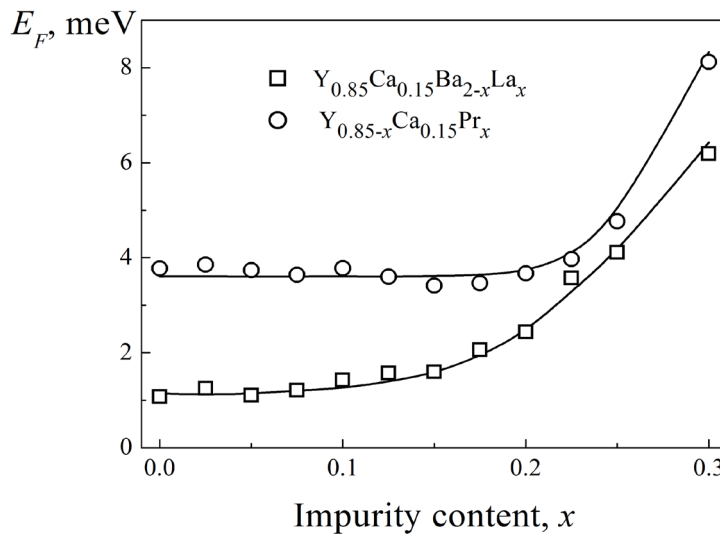


Рис. 9. Изменение положения уровня Ферми с ростом уровня легирования в образцах $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ и $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$

смещаться вверх по шкале энергии. Это говорит о том, что при низких концентрациях примесей происходит пиннинг уровня Ферми в области пика кальциевых состояний, что и приводит, наряду со слабым расширением проводящей зоны, к сохранению или слабому падению значений $D(E_F)$ и, соответственно, T_c (см. рис. 1). С ростом содержания примесей выше $x = 0,15 - 0,20$ уровень Ферми выходит из области этого пика, а сильное расширение проводящей зоны приводит к значительному уменьшению значений $D(E_F)$ и T_c .

Таким образом, результаты, полученные из количественного анализа зависимостей $S(T)$ и $Q(T)$, позволяют не только установить механизм влияния исследованных примесей на строение энергетического спектра и параметры системы носителей заряда в исследованных системах, но и объяснить особенности наблюдаемого изменения значения критической температуры с ростом содержания этих примесей.

Заключение

В данной работе проведено сравнительное экспериментальное исследование поведения коэффициентов термоэдс и Нернста – Эттингсгауэна в легированных ВТСП иттриевой системы состава $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$ и $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$, а также количественный анализ температурных зависимостей этих коэффициентов на основе модели узкой зоны. Получены следующие основные результаты и сделаны следующие выводы.

1. Зависимости критической температуры и абсолютных значений коэффициентов термоэдс и Нернста – Эттингсгауэна от содержания примесей лантана в позиции бария, а также празеодима в позиции иттрия существенно изменяются в случае дополнительного легирования исследованных образцов кальцием, при этом зависимости значений T_c и $S(T = 300\text{ K})$ от содержания этих двух примесей имеют качественно схожий вид, а вид зависимостей $Q(T = 300\text{ K})$ качественно различен.

2. На основании количественного анализа полученных экспериментальных данных определены значения всех основных параметров энергетического спектра и системы носителей заряда в исследованных системах и проанализирован характер и механизмы их изменения с ростом уровня легирования.

3. Несмотря на выявленное качественное сходство характера изменений в энергетической структуре проводящей зоны под действием легирования лантаном и празеодимом, механизмы влияния этих примесей принципиально различны. Влияние замещения $La \rightarrow Ba$ преимущественно связано с вызываемым данной примесью изменением в содержании кислорода, которое было дополнительно уменьшено за счет введения ионов

кальция в решетку. Изменение характера влияния празеодима, по сравнению со случаем одиночного легирования, вызвано ослаблением эффекта гибридизации зонных состояний и состояний иона празеодима, возникающего за счет взаимодействия последних с введенными в решетку ионами кальция.

4. Различия в концентрационных зависимостях подвижности электронов в системах $Y_{0,85-x}Ca_{0,15-x}PrBa_2Cu_3O_y$ и $Y_{0,85-x}Ca_{0,15-x}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$ связаны с количественными различиями во влиянии этих примесей на эффективную ширину проводящей зоны и степень локализации состояния в ней. При этом исследованные примеси оказывают различное, хотя и достаточно слабое, влияние на вид закона дисперсии электронов в системе $YBa_2Cu_3O_y$.

5. Показано, что обнаруженные особенности зависимостей критической температуры от содержания примесей в исследованных системах можно объяснить на основании анализа происходящей при легировании модификации структуры энергетического спектра в нормальном состоянии при учете наличия дополнительного пика функции плотности электронных состояний и эффекта пиннинга уровня Ферми в области этого пика.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iye Y. Transport properties in high T_c cuprates // Physical Properties of High Temperature Superconductors. Vol. III. Ginsberg D. M. (Editor). Singapore: World Scientific, 1992. Pp. 285–361.
2. Kaiser A. B., Ucher C. Thermoelectricity of high-temperature superconductors // Studies of High Temperature Superconductors. Vol. 7. Narlikar A. V. (Editor). New York: Nova Science Publishers, 1991. Pp. 353–392.
3. Ong N. P. The Hall effect and its relations to other transport phenomena in the normal state of the high temperature superconductors // Physical Properties of High Temperature Superconductors. Vol. II. Ginsberg D. M. (Editor). Singapore: World Scientific, 1990. Pp. 459–507.
4. Gasumyants V. E. Analysis of the electron transport phenomena in HTSC-materials as the method of studying the band spectrum and its transformation under doping by different impurities // Advances in Condensed Matter and Materials Research. Vol. 1. Gerard F. (Editor). New York: Nova Science Publishers, 2001. Pp. 135–200.
5. Gasumyants V. E., Martynova O. A. Experimental investigation and quantitative analysis of the normal-state Nernst coefficient in doped high-temperature superconductors of the $YBa_2Cu_3O_y$ system // High-Temperature Superconductors: Occurrence, Synthesis and Applications. Miryala M., Koblishka M. R. (Editors). New York: Nova Science Publishers, 2018. Pp. 95–152.
6. Gasumyants V. E., Kaidanov V. I., Vladimirskaia E. V. The electron transport phenomena in Y-based HTSC's and their analysis on the basis of phenomenological narrow-band theory. The band structure transformation with oxygen content and substitution for Cu // Physica C: Superconductivity and its Applications. 1995. Vol. 248. No. 3–4. Pp. 255–275.
7. Gasumyants V. E., Martynova O. A. Specific features of the thermopower behavior of calcium-containing Y-based high-temperature superconductors: Experimental investigation and interpretation // Horizons in World Physics. Vol. 291. Reimer A. (Editor). New York: Nova Science Publishers, 2017. Pp. 129–216.
8. Das A. N., Ghosh B., Choudhury P. Superconductivity, antiferromagnetism, Hall coefficient and the thermoelectric power for a single-band Hubbard model // Physica C: Superconductivity and its Applications. 1989. Vol. 158. No. 1–2. Pp. 311–325.
9. Trugman S. A. Explanation of normal-state properties of high-temperature superconductors // Physical Review Letters. 1990. Vol. 65. No. 4. Pp. 500–503.
10. Nagaosa N., Lee P. A. Normal state properties of the uniform resonating-valence-bond state // Physical Review Letters. 1990. Vol. 64. No. 19. Pp. 2450–2453.
11. Kresin V. Z., Wolf S. A. Major normal and superconducting parameters of high- T_c oxides // Physical Review B. 1990. Vol. 41. No. 7. Pp. 4278–4285.
12. Newns D. M., Tsuei C. C., Huebener R. P., van Bentum P. J. M., Pattnaik P. C., Chi C. C. Quasiclassical transport at a van Hove singularity in cuprate superconductors // Physical Review Letters. 1994. Vol. 73. No. 12. Pp. 1695–1698.
13. Moshchalkov V. V. Transport properties of high- T_c superconductors // Solid State Communications. 1990. Vol. 73. No. 11. Pp. 777–781.



14. Cohn J. L., Skelton E. F., Wolf S. A., Liu J. Z. In-plane thermoelectric power of untwinned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Physical Review B*. 1992. Vol. 45. No. 22. Pp. 13140–13143.
15. Bar-Ad S., Fisher B., Ashkenazi J., Genossar J. Two models for the transport properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ in its normal state // *Physica C: Superconductivity and its Applications*. 1988. Vol. 156. No. 5. Pp. 741–749.
16. Aleksandrov A. S., Bratkovsky A. M., Mott N. F. Hall effect and resistivity of high- T_c oxides in the bipolaron model // *Physical Review Letters*. 1994. Vol. 72. No. 11. Pp. 1734–1737.
17. Xu Z. A., Ong N. P., Wang Y., Kakeshita T., Uchida S. Vortex-like excitations and the onset of superconducting phase fluctuation in underdoped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ // *Nature*. 2000. Vol. 406. 3 August. Pp. 486–488.
18. Wang Y., Xu Z. A., Kakeshita T., Uchida S., Ono S., Ando Y., Ong N. P. Onset of the vortex-like Nernst signal above T_c in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{CuO}_6$ // *Physical Review B*. 2001. Vol. 64. No. 22. P. 224519.
19. Capan C., Behnia K., Hinderer J., Jansen A. G. M., Lang W., Marcenat C., Marin C., Flouquet J. Entropy of vortex cores near the superconductor-insulator transition in an underdoped cuprate // *Physical Review Letters*. 2002. Vol. 88. No. 5. P. 056601.
20. Wang Y., Li L., Ong N. P. Nernst effect in high- T_c superconductors // *Physical Review B*. 2006. Vol. 73. No. 2. P. 024510.
21. Rullier-Albenque F., Tourbot R., Alloul H., Lejay P., Colson D., Forget A. Nernst effect and disorder in the normal state of high- T_c cuprates // *Physical Review Letters*. 2006. Vol. 96. No. 6. P. 067002.
22. Wang Y., Ong N. P., Xu Z. A., Kakeshita T., Uchida S., Bonn D. A., Liang R., Hardy W. N. High field phase diagram of cuprates derived from the Nernst effect // *Physical Review Letters*. 2002. Vol. 88. No. 25. P. 257003.
23. Tan S., Levin K. Nernst effect and anomalous transport in cuprates: A preformed-pair alternative to the vortex scenario // *Physical Review B*. 2004. Vol. 69. No. 6. P. 064510.
24. Alexandrov A. S., Zavaritsky N. V. Nernst effect in poor conductors and in the cuprate superconductors // *Physical Review Letters*. 2004. Vol. 93. No. 21. P. 217002.
25. Felner I. The effect of chemical substitution on superconductivity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // *Thermochimica Acta*. 1991. Vol. 174. 15 January. Pp. 41–69.
26. Chandrahoo M. R., Mulla I. S., Gorwadkar S. M., Sinha A. P. Calcium substitution at yttrium site in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ // *Applied Physics Letters*. 1990. Vol. 56. No. 2. P. 183–185.
27. Fisher B., Genossar J., Kuper C. G., Patlagan L., Reisner G. M., Knizhnik A. Effects of substituting calcium for yttrium on the properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Physical Review B*. 1993. Vol. 47. No. 10. Pp. 6054–6059.
28. Гасумянц В. Э., Владимирская Е. В., Елизарова М. В., Агеев Н. В. О возможности внесения кальция дополнительных состояний в проводящую зону при легировании $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ // *Физика твердого тела*. 1998. Т. 40. № 12. С. 2145–2152.
29. Awana V. P. S., Malik S. K., Yelon W. B. Structural aspects and superconductivity in oxygen-deficient $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($y \approx 0.3$) systems: A neutron-diffraction study // *Physica C: Superconductivity and its Applications*. 1996. Vol. 261. No. 3–4. Pp. 271–278.
30. Suard E., Maignan A., Caignaert V., Raveau B. Effect of Y-Ca substitution upon superconductivity in the oxide $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ // *Physica C: Superconductivity and its Applications*. 1992. Vol. 200. No. 1–2. Pp. 43–49.
31. Gasumyants V. E., Vladimirskaya E. V., Patrino I. B. Transport properties, band spectrum, and superconductivity in the $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-z}\text{Co}_z\text{O}_y$ system // *Physica C: Superconductivity and its Applications*. 1994. Vol. 235–240. Part 2. Pp. 1467–1468.
32. Владимирская Е. В., Гасумянц В. Э., Патрина И. Б. Влияние двойных замещений на транспортные свойства, сверхпроводимость и зонный спектр в системе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ // *Физика твердого тела*. 1995. Т. 37. № 7. С. 1990–1996.
33. Gasumyants V. E., Elizarova M. V., Vladimirskaya E. V., Patrino I. B. Ca effect on the normal-state and superconducting properties of Y-based HTS // *Physica C: Superconductivity and its Applications*. 2000. Vol. 341–348. Part 1. Pp. 585–588.
34. Martynova O. A., Potapov D. V., Gasumyants V. E., Vladimirskaya E. V. Mechanism of a strong rise of T_c due to the calcium doping in $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_y$ // *Physica C: Superconductivity and its Applications*. 2011. Vol. 471. No. 1–9. Pp. 308–313.

35. Komarova O. S., Martynova O. A., Gasumyants V. E. Doping-induced variations of the Fermi level in calcium-containing Y-based HTSC and their influence on the critical temperature // *Physica C: Superconductivity and its Applications*. 2013. Vol. 495. 15 December. Pp. 19–24.
36. Gasumyants V. E., Elizarova M. V., Patrino I. B. Thermopower in $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu_3O_y$ and $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ // *Physical Review B*. 1999. Vol. 59. No. 9. Pp. 6550–6556.
37. Елизарова М. В., Гасумянц В. Э. Сверхпроводимость, коэффициент термоэдс и трансформация зонного спектра в $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ ($x = 0 - 0.3$) // *Физика твердого тела*. 1999. Т. 41. № 8. С. 1363–1371.
38. Gasumyants V. E., Elizarova M. V., Patrino I. B. Thermoelectric power and band spectrum transformation in $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu_3O_y$ // *Superconductor Science and Technology*. 2000. Vol. 13. No. 12. Pp. 1600–1606.
39. Елизарова М. В., Мартынова О. А., Потапов Д. В., Гасумянц В. Э., Мезенцева Л. П. Модификация зонного спектра и динамика сверхпроводящих свойств в системе $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Zn_xO_y$ // *Физика твердого тела*. 2005. Т. 47. № 3. С. 422–426.
40. Мартынова О. А., Гасумянц В. Э. Механизм модификации свойств нормального состояния и значения критической температуры при одновременном легировании $YBa_2Cu_3O_y$ кальцием и празеодимом // *Физика твердого тела*. 2006. Т. 48. № 7. С. 1157–1163.
41. Liang R., Itoh M., Nakamura T., Aoki R. The effect of La substitution on the superconductivity of $Ba_2YCu_3O_y$ // *Physica C: Superconductivity and its Applications*. 1989. Vol. 157. No. 1. Pp. 83–88.
42. Tokiwa A., Syono Y., Kikuchi M., Suzuki R., Kajitani T., Kobayashi N., Sasaki T., Nakatsu O., Muto Y. Crystal structure and superconductivity controlled by cation substitution and oxygen annealing in $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ and $YBa_{2-x}La_xCu_3O_y$ // *Japanese Journal of Applied Physics*. 1988. Vol. 27. No. 6A. Pp. L1009–L1012.
43. Гасумянц В. Э., Владимирская Е. В., Патрина И. Б. Анализ поведения коэффициента термоэдс в системе $YBa_{2-x}La_xCu_3O_y$. Корреляция между параметрами зонного спектра в нормальной фазе и критической температурой // *Физика твердого тела*. 1998. Т. 40. № 1. С. 17–22.
44. Гасумянц В. Э., Владимирская Е. В., Елизарова М. В., Патрина И. Б. Сравнительный анализ влияния La и Co на сверхпроводимость и зонный спектр $YBa_2Cu_3O_y$ при различном содержании кислорода // *Физика твердого тела*. 1999. Т. 41. № 3. С. 389–394.
45. Guo G. V., Timmerman W. M. Suppression of superconductivity in $PrBa_2Cu_3O_7$: 4f and conduction-band hybridization effect // *Physical Review B*. 1990. Vol. 41. No. 10. Pp. 6372–6378.
46. Neumeier J. J., Maple M. B., Torikachvili M. S. Pressure dependence of the superconducting transition temperature of $(Y_{1-x}Pr_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ compounds: Evidence for 4f electron hybridization // *Physica C: Superconductivity and its Applications*. 1988. Vol. 156. No. 4. Pp. 574–578.
47. Kao H.-C. I., Yu F. C., Guan W. Hole localization in Pr-doped $RBa_2Cu_3O_{7-y}$ system // *Physica C: Superconductivity and its Applications*. 1997. Vol. 292. No. 1–2. Pp. 53–58.
48. Гасумянц В. Э., Владимирская Е. В., Патрина И. Б. Анализ возможных причин подавления сверхпроводимости в системе $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ на основе данных о поведении коэффициента термоэдс // *Физика твердого тела*. 1997. Т. 39. № 9. С. 1520–1525.
49. Агеев Н. В., Гасумянц В. Э. Анализ особенностей поведения коэффициента Нернста — Эттингсгаузена в проводниках с узкой проводящей зоной и применение его результатов к случаю ВТСП-материалов // *Физика твердого тела*. 2001. Т. 43. № 10. С. 1761–1771.
50. Комарова О. С., Гасумянц В. Э. Определение параметров нормального состояния в легированных иттриевых ВТСП на основе анализа коэффициента термоэдс в рамках различных моделей электронного транспорта // *Физика твердого тела*. 2010. Т. 52. № 4. С. 625–632.

REFERENCES

1. Iye Y., Transport properties in high T_c cuprates, *Physical Properties of High Temperature Superconductors*, Vol. III, Ginsberg D. M. (Editor), World Scientific, Singapore (1992) 285–361.
2. Kaiser A. B., Ucher C., Thermoelectricity of high-temperature superconductors, *Studies of High Temperature Superconductors*, Vol. 7, Narlikar A. V. (Editor), Nova Science Publishers, New York (1991) 353–392.
3. Ong N. P., The Hall effect and its relations to other transport phenomena in the normal state of the high temperature superconductors, *Physical Properties of High Temperature Superconductors*, Vol. II. Ginsberg D. M. (Editor), World Scientific, Singapore (1990) 459–507.



4. **Gasumyants V. E.**, Analysis of the electron transport phenomena in HTSC-materials as the method of studying the band spectrum and its transformation under doping by different impurities, *Advances in Condensed Matter and Materials Research*, Vol. 1. Gerard F. (Editor), Nova Science Publishers, New York (2001) 135–200.
5. **Gasumyants V. E., Martynova O. A.**, Experimental investigation and quantitative analysis of the normal-state Nernst coefficient in doped high-temperature superconductors of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ system // *High-Temperature Superconductors: Occurrence, Synthesis and Applications*. Miryala M., Koblishka M. R. (Editors). New York: Nova Science Publishers, 2018. Pp. 95–152.
6. **Gasumyants V. E., Kaidanov V. I., Vladimirkaya E. V.**, The electron transport phenomena in Y-based HTSC's and their analysis on the basis of phenomenological narrow-band theory. The band structure transformation with oxygen content and substitution for Cu, *Phys. C: Supercond. Appl.* 248 (3–4) (1995) 255–275.
7. **Gasumyants V. E., Martynova O. A.**, Specific features of the thermopower behavior of calcium-containing Y-based high-temperature superconductors: Experimental investigation and interpretation, *Horizons in World Physics*, Vol. 291. Reimer A. (Editor), Nova Science Publishers, New York (2017) 129–216.
8. **Das A. N., Ghosh B., Choudhury P.**, Superconductivity, antiferromagnetism, Hall coefficient and the thermoelectric power for a single-band Hubbard model, *Phys. C: Supercond. Appl.* 158 (1–2) (1989) 311–325.
9. **Trugman S. A.**, Explanation of normal-state properties of high-temperature superconductors, *Phys. Rev. Lett.* 65 (4) (1990) 500–503.
10. **Nagaosa N., Lee P. A.**, Normal state properties of the uniform resonating-valence-bond state, *Phys. Rev. Lett.* 64 (19) (1990) 2450–2453.
11. **Kresin V. Z., Wolf S. A.**, Major normal and superconducting parameters of high- T_c oxides, *Phys. Rev. B.* 41 (7) (1990) 4278–4285.
12. **Newns D. M., Tsuei C. C., Huebener R. P., et al.**, Quasiclassical transport at a van Hove singularity in cuprate superconductors, *Phys. Rev. Lett.* 73 (12) (1994) 1695–1698.
13. **Moshchalkov V. V.**, Transport properties of high- T_c superconductors, *Solid State Commun.* 73 (11) (1990) 777–781.
14. **Cohn J. L., Skelton E. F., Wolf S. A., Liu J. Z.**, In-plane thermoelectric power of untwinned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, *Phys. Rev. B.* 45 (22) (1992) 13140–13143.
15. **Bar-Ad S., Fisher B., Ashkenazi J., Genossar J.**, Two models for the transport properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ in its normal state, *Phys. C: Supercond. Appl.* 156 (5) (1988) 741–749.
16. **Aleksandrov A. S., Bratkovsky A. M., Mott N. F.**, Hall effect and resistivity of high- T_c oxides in the bipolaron model, *Phys. Rev. Lett.* 72 (11) (1994) 1734–1737.
17. **Xu Z. A., Ong N. P., Wang Y., et al.**, Vortex-like excitations and the onset of superconducting phase fluctuation in underdoped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, *Nature*. 406 (3 August) (2000) 486–488.
18. **Wang Y., Xu Z. A., Kakeshita T., et al.**, Onset of the vortex-like Nernst signal above T_c in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{CuO}_6$, *Phys. Rev. B.* 64 (22) (2001) 224519.
19. **Capan C., Behnia K., Hinderer J., et al.**, Entropy of vortex cores near the superconductor-insulator transition in an underdoped cuprate, *Phys. Rev. Lett.* 88 (5) (2002) 056601.
20. **Wang Y., Li L., Ong N. P.**, Nernst effect in high- T_c superconductors, *Phys. Rev. B.* 73 (2) (2006) 024510.
21. **Rullier-Albenque F., Tourbot R., Alloul H., et al.**, Nernst effect and disorder in the normal state of high- T_c cuprates, *Phys. Rev. Lett.* 96 (6) (2006) 067002.
22. **Wang Y., Ong N. P., Xu Z. A., et al.**, High field phase diagram of cuprates derived from the Nernst effect, *Phys. Rev. Lett.* 88 (25) (2002) 257003.
23. **Tan S., Levin K.**, Nernst effect and anomalous transport in cuprates: A preformed-pair alternative to the vortex scenario, *Phys. Rev. B.* 69 (6) (2004) 064510.
24. **Aleksandrov A. S., Zavaritsky N. V.**, Nernst effect in poor conductors and in the cuprate superconductors, *Phys. Rev. Lett.* 93 (21) (2004) 217002.
25. **Felner I.**, The effect of chemical substitution on superconductivity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, *Thermochim. Acta.* 174 (15 January) (1991) 41–69.
26. **Chandrahod M. R., Mulla I. S., Gorwadkar S. M., Sinha A. P.**, Calcium substitution at yttrium site in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, *Appl. Phys. Lett.* 56 (2) (1990) 183–185.

27. Fisher B., Genossar J., Kuper C.G. et al., Effects of substituting calcium for yttrium on the properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, Phys. Rev. B. 47 (10) (1993) 6054–6059.
28. Gasumyants V. E., Vladimirskaia E. V., Elizarova M. V., Ageev N. V., The possibility of introducing additional states in the conduction band of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ by Ca doping, Phys. Solid State. 40 (12) (1998) 1943–1949.
29. Awana V. P. S., Malik S. K., Yelon W. B., Structural aspects and superconductivity in oxygen-deficient $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($y \approx 0.3$) systems: A neutron-diffraction study, Phys. C: Supercond. Appl. 261 (3–4) (1996) 271–278.
30. Suard E., Maignan A., Caignaert V., Raveau B., Effect of Y-Ca substitution upon superconductivity in the oxide $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$, Phys. C: Supercond. Appl. 200 (1–2) (1992) 43–49.
31. Gasumyants V. E., Vladimirskaia E. V., Patrino I. B., Transport properties, band spectrum, and superconductivity in the $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-z}\text{Co}_z\text{O}_y$ system, Phys. C: Supercond. Appl. 235–240 (Part 2) (1994) 1467–1468.
32. Vladimirskaia E. V., Gasumyants V. E., Patrino I. B., Influence of double substitutions on transport properties, superconductivity, and band spectrum in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ system, Phys. Solid State. 37 (7) (1995) 1084–1087.
33. Gasumyants V. E., Elizarova M. V., Vladimirskaia E. V., Patrino I. B., Ca effect on the normal-state and superconducting properties of Y-based HTS, Phys. C: Supercond. Appl. 341–348 (Part 1) (2000) 585–588.
34. Martynova O. A., Potapov D. V., Gasumyants V. E., Vladimirskaia E. V., Mechanism of a strong rise of T_c due to the calcium doping in $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_y$, Phys. C: Supercond. Appl. 471 (1–9) (2011) 308–313.
35. Komarova O. S., Martynova O. A., Gasumyants V. E., Doping-induced variations of the Fermi level in calcium-containing Y-based HTSC and their influence on the critical temperature, Phys. C: Supercond. Appl. 495 (15 December) (2013) 19–24.
36. Gasumyants V. E., Elizarova M. V., Patrino I. B., Thermopower in $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ and $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$, Phys. Rev. B. 59 (9) (1999) 6550–6556.
37. Elizarova M. V., Gasumyants V. E., Superconductivity, Seebeck coefficient, and band structure transformation in $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ ($x = 0 - 0.3$), Phys. Solid State. 41 (8) (1999) 1248–1255.
38. Gasumyants V. E., Elizarova M. V., Patrino I. B., Thermoelectric power and band spectrum transformation in $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$, Superconduct. Sci. Technol. 13 (12) (2000) 1600–1606.
39. Elizarova M. V., Martynova O. A., Potapov D. V., et al., Band spectrum modification and dynamics of superconducting properties in the $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ system, Phys. Solid State. 47 (3) (2005) 434–438.
40. Martynova O. A., Gasumyants V. E., Mechanism governing modification of the properties of the normal state and the critical temperatures under codoping of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ by calcium and praseodymium, Phys. Solid State. 48 (7) (2006) 1223–1229.
41. Liang R., Itoh M., Nakamura T., Aoki R., The effect of La substitution on the superconductivity of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$, Phys. C: Supercond. Appl. 157 (1) (1989) 83–88.
42. Tokiwa A., Syono Y., Kikuchi M., et al., Crystal structure and superconductivity controlled by cation substitution and oxygen annealing in $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ and $\text{YBa}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$, Jap. J. Appl. Phys. 27 (6A) (1988) L1009–L1012.
43. Gasumyants V. E., Vladimirskaia E. V., Patrino I. B., The behavior of thermopower in the $\text{YBa}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ system. Correlation between the band parameters, Phys. Solid State. 40 (1) (1998) 14–18.
44. Gasumyants V. E., Vladimirskaia E. V., Elizarova M. V., Patrino I. B., Comparative analysis of the effect of La and Co on the superconductivity and energy band spectrum of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ for different oxygen content, Phys. Solid State. 41 (3) (1999) 350–354.
45. Guo G. V., Timmerman W. M., Suppression of superconductivity in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: 4f and conduction-band hybridization effect, Phys. Rev. B. 41 (10) (1990) 6372–6378.
46. Neumeier J. J., Maple M. B., Torikachvili M. S., Pressure dependence of the superconducting transition temperature of $(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ compounds: Evidence for 4f electron hybridization, Phys. C: Supercond. Appl. 156 (4) (1988) 574–578.
47. Kao H.-C. I., Yu F. C., Guan W., Hole localization in Pr-doped $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ system, Phys. C: Supercond. Appl. 292 (1–2) (1997) 53–58.
48. Gasumyants V. E., Vladimirskaia E. V., Patrino I. B., Analysis of the possible reasons for the



suppression of superconductivity in the $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ system on the basis of thermoelectric power data, Phys. Solid State. 39 (9) (1997) 1352–1357.

49. Ageev N. V., Gasumyants V. E., The Nernst – Ettingshausen coefficient in conductors with a narrow conduction band: Analysis and application of its results to HTSC materials, Phys. Solid State. 43 (10) (2001) 1834–1844.

50. Komarova O. S., Gasumyants V. E., Determination of the parameters of the normal state in doped yttrium high-temperature superconductors from thermopower coefficients in terms of different models of electron transport, Phys. Solid State. 52 (4) (2010) 671–679.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

ГАСУМЯНЦ Виталий Эдуардович – доктор физико-математических наук, профессор Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, профессор кафедры физической электроники Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

vgasum@yandex.ru

ORCID: 0000-0002-5306-6738

THE AUTHOR

GASUMYANTS Vitaliy E.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

Herzen State Pedagogical University of Russia

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

vgasum@yandex.ru

ORCID: 0000-0002-5306-6738

Статья поступила в редакцию 22.11.2021. Одобрена после рецензирования 04.12.2021. Принята 04.12.2021.

Received 22.11.2021. Approved after reviewing 04.12.2021. Accepted 04.12.2021.

Математическое моделирование физических процессов

Научная статья

УДК 532.529

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14403>

ЧИСЛЕННОЕ И АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛЕТА ГАЗОВЗВЕСИ В ЗАКРЫТОЙ УДАРНОЙ ТРУБЕ

Д. В. Садин ✉

Военно-космическая академия имени А. Ф. Можайского, Санкт-Петербург, Россия

✉ sadin@yandex.ru

Аннотация. Поставлена и решена задача разлета смеси идеального газа и несжимаемых сферических монодисперсных частиц в закрытой ударной трубе. Получено асимптотически точное решение начальной (автомодельной) стадии разлета газозвеси с мелкодисперсной фракцией. Для неравновесного случая частиц большего размера задача решена численно гибридным методом крупных частиц второго порядка аппроксимации по пространству и времени. Выявлены двухскоростные эффекты расслоения течения и границы раздела сред на контакт в газовой фазе и скачок пористости, а также взаимодействие с ними отраженной ударной волны. Для поздней стадии разлета установлено, что динамика слоя газозвеси подобна нелинейной колебательной диссипативной системе с затуханием и дрейфом расщепленных контактных границ, зависящих от размеров дисперсных включений.

Ключевые слова: разлет газозвеси, закрытая ударная труба, автомодельное решение, колебательная диссипативная система, гибридный метод крупных частиц

Для цитирования: Садин Д. В. Численное и аналитическое исследование разлета газозвеси в закрытой ударной трубе // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2021. Т. 14. № 4. С. 40–49. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14403>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14403>

NUMERICAL AND ANALYTICAL STUDY OF GAS SUSPENSION EXPANSION IN A CLOSED SHOCK TUBE

D. V. Sadin ✉

Military Space Academy named after A. F. Mozhaysky, St. Petersburg, Russia

✉ sadin@yandex.ru

Abstract. The expansion problem of ideal gas and incompressible spherical monodisperse particles mixture in a closed shock tube has been posed and solved. An asymptotically accurate solution of the initial (self-similar) stage of expansion of the gas suspension with a fine powder fraction was obtained. For the nonequilibrium case of larger particles, the problem was solved numerically by the hybrid large-particle method of the second-order approximation in space and time. The double-speed splitting effects of the flow stratification and the interface both into the gas-phase contact and the porosity jump as well as the interaction of the reflected shock wave with them were revealed. For the late stage of expansion, the dynamics of the gas suspension layer was established to be similar to a nonlinear oscillatory dissipative system with atten-



uation and a drift of the split contact interfaces depending on the size of dispersed inclusions.

Keywords: gas suspension expansion, closed shock tube, self-similar solution, oscillatory dissipative system, hybrid large-particle method

For citation: Sadin D. V., Numerical and analytical study of gas suspension expansion in a closed shock tube, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 14 (4) (2021) 40–49. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14403>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Явление разлета запыленного газа в ограниченном пространстве представляет интерес в прикладных задачах, связанных со взрывобезопасностью производств, а также с порошковыми и химическими технологиями импульсного перемешивания реагентов.

Фундаментальным проблемам и подходам к моделированию динамики гетерогенных сред посвящены монографии [1, 2]. Вопросы разлета газовзвеси в ударной трубе изучались в работах, направленных на исследование образования ударных волн в окружающем газе [3, 4], параметров метания слоя порошка или истечения газовзвеси [5, 6], взаимодействия ударной волны с преградой, экранированной пористым слоем [7], нагружения конструкций потоком двухфазной среды [8, 9], влияния свойств компонентов смеси на разлет газовзвеси [10, 11].

Различные аспекты колебательных процессов в газовзвесьях и аэрозолях рассмотрены в монографиях [12, 13]. Экспериментальные исследования динамики газовзвеси в нелинейном волновом поле, которое формируется в трубе и где продольные колебания возбуждаются перемещением поршня по гармоническому закону (резонатором), приведены в работах [14, 15]. Численное моделирование колебаний газа с дисперсными включениями в резонаторе выполнялось с использованием конечно-объемной схемы CFD-пакета Fluent [16] и конечно-разностной схемы Мак-Кормака [17]. Сопоставление результатов физических экспериментов по нелинейным колебаниям аэрозоля в акустических резонаторах с численными расчетами методом Мак-Кормака выполнено в статье [18]. Автор этой работы объясняет расхождение опытных данных с результатами моделирования влиянием численной вязкости применяемого метода.

Целями работы являются анализ начального этапа разлета газовзвеси в закрытой ударной трубе на основе точных автомодельных решений равновесной двухфазной среды, сравнение с ними результатов применения гибридного метода крупных частиц, а также численное моделирование формирования нелинейного колебательного процесса на его поздней стадии с учетом скоростной и температурной неравновесности газа и частиц.

Математическая модель и метод расчета

Динамика разлета газовзвеси описывается в рамках двухжидкостной модели [1] калорически совершенного газа и твердых несжимаемых частиц в формулировке нашей статьи [19]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{\partial \rho_i v_i}{\partial x} &= 0, \quad \frac{\partial \rho_1 v_1}{\partial t} + \frac{\partial \rho_1 v_1^2}{\partial x} + \alpha_1 \frac{\partial p}{\partial x} = -F_\mu, \\ \frac{\partial \rho_2 v_2}{\partial t} + \frac{\partial \rho_2 v_2^2}{\partial x} + \alpha_2 \frac{\partial p}{\partial x} &= F_\mu, \quad \frac{\partial \rho_2 e_2}{\partial t} + \frac{\partial \rho_2 e_2 v_2}{\partial x} = Q_T, \\ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_1 E_1 + \rho_2 E_2) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_1 E_1 v_1 + \rho_2 E_2 v_2 + p(\alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_2)) &= 0, \\ \rho_i &= \rho_i^\circ \alpha_i \quad (i=1, 2), \quad \rho = \rho_1 + \rho_2, \quad \alpha_1 + \alpha_2 = 1, \quad E_i = e_i + v_i^2 / 2. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь и далее нижние индексы 1 и 2 относятся соответственно к параметрам несущей и дисперсной фаз, верхний индекс ° относится к истинным значениям плотности. Через α_i , ρ_i , кг/м³, v_i , м/с, E_i , e_i , Дж/кг, p , Н/м², ρ , кг/м³, обозначены объемная доля, приведенная плотность, скорость, полная и внутренняя энергии единицы массы i -ой фазы, давление газа, а также плотность смеси газа и частиц; F_μ , Н/м³, Q_T , Вт/м³, – соответственно вязкая составляющая силы межфазного взаимодействия, мощность теплообмена между газом и частицами в единице объема; x , м, t , с – координата и время.

Замыкающими соотношениями системы (1) служат уравнения состояния идеального, калорически совершенного газа и несжимаемых твердых частиц:

$$p = (\gamma_1 - 1)\rho_1^\circ e_1, \quad e_1 = c_v T_1, \quad e_2 = c_2 T_2, \quad \{\gamma_1, c_v, c_2, \rho_2^\circ\} \equiv \text{const},$$

где T_1 , T_2 , К, – температура несущей фазы и частиц; γ_1 , c_v , Дж/(кг·К), – показатель адиабаты и удельная теплоемкость газа при постоянном объеме; c_2 , Дж/(кг·К), – удельная теплоемкость частиц.

Силовое и тепловое межфазные взаимодействия F_μ , Q_T определяются из эмпирических соотношений [1, 5]:

$$F_\mu = (3/8)(\alpha_2 / r) C_\mu (\text{Re}_{12}) \rho_1 (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|,$$

$$C_\mu^{(1)} = \frac{24}{\text{Re}_{12}} + \frac{4,4}{\text{Re}_{12}^{1/2}} + 0,42 \quad (\alpha_2 < 0,08),$$

$$Q_T = (3/2)(\alpha_2 / r^2) \lambda_1 \text{Nu}_1 (T_1 - T_2),$$

$$\text{Nu}_1 = \begin{cases} 2 + 0,106 \text{Re}_{12} \text{Pr}_1^{1/3} & (\text{Re}_{12} \leq 200), \\ 2,274 + 0,6 \text{Re}_{12}^{0,67} \text{Pr}_1^{1/3} & (\text{Re}_{12} > 200), \end{cases}$$

$$\text{Re}_{12} = 2r\rho_1^\circ |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| / \mu_1, \quad \text{Pr}_1 = c_v \gamma_1 \mu_1 / \lambda_1.$$

где Re_{12} , Nu_1 , Pr_1 – числа Рейнольдса, Нуссельта и Прандтля; C_μ , μ_1 , Па·с, r , м – коэффициент межфазного трения, динамическая вязкость и радиус частицы.

Для численного моделирования разлета газовой взвеси использован гибридный метод крупных частиц второго порядка аппроксимации по пространству и времени [20]. Регуляризация численного решения выполнена двумя способами: с использованием искусственной вязкости типа Христенсена и нелинейной коррекцией потоков с ограничителями. Ранее применимость метода для данного класса задач проверялась на тестовой проблеме нелинейной акустики Шу – Ошера [21].

Постановка задачи

В начальный момент времени ударная труба длиной $X = 1$ м с закрытыми торцами разделена на две части (рис. 1, б). Слева от мембраны M (при $0 < x \leq x_M = 0,5$ м) расположена камера высокого давления L , заполненная воздухом под давлением $p_L = 10^6$ Па в смеси с монодисперсными сферическими несжимаемыми частицами с плотностью материала $\rho_2 = 2500$ кг/м³. Дисперсная фаза занимает объемную долю $\alpha_{2L} = 0,001$.

Справа от мембраны M расположена область R ($x_M < x < x_w$) с чистым воздухом пониженного давления ($p_R = 10^5$ Па). Газ и дисперсная среда находятся в состоянии термодинамического равновесия ($T_{1L,R} = T_{2L} = 293$ К) и неподвижны ($v_{1L,R}, v_{2L,R} = 0$). Граничные условия слева (при $x = 0$) и справа (при $x = x_w$) заданы в форме непротекания – равенства нулю скоростей газа и частиц на торцевых стенках трубы. В момент времени $t = 0$ мембрана M мгновенно удаляется. Требуется определить движение среды при $t > 0$. Численное решение задачи выполнялось гибридным методом крупных частиц с числом Куранта 0,4 на сетке, содержащей 400 ячеек.

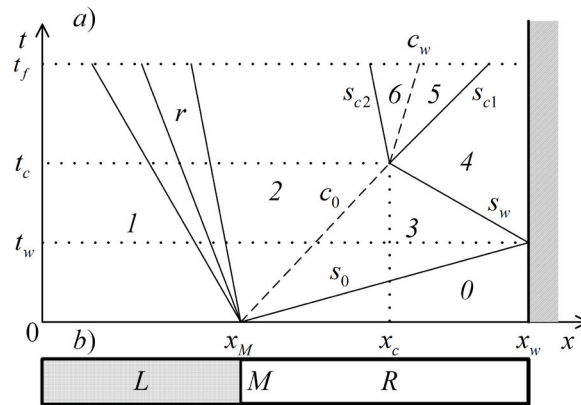


Рис. 1. Структура решения начальной стадии разлета газозвеси:

a – диаграмма x – t , b – ударная труба.

Рассматриваемые области пронумерованы; r – центрированная волна разрежения; s_0 – первичная ударная волна, а s_w , s_{c1} , s_{c2} – формирующиеся за ней ударные волны; c_0 , c_w – границы раздела сред до и после преломления ударной волны, отраженной от стенки, соответственно; L – камера высокого давления,

M – мембраны, R – область чистого воздуха пониженного давления

Решение задачи и обсуждение результатов

Вначале рассмотрим решение поставленной задачи на коротком интервале времени, структура решения которого представлена на диаграмме x – t (рис. 1, a). После удаления мембраны происходит распад разрыва параметров в точке x_M , разделяющей начальные состояния среды справа (0) и слева (1) от разрыва. При этом образуются центрированная волна разрежения r , зона постоянного течения 2 до контактного разрыва c_0 и область спутного потока 3 за ударной волной s_0 . В момент времени t_w , при достижении фронтом волны s_0 правой стенки трубы, возникает отраженная ударная волна s_w , которая движется в противоположном направлении. А при ее взаимодействии с границей раздела сред c_0 , в точке x_c происходит еще один распад разрыва: с отраженной (s_{c1}) и прошедшей в слой газозвеси (s_{c2}) ударными волнами.

Опираясь на базовые соотношения задачи Римана в равновесной двухфазной среде [22, 23], построим асимптотически точное решение (при $d \rightarrow 0$) начальной стадии разлета газозвеси в закрытой ударной трубе. Решение ищется в предположении скоростной и температурной равновесности как последовательность распадов разрывов в точках x_M , x_w и x_c . Значения давления p_j , плотности ρ_j , скорости v_j смеси и объемной доли газа α_{ij} снабжаются нижними индексами $j = 0, 1, \dots, 6$, в соответствии с номерами областей (см. рис. 1, a).

Распад разрыва в точке x_M . При заданных параметрах произвольного разрыва в областях 0 и 1 определяется давление в зонах постоянного течения p_2 и спутного потока за ударной волной $p_3 = p_2$ как решение уравнения

$$\frac{2a_1\alpha_{11}}{\gamma_1^*-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma_1^*-1}{2\gamma_1^*}} \right] = (p_2 - p_0) \sqrt{\frac{\chi_0 - 1}{\rho_0 p_2 + p_0}}.$$

Здесь и далее используются следующие обозначения: $\chi_j = (\gamma_j^* + 2\alpha_{1j} - 1) / (\gamma_j^* - 1)$, $\kappa_j = (\gamma_j^* + 1) / (\gamma_j^* - 1)$ – вспомогательные функции; $\gamma_j^* = 1 + (\zeta_{1j} R_1) / (\zeta_{1j} c_v + \zeta_{2j} c_2)$ – показатель политропы смеси, зависящий от массовых концентраций фаз $\zeta_{ij} = \rho_{ij} / \rho_j$; R_1 – газовая постоянная; $a_j = \sqrt{\gamma_j^* p_j / (\rho_j \alpha_{1j})}$ – равновесная скорость звука в двухфазной среде.

С учетом полученного значения давления и неизменности показателя политропы смеси, вдоль траекторий $\gamma_3^* = \gamma_0^*$ и $\gamma_2^* = \gamma_1^*$ рассчитываются другие параметры газозвеси:

$$v_3 = v_2 = (p_3 - p_0) \sqrt{\frac{\chi_0 - 1}{\rho_0 (\kappa_0 p_3 + p_0)}},$$

$$\rho_3 = \rho_0 \frac{\kappa_0 p_3 + p_0}{\chi_0 p_0 + \frac{\gamma_0^* - 2\alpha_{10} + 1}{\gamma_0^* - 1} p_3}, \quad \alpha_{13} = 1 - \frac{\rho_3}{\rho_0} (1 - \alpha_{10}),$$

$$\rho_2 = \rho_1 \left[\alpha_{21} + \alpha_{11} \left(1 - \frac{\gamma_1^* - 1}{2\alpha_{11}} \frac{v_2}{a_1} \right)^{-\frac{2}{\gamma_1^* - 1}} \right]^{-1}, \quad \alpha_{12} = 1 - \frac{\rho_2}{\rho_1} (1 - \alpha_{11}),$$

$$M_0 = \sqrt{\frac{\alpha_{10}}{\alpha_{13}} \left(\frac{\gamma_3^* + 2\alpha_{13} - 1}{2\gamma_3^*} \frac{p_3}{p_0} + \frac{\gamma_3^* - 2\alpha_{13} + 1}{2\gamma_3^*} \right)}, \quad D_0 = M_0 a_0,$$

где M_0, D_0 – число Маха ударной волны s_0 (см. рис. 1,а) и ее скорость соответственно.

Центрированная волна разрежения r в области $I - 2$ (см. рис. 1,а) имеет автомодельное решение, зависящее от переменной $\xi = (x - x_M) / a_1 \alpha_{11} t$:

$$\left[\frac{(1 - \alpha_{11}) \alpha_1(\xi)}{(1 - \alpha_1(\xi)) \alpha_{11}} \right]^\omega = \frac{\alpha_1(\xi) + \omega}{\alpha_1(\xi)(1 - \omega\xi)}, \quad \omega = \frac{\gamma_1^* - 1}{2},$$

$$M_c(\xi) = \frac{2\alpha_{11}}{\gamma_1^* + 2\alpha_1(\xi) - 1} (\alpha_1(\xi)\xi + 1), \quad M_c(\xi) = \frac{v(\xi)}{a_1},$$

$$\rho(\xi) = \rho_1 \frac{\alpha_1(\xi)}{\alpha_{11}} \left(1 - \frac{\gamma_1^* - 1}{2\alpha_1(\xi)} M_c(\xi) \right)^{\frac{1}{\omega}}, \quad p(\xi) = p_1 \left(1 - \frac{\gamma_1^* - 1}{2\alpha_{11}} M_c(\xi) \right)^{\frac{\gamma_1^*}{\omega}}.$$

Отражение от стенки в точке x_w . Параметры, характеризующие рассматриваемые процессы, которые происходят за отраженной ударной волной s_w при $\gamma_4^* = \gamma_3^*$, рассчитываются из системы уравнений:

$$2v_3 = 2(p_4 - p_3) \sqrt{\frac{\chi_3 - 1}{\rho_3 (\kappa_3 p_4 + p_3)}},$$

$$v_4 = v_3 - (p_4 - p_3) \sqrt{\frac{\chi_3 - 1}{\rho_3 (\kappa_3 p_4 + p_3)}},$$

$$\rho_4 = \rho_3 \frac{\kappa_3 p_4 + p_3}{\chi_3 p_3 + \frac{\gamma_3^* - 2\alpha_{13} + 1}{\gamma_3^* - 1} p_4}, \quad \alpha_{14} = 1 - \frac{\rho_4}{\rho_3} (1 - \alpha_{13}),$$

$$M_w = \sqrt{\frac{\alpha_{13}}{\alpha_{14}} \left(\frac{\gamma_4^* + 2\alpha_{14} - 1}{2\gamma_4^*} \frac{p_4}{p_3} + \frac{\gamma_4^* - 2\alpha_{14} + 1}{2\gamma_4^*} \right)}, \quad D_w = v_3 - M_w a_3,$$



где M_w , D_w – число Маха ударной волны s_w , отраженной от стенки (см. рис. 1,а), и ее скорость соответственно.

Распад разрыва на контактной границе в точке x . При взаимодействии с контактным разрывом ударной волны, отраженной от стенки, образуется конфигурация с двумя ударными волнами, которые характеризуются параметрами при $\gamma_5^* = \gamma_4^*$ и $\gamma_6^* = \gamma_2^*$:

$$v_2 - (p_6 - p_2) \sqrt{\frac{\chi_2 - 1}{\rho_2 (\kappa_2 p_6 + p_2)}} = (p_6 - p_4) \sqrt{\frac{\chi_4 - 1}{\rho_4 (\kappa_4 p_6 + p_4)}},$$

$$v_6 = v_5 = v_2 - (p_6 - p_2) \sqrt{\frac{\chi_2 - 1}{\rho_2 (\kappa_2 p_6 + p_2)}}, \quad \rho_6 = \rho_2 \frac{\kappa_2 p_6 + p_2}{\chi_2 p_2 + \frac{\gamma_2^* - 2\alpha_{12} + 1}{\gamma_2^* - 1} p_6},$$

$$\alpha_{16} = 1 - \frac{\rho_6}{\rho_2} (1 - \alpha_{12}).$$

$$M_2 = \sqrt{\frac{\alpha_{12}}{\alpha_{16}} \left(\frac{\gamma_6^* + 2\alpha_{16} - 1}{2\gamma_6^*} \frac{p_6}{p_2} + \frac{\gamma_6^* - 2\alpha_{16} + 1}{2\gamma_6^*} \right)}, \quad D_4 = M_4 a_4,$$

$$\rho_5 = \rho_4 \frac{\kappa_4 p_5 + p_4}{\chi_4 p_4 + \frac{\gamma_4^* - 2\alpha_{14} + 1}{\gamma_4^* - 1} p_5}, \quad \alpha_{15} = 1 - \frac{\rho_5}{\rho_4} (1 - \alpha_{14}),$$

$$M_4 = \sqrt{\frac{\alpha_{14}}{\alpha_{15}} \left(\frac{\gamma_5^* + 2\alpha_{15} - 1}{2\gamma_5^*} \frac{p_5}{p_4} + \frac{\gamma_5^* - 2\alpha_{15} + 1}{2\gamma_5^*} \right)}, \quad D_4 = M_4 a_4,$$

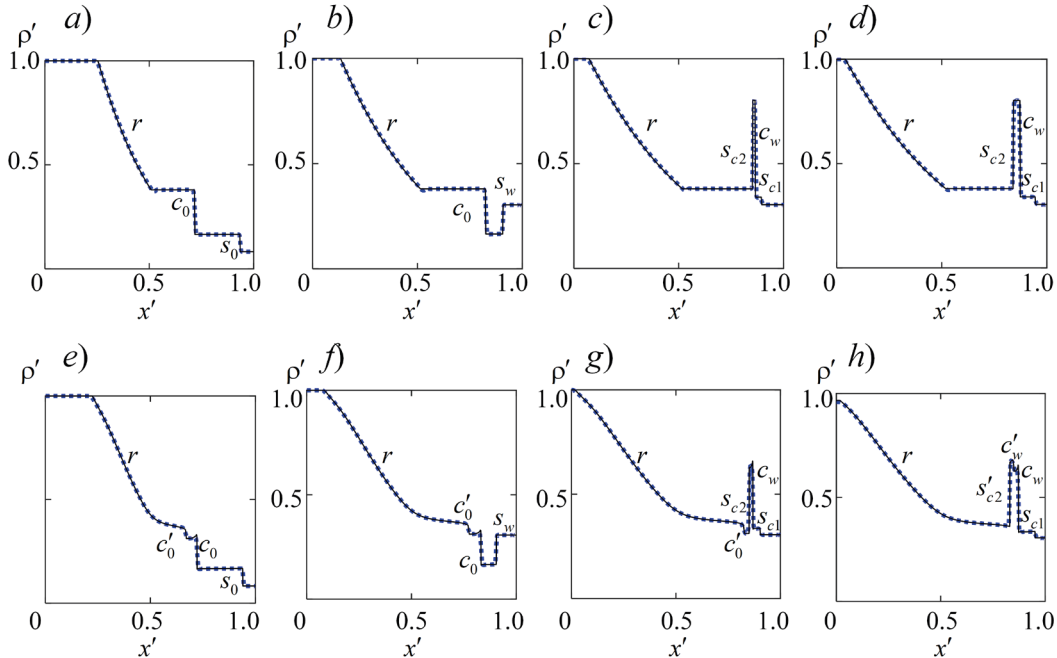


Рис. 2. Распределения относительной плотности смеси газа и частиц; $d = 0,1$ мкм ($a - d$)

и $d = 20$ мкм ($e - h$) в моменты времени, мс: 0,8 (a, e), 1,2 (b, f), 1,4 (c, g), 1,5 (d, h).

Обозначения соответствуют приведенным на рис. 1, а, однако во втором ряду c_0 , c'_0 , c_w , c'_w – контактные разрывы в газовой фазе (без штрихов) и скачки пористости (с верхними штрихами) до (индекс 0) и после (индекс w) преломления ударной волны, отраженной от стенки; s_{c2} , s'_{c2} – преломленная ударная волна на газовом контакте (без штриха) и на скачке пористости (с верхним штрихом)

где M_2, D_2, M_4, D_4 – числа Маха и скорости ударных волн s_{c2} и s_{c1} , соответственно, образовавшихся после распада на контактной границе (см. рис. 1, а).

Моменты времени отражения ударной волны от стенки t_w и ее преломления на контактном разрыве t_c , а также координата преломления отраженного от стенки скачка уплотнения x_c определяются из выражений:

$$t_w = \frac{x_w - x_0}{D_0}, \quad t_c = \frac{x_w - x_0 - D_w t_w}{v_2 - D_w}, \quad x_c = x_0 + v_2 t_c.$$

Решение задачи разлета газозвеси на ранней стадии, в закрытой ударной трубе в последовательные моменты времени в виде профилей относительной плотности смеси вдоль безразмерной координаты $x' = x/X$ представлено на рис. 2, а – d для размера частиц $d = 0,1$ мкм и на рис. 2, е – h для $d = 20$ мкм. Пунктиром показаны результаты расчета в обоих случаях на сетке 1/400, а сплошные линии (см. рис. 2) – это точные решения равновесной смеси, приведенные выше.

Для двухфазной среды с крупной фракцией течение является неравновесным, аналитические решения неизвестны. Поэтому для сравнения на рис. 2, е – h сплошными кривыми представлены результаты расчета на подробной сетке 1/4000. Отметим, что используемый гибридный метод крупных частиц хорошо разрешает детали течения.

В отличие от практически гомогенного течения, в ударной трубе газозвеси с мелкой фракцией примеси (см. рис. 2, а – d) для частиц большего размера наблюдается расслоение потока газа и дисперсной фазы (рис. 2, е – h). Следствием этого является расщепление начальной границы раздела сред на контактный разрыв в газе c_0 и границу взвеси частиц c'_0 . В последующие моменты времени отраженная от стенки ударная волна s_w преломляется сначала на газовом контакте c_w (рис. 2, g), а затем на скачке пористости c'_w (рис. 2, h).

Автомодельное решение равновесной двухфазной среды существует в течение ограниченного интервала времени. На изученной численно поздней стадии процесса разлета газозвеси, в ударной трубе возникают многократные взаимодействия скачков уплотнения и волн разрежения со стенками канала и интерфейсными границами. На рис. 3 для смеси с различными размерами частиц, а именно $d = 0,1, 4,0, 10$ и 20 мкм, показаны безразмерные траектории движения контакта в газовой фазе 1 ($x'_1 = x_1/X$) и границы взвеси частиц 2 ($x'_2 = x_2/X$) с их общим начальным положением в точке x'_M .

Как видно на этих рисунках, разлет смеси в замкнутом пространстве может интерпретироваться как диссипативная колебательная система. При этом для мелкодисперсной смеси начальная граница раздела сред совершает колебательные движения как единый контакт (рис. 3, а). С увеличением диаметра частиц скачок пористости осциллирует со смещением к правой стенке трубы, а также наблюдается более интенсивное затухание колебаний вследствие работы сил межфазного трения и теплообмена (рис. 3, б – d).

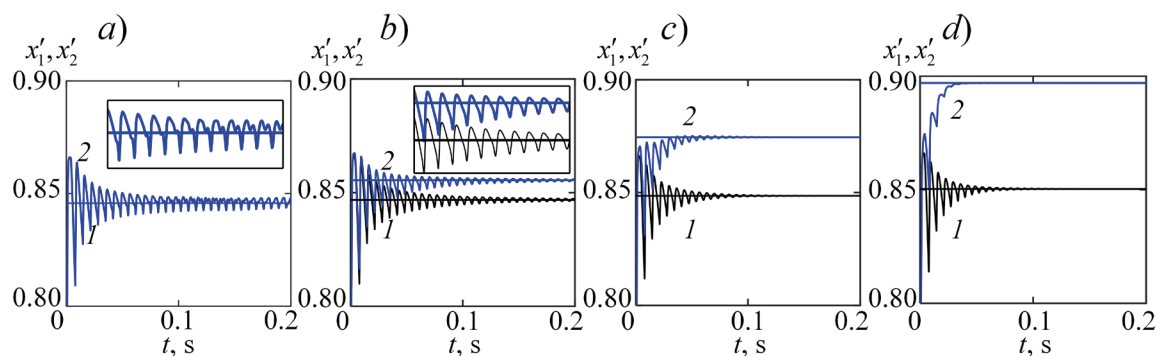


Рис. 3. Траектории движения контакта в газовой фазе 1 (x'_1 , сплошные кривые) и границы взвеси частиц 2 (x'_2 , жирные синие линии) для смеси с различными размерами частиц d , мкм: 0,1 (а), 4,0 (б), 10 (с) и 20 (д);

горизонтальные прямые – асимптоты траекторий контактов



Заключение

Изучена начальная стадия разлета смеси газа и частиц в закрытой ударной трубе, связанная с распадом разрыва, отражением образованной ударной волны от стенки и ее преломлением на границе раздела сред. Получено асимптотически точное решение для случая мелких частиц. Численно гибридным методом крупных частиц обнаружены эффекты расслоения двухфазного течения и образования двух контактных поверхностей (границы взвеси и контакта в газовой фазе), с которыми взаимодействует отраженная ударная волна. Разрешающая способность и точность метода подтверждены сравнением с автомодельными решениями. Установлено, что на длительном интервале времени слой газовой взвеси ведет себя как колебательная диссипативная система с затуханием, зависящим от размера дисперсных частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред. Ч. 1, 2. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. Ч. 1. – 464 с. Ч. 2. – 360 с.
2. Gidaspow D. Multiphase flow and fluidization. Continuum and kinetic theory descriptions. San Diego, USA: Academic Press, 1994. 467 p.
3. Медведев С. П., Поленов А. И., Гельфанд Б. Е., Цыганов С. А. Воздушные ударные волны при внезапном расширении сжатой двухфазной среды насыпной плотности // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23. № 3. С. 135–139.
4. Кутушев А. Г., Рудаков Д. А. Численное исследование параметров воздушных УВ при разлете расширяющегося слоя порошкообразной среды // Физика горения и взрыва. 1992. Т. 28. № 6. С. 105–112.
5. Ивандаев А. И., Кутушев А. Г., Рудаков Д. А. Численное исследование метания слоя порошка сжатым газом // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31. № 4. С. 63–70.
6. Садин Д. В. Поведение нестационарной струи при истечении смеси газа высокого давления и дисперсной среды из цилиндрического канала в атмосферу // Прикладная механика и техническая физика. 1999. Т. 40. № 1. С. 151–157.
7. Губайдуллин А. А., Дудко Д. Н., Урманчеев С. Ф. Моделирование взаимодействия воздушной ударной волны с пористым экраном // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36. № 4. С. 87–96.
8. Кукушкин И. О., Любарский С. Д. Экспериментальное исследование параметров нагружения конструкций потоком двухфазной среды при разрыве емкости // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30. № 2. С. 119–121.
9. Садин Д. В., Любарский С. Д., Гравченко Ю. А. Особенности недорасширенной импульсной импактной газодисперсной струи с высокой концентрацией частиц // Журнал технической физики. 2017. Т. 87. Вып. 1. С. 22–26.
10. Нигматулин Р. И., Губайдуллин Д. А., Тукмаков Д. А. Ударно-волновой разлет газовзвесей // Доклады Академии наук. 2016. Т. 466. № 4. С. 418–421.
11. Тукмаков Д. А. Численное исследование влияния свойств газовой составляющей взвеси твердых частиц на разлет сжатого объема газовой взвеси в двухкомпонентной среде // Инженерно-физический журнал. 2020. Т. 93. № 2. С. 304–310.
12. Temkin S. Suspension acoustics: An introduction to the physics of suspensions. New York: Cambridge University Press, 2005. 400 p.
13. Ганиев Р. Ф., Украинский Л. Е. Нелинейная волновая механика и технологии. Волновые и колебательные явления в основе высоких технологий (Серия «Нелинейная волновая механика») М.: Регулярная и хаотическая динамика, 2011. 780 с.
14. Губайдуллин Д. А., Зарипов Р. Г., Ткаченко Л. А. Экспериментальное исследование коагуляции и осаждения аэрозоля в закрытой трубе в безударно-волновом режиме // Теплофизика высоких температур. 2012. Т. 50. № 4. С. 603–605.
15. Губайдуллин Д. А., Зарипов Р. Г., Ткаченко Л. А., Шайдуллин Л. Р. Экспериментальное исследование коагуляции и осаждения газовой взвеси в закрытой трубе при переходе к ударно-волновому режиму // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55. № 3. С. 484–486.
16. Губайдуллин Д. А., Осипов П. П., Альмакаев И. М. Моделирование дрейфа мелкодисперсных частиц в акустическом резонаторе с помощью пакета CFD // Проблемы энергетики.

2017. Т. 19. № 9–10. С. 112–121.

17. **Тукмаков А. Л.** Численное моделирование колебаний монодисперсной газозвеси в нелинейном волновом поле // Прикладная механика и техническая физика. 2011. Т. 52. № 2. С. 36–43.

18. **Тукмаков Д. А., Тукмакова Н. А.** Сопоставление результатов физических экспериментов по нелинейным колебаниям аэрозоля в акустических резонаторах с численными расчетами на основе математической модели гетерогенной сплошной среды // Проблемы механики и управления: Нелинейные динамические системы. Межвуз. сборник научных трудов. № 51. Пермь: Изд. центр “Perm University Press”, 2019. С. 87–96.

19. **Садин Д. В.** TVD-схема для жестких задач волновой динамики гетерогенных сред негиперболического неконсервативного типа // Журнал вычислительной математики и математической физики. 2016. Т. 56. № 12. С. 2098–2109.

20. **Садин Д. В.** Модификация метода крупных частиц до схемы второго порядка точности по пространству и времени для ударно-волновых течений газозвеси // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Сер. Математическое моделирование и программирование. 2019. Т. 12. № 2. С. 112–122.

21. **Садин Д. В.** Схемы с настраиваемыми диссипативными свойствами для численного моделирования течений газа и газозвесей // Математическое моделирование. 2017. Т. 29. № 12. С. 89–104.

22. **Иванов А. С., Козлов В. В., Садин Д. В.** Нестационарное истечение двухфазной дисперсной среды из цилиндрического канала конечных размеров в атмосферу // Известия РАН. Механика жидкости и газа. 1996. № 3. С. 60–66.

23. **Садин Д. В.** Приложение гибридного метода крупных частиц к расчету взаимодействия ударной волны со слоем газозвеси // Компьютерные исследования и моделирование. 2020. Т. 12. № 6. С. 1323–1338.

REFERENCES

1. **Nigmatulin R. I.**, Dynamics of multiphase media, in 2 Vols., CRC Press, USA, 1990.
2. **Gidaspow D.**, Multiphase flow and fluidization. Continuum and kinetic theory descriptions, Academic Press, San Diego, USA, 1994.
3. **Medvedev S. P., Polenov A. N., Gelfand B. E., Tsyganov S. A.**, Air shock waves accompanying the sudden expansion of a compressed two-phase bulk material, Combust. Explos. Shock Waves. 23 (3) (1987) 372–376.
4. **Kutushev A. G., Rudakov D. A.**, Numerical investigation of the parameters of the air shocks associated with the expansion of a powder layer, Combust. Explos. Shock Waves. 28 (6) (1992) 670–676.
5. **Ivandaev A. I., Kutushev A. G., Rudakov D. A.**, Numerical investigation of throwing a powder layer by a compressed gas, Combust. Explos. Shock Waves. 31 (4) (1995) 459–465.
6. **Sadin D. V.**, Behavior of the unsteady jet of a mixture of a pressurized gas and dispersed particles discharged from a circular duct into the atmosphere, J. Appl. Mech. Tech. Phys. 40 (1) (1999) 130–135.
7. **Gubaidullin A. A., Dudko D. N., Urmancheev S. F.**, Modeling of the interaction between an air shock wave and a porous screen, Combust. Explos. Shock Waves. 36 (4) (2000) 496–505.
8. **Kukushkin I. O., Lyubarskii, S. D.**, Experimental study of parameters of structure loading by two-phase stream upon vessel fracture, Combust. Explos. Shock Waves. 30 (2) (1994) 252–253.
9. **Sadin D. V., Lyubarskii S. D., Gravchenko Y. A.**, Features of an under expanded pulsed impact gas-dispersed jet with a high particle concentration, Tech. Phys. 62 (1) (2017) 18–23.
10. **Nigmatulin R. I., Gubaidullin D. A., Tukumakov D. A.**, Shock wave dispersion of gas–particle mixtures, Dokl. Phys. 61 (2) (2016) 70–73.
11. **Tukumakov D. A.**, Numerical investigation of the influence of properties of the gas component of a suspension of solid particles on the spreading of a compressed gas-suspension volume in a binary medium, J. Eng. Phys. Thermophys. 93 (2) (2020) 291–297.
12. **Temkin S.**, Suspension acoustics: An introduction to the physics of suspensions, Cambridge University Press, New York, 2005.
13. **Ganiev R. F., Ukrainskiy L. E.**, Nonlinear wave mechanics & technologies. Wave and oscillatory



phenomena on the basis of high technologies, Begell Ebook Platform, New York, 2012.

14. Gubaidullin D. A., Zaripov R. G., Tkachenko L. A., Experimental study of coagulation and sedimentation of aerosols in a closed tube in the shock-free mode, High Temp. 50 (4) (2012) 564–566.

15. Gubaidullin D. A., Zaripov R. G., Tkachenko L. A., Shaidulin L. R., Experimental study of coagulation and sedimentation of gas-particle suspension in closed tube under transfer to the shock-wave regime, High Temp. 55 (3) (2017) 469–471.

16. Gubaidullin D. A., Osipov P. P., Al'makaev I. M., Simulation of fine particle drift in an acoustic resonator using the CFD package, Power Engineering: Research, Equipment, Technology. 19 (9–10) (2017) 112–121 (in Russian).

17. Tukmakov A. L., Numerical simulation of oscillations of a monodisperse gas-particle mixture in a nonlinear wave field, J. Appl. Mech. Tech. Phys. 52 (2) (2011) 186.

18. Tukmakov D. A., Tukmakova N. A., Sopostavleniye rezultatov fizicheskikh eksperimentov po nelineinym kolebaniyam aerolya v akusticheskikh rezonatorakh s chislennymi raschyotami na osnove matematicheskoy modeli geterogennoy sploshnoy sredy [Comparison of the results of physical experiments on nonlinear aerosol vibrations in acoustic resonators with numerical calculations based on a mathematical model of a heterogeneous continuous medium], Problems of Mechanics and Control, Nonlinear Dynamic Systems: A collection of scientific papers. “Perm University Press”. 51 (2019) 87–96 (in Russian).

19. Sadin D. V., TVD scheme for stiff problems of wave dynamics of heterogeneous media of nonhyperbolic nonconservative type, Computational Mathematics and Mathematical Physics. 56 (12) (2016) 2068–2078.

20. Sadin D. V., A modification of the large-particle method to a scheme having the second order of accuracy in space and time for shockwave flows in a gas suspension, Bulletin of the South Ural State University. Ser. Mathematical Modelling, Programming & Computer Software (Bulletin SUSU MMCS). 12 (2) (2019) 112–122 (in Russian).

21. Sadin D. V., Schemes with customizable dissipative properties as applied to gas-suspensions flow simulation, Mathematical Models and Computer Simulations. 29 (12) (2017) 89–104 (in Russian).

22. Ivanov A. S., Kozlov V. V., Sadin D. V., Unsteady flow of a two-phase disperse medium from a cylindrical channel of finite dimensions into the atmosphere, Fluid Dyn. 31 (3) (1996) 386–391.

23. Sadin D. V., Application of a hybrid large-particle method to the computation of the interaction of a shock wave with a gas suspension layer, Computer Research and Modeling. 12 (6) (2020) 1323–1338 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

САДИН Дмитрий Викторович — доктор технических наук, профессор Военно-космической академии имени А. Ф. Можайского, Санкт-Петербург, Россия.

197198, Россия, г. Санкт-Петербург, Ждановская ул., 13

sadin@yandex.ru

ORCID: 0000-0001-5335-4847

THE AUTHOR

SADIN Dmitry V.

Military Space Academy named after A. F. Mozhaysky

13 Zhdanovskaya St., St. Petersburg, 197198, Russia

sadin@yandex.ru

ORCID: 0000-0001-5335-4847

Статья поступила в редакцию 15.06.2021. Одобрена после рецензирования 22.11.2021. Принята 22.11.2021.

Received 15.06.2021. Approved after reviewing 22.11.2021. Accepted 22.12.2021.

Научная статья

УДК 51-74, 553.98, 532.5

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14404>

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ В КОЛЛЕКТОРАХ С ЕСТЕСТВЕННЫМИ ФРАКТАЛЬНЫМИ ТРЕЩИНАМИ

А. В. Калюжнюк[✉], В. И. Антонов

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

[✉] kalyuzhnyuk_av@spbstu.ru

Аннотация. В статье рассмотрена проблема моделирования естественно трещиноватых коллекторов, процессы протекания в которых обладают аномальной кинетикой (не подчиняются статистике Гаусса). Рассмотрен переход от классической модели интерпретации данных гидродинамических исследований скважин (ГДИС) к модели, учитывающей фрактальную структуру трещин. Полученные результаты указывают на правомерность применения последней модели для интерпретации результатов ГДИС, согласно которым наблюдается степенная зависимость забойного давления на скважине от времени. Сформулированы также признаки, с помощью которых можно выявить фрактальный режим притока к скважине по данным ГДИС. К основным вопросам для дальнейшего исследования авторы относят определение параметров фрактальности и валидацию модели на лабораторных экспериментах.

Ключевые слова: проницаемость, степенной закон, трещиноватый коллектор, аномальная проводимость, фрактальная размерность

Для цитирования: Калюжнюк А. В., Антонов В. И. Моделирование нестационарной фильтрации в коллекторах с естественными фрактальными трещинами // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2021. Т. 14. № 4. С. 50–68. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14404>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14404>

MODELING OF NONSTATIONARY FILTRATION IN RESERVOIRS WITH NATURAL FRACTAL FRACTURES

A. V. Kalyuzhnyuk[✉], V. I. Antonov

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russian Federation

[✉] kalyuzhnyuk_av@spbstu.ru

Abstract. The article discusses a problem of naturally fractured reservoir modeling because some reservoirs exhibit the flow processes characterized by anomalous kinetics that do not obey Gaussian statistics. For this reason, the classical approach to the well test interpretation,



its generalizations, and their transformation to a more complex model taking into account the fractal structure of fracture networks have been considered. The obtained results indicated the validity of the application of the fractal model to the interpretation of the well-test data where a power-law time dependence of the producing bottom-hole pressure was observed. Moreover, some symptoms were formulated whereby someone could identify the fractal well-stream behavior using the well-test data. Finally, the main issues for further studies the authors refer to the determination of the fractal parameters and the fractal model validation in laboratory experiments.

Keywords: permeability, power law, fractured reservoir, anomalous diffusion, fractal dimension

For citation: Kalyuzhnyuk A. V., Antonov V. I., Modeling of nonstationary filtration in reservoirs with natural fractal fractures, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 14 (3) (2021) 50–68. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14404>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

При моделировании процессов добычи углеводородов важную роль играет оценка параметров, отражающих фильтрационно-емкостные свойства пласта: пористость и проницаемость. Ошибки, которые иногда допускаются при оценке этих свойств, приводят к неверным решениям при разработке месторождения, управлении режимом добычи на скважинах, выборе дизайна геолого-технических мероприятий и, в конечном счете, к уменьшению объема добытого пластового флюида.

Наиболее распространенные способы определения параметров фильтрационно-емкостных свойств — это отбор керна (образец горной породы, добытый из скважины), проведение геофизических и гидродинамических исследований скважин (соответственно ГИС и ГДИС). Преимущество ГДИС перед остальными состоит в том, что оно затрагивает значительно большую область пласта: порядка сотен метров (вплоть до контура питания — области, давление в которой выравнивается до пластового), тогда как радиус исследования другими способами обычно не превышает десятков сантиметров от стенки скважины.

Моделирование фильтрационно-емкостных свойств ряда пластов-коллекторов, особенно карбонатных пород, в настоящее время усложнено наличием в них естественных трещин. Поведение таких трещиноватых систем может быть непредсказуемым, а моделирование все еще опирается на ряд классических моделей, не учитывающих некоторые значимые эффекты.

В настоящей работе представлены гидродинамические исследования скважин в подобных пластах-коллекторах.

Известно [1], что на стенке вертикальной скважины бесконечного пористого пласта (тип пустотности — межгранулярная) с фиксированным дебитом флюида зависимость давления от времени аппроксимируется логарифмической функцией, в том числе и для моделей двойной пустотности, используемых для моделирования пластов-коллекторов с естественными трещинами.

Однако такой подход не позволяет интерпретировать данные ГДИС в случае коллекторов с естественными трещинами, изменение давления на которых представляет собой степенную функцию от времени; кроме того, показатель степени может быть дробным числом [2].

В данной статье рассмотрен радиальный приток жидкости во фрактальной системе. Проведено сравнение классических моделей ГДИС с фрактальной моделью ГДИС для случая фильтрации (притока) жидкости к скважине через систему естественных трещин

[3], а также сформулирован ряд нерешенных проблем, относящихся к применению фрактальной модели.

Классические модели ГДИС

Согласно сведениям, представленным в монографии [1], основная концепция определения фильтрационно-емкостных свойств, установленная для обычного порового коллектора, применима и для коллекторов, содержащих естественные трещины. В частности, проведение комплекса ГДИС.

Моделирование притока жидкости в пористой среде. При проведении ГДИС базовой моделью, описывающей нестационарный процесс перераспределения давления в пласте, фильтрация (приток) жидкости в котором происходит в поровом пространстве (межгранулярная пустотность), является уравнение пьезопроводности [3].

Данное уравнение описывает процесс фильтрации жидкости к скважине; при этом принимается ряд допущений:

- направление притока жидкости — горизонтальная плоскость;
- в пласте выполняется закон Дарси и происходит фильтрация одной фазы с малой сжимаемостью (например, смесь нефти с водой);
- гравитационные эффекты незначительны;
- параметры пласта и жидкости не зависят от давления.

Уравнение является следствием комбинации основных законов фильтрации жидкости в поровом пространстве — закона Дарси (сохранения импульса), уравнения неразрывности (сохранения массы), и уравнений состояния (сжимаемости) жидкости и пласта:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{v} = -\frac{k}{\mu} \text{grad}(p), \\ -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = \frac{d(\varphi \rho)}{dt}, \\ c_f = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial p}, \\ c_r = \frac{1}{\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial p}, \end{array} \right. \quad (1)$$

где $\mathbf{v}$ — вектор скорости фильтрации жидкости; p , Па, — давление жидкости в порах; k , м², — коэффициент проницаемости пористой среды; φ , %, — пористость; ρ , кг/м³, — плотность породы пласта; μ , Па·с, — коэффициент динамической вязкости жидкости; c_f , 1/Па, — коэффициент сжимаемости жидкости; c_r , 1/Па, — коэффициент сжимаемости породы пласта.

Подстановка закона Дарси и уравнений сжимаемости в уравнение неразрывности жидкости с последующим пренебрежением членом второго порядка малости $(\partial p / \partial r)^2$ позволяет получить уравнение пьезопроводности (англ. Diffusivity Equation):

$$\Delta p = \frac{\mu \varphi c_t}{k} \frac{\partial p}{\partial t} \quad (2)$$

и его частный случай для цилиндрической симметрии системы (плоскорадиальный приток жидкости):

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial p}{\partial r} \right) = \frac{\mu \varphi c_t}{k} \frac{\partial p}{\partial t}, \quad (3)$$

где c_t , 1/Па, — суммарная сжимаемость системы, $c_t = c_f + c_r$.

Для удобства уравнение пьезопроводности может быть записано с использованием безразмерных координат. Здесь и ниже индексом D (англ. Dimensionless) обозначены безразмерные переменные:

$$p_D = \frac{2\pi kh(p_i - p)}{q\mu}; \quad t_D = \frac{kt}{\mu\phi c_i r_w^2}; \quad r_D = \frac{r}{r_w}, \quad (4)$$

где p_i , Па, – пластовое давление; q , м³/с, – расход жидкости через стенку скважины; h , м, – толщина пласта (высота цилиндра в плоскорадиальной задаче); r_w , м, – радиус скважины.

Безразмерное уравнение пьезопроводности имеет вид

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial p}{\partial r} \right) = \frac{\partial p}{\partial t}, \quad (5)$$

или

$$\frac{\partial^2 p_D}{\partial r_D^2} + \frac{1}{r_D} \frac{\partial p_D}{\partial r_D} = \frac{\partial p}{\partial t}. \quad (6)$$

Полученное уравнение используется при интерпретации данных ГДИС. Например, один из оцениваемых параметров при интерпретации – коэффициент гидропроводности $\varepsilon = kh/\mu$, м³/(Па·с). Имея оценки ε (интерпретация ГДИС), h (сейсморазведка и др.) и μ (данные отборов жидкости), можно оценить проницаемость пласта k .

Процедуру оценки ε можно проиллюстрировать задачей радиального притока в бесконечном пласте, невозмущенном в начальный момент времени:

$$p_D \Big|_{t_D=0} = 0; \quad (7)$$

при этом

$$\lim_{r_D \rightarrow \infty} p_D = 0; \quad (8)$$

постоянный расход жидкости (дебит) на стенке скважины (рис. 1) выражается как

$$\frac{\partial p_D}{\partial r_D} \Big|_{r_D=1} = -1. \quad (9)$$

Решение уравнения пьезопроводности с такими начальными и граничными условиями получено в работе [5] с помощью подстановки Больцмана:

$$y = \frac{r_D^2}{4t_D}. \quad (10)$$

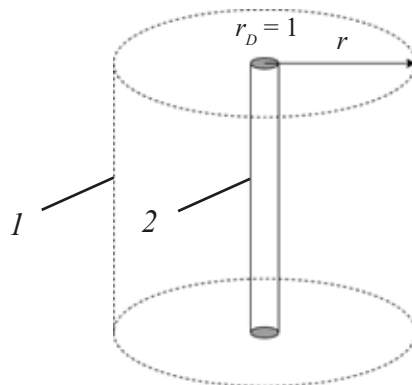


Рис. 1. Радиальный приток к вертикальной скважине:
1 – поровое пространство (область притока жидкости), 2 – скважина.
Поровое пространство для бесконечного пласта не ограничено

Это сводит задачу к обыкновенному дифференциальному уравнению относительно u и позволяет получить решение уравнения:

$$p_D(r_D, t_D) = \frac{1}{2} \int_y^\infty \frac{e^{-z}}{z} dz = -\frac{1}{2} \text{Ei} \left(-\frac{r_D^2}{4t_D} \right), \quad (11)$$

где Ei – интегральная показательная функция:

$$\text{Ei}(-x) = -\int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u} du, \quad (12)$$

аппроксимируемая при малых значениях параметра с помощью постоянной Эйлера γ и логарифмической функции:

$$-\text{Ei}(-x) \approx \ln \left(\frac{1}{x} \right) - \gamma. \quad (13)$$

Таким образом, приближенное решение безразмерного давления p_D в пласте принимает вид логарифмической функции, т. е.

$$p_D(r_D, t_D) \approx \frac{1}{2} \ln \left(\frac{4}{e^\gamma} \frac{t_D}{r_D^2} \right), \quad (14)$$

и для $t_D / r_D^2 > 5$ погрешность в приближенном значении уже не превышает 2 % [6].

Наибольший интерес представляет величина забойного давления p_{wf} . Эта величина, измеренная на той части стенки скважины, которая вскрывает пласт-коллектор и по которой происходит фильтрация флюида, имеет вид

$$p(r_w, t) = p_{wf}(t) \approx p_i - \frac{Q}{4\pi\varepsilon} \ln \left(\frac{4}{e^\gamma r_w^2} \frac{k}{\mu\phi c_i} t \right). \quad (15)$$

Таким образом, имея данные измерения забойного давления $p_{wf}(t)$ при дебите жидкости Q , можно графически оценить коэффициент пьезопроводности, если построить график производной $dp_{wf}(t) / d(\ln t)$.

Для удобства интерпретации данные ГДИС традиционно представляют в виде двух графиков: $p_{wf}(t)$ и $\tau = dp_{wf}(t) / d(\ln t)$ в двойных логарифмических координатах. Также для удобства данные могут приводиться к безразмерному виду (по аналогии с уравнением (4)) для аппроксимации, например решением (14) (рис. 2,а).

В действительности, полученные зависимости давления и его производной от времени имеют характерный «горб» (рис. 2,б) в начальные периоды времени за счет следующих эффектов:

изменение проницаемости призабойной зоны (окрестность пласта вблизи скважины) из-за ее загрязнения или, наоборот, в результате создания искусственных проницаемых трещин (определяется коэффициентом S – скин-фактором [6]);

влияние объема ствола скважины (англ. wellbore storage) вследствие сжатия и/или расширения жидкости в скважине (определяется безразмерным коэффициентом влияния ствола скважины C_D [6]).

Эти эффекты учитывают через корректировку граничных условий и решения уравнения численными методами или с помощью преобразования Лапласа. Эффекты моделируют заменой граничного условия на стенке скважины двумя граничными условиями третьего рода (см. далее равенства (16), (17)).

Влияние проницаемости бесконечно малой области вблизи призабойной зоны учитывают путем увеличения ($S > 0$) или уменьшения ($S < 0$) давления на стенке скважины (см. условие (16)) пропорционально произведению скин-фактора и дебита на стенке скважины:

$$p_{D_{wf}} = p_D|_{r_D=1} - S \left(r_D \frac{\partial p_D}{\partial r_D} \right)_{r_D=1}. \quad (16)$$

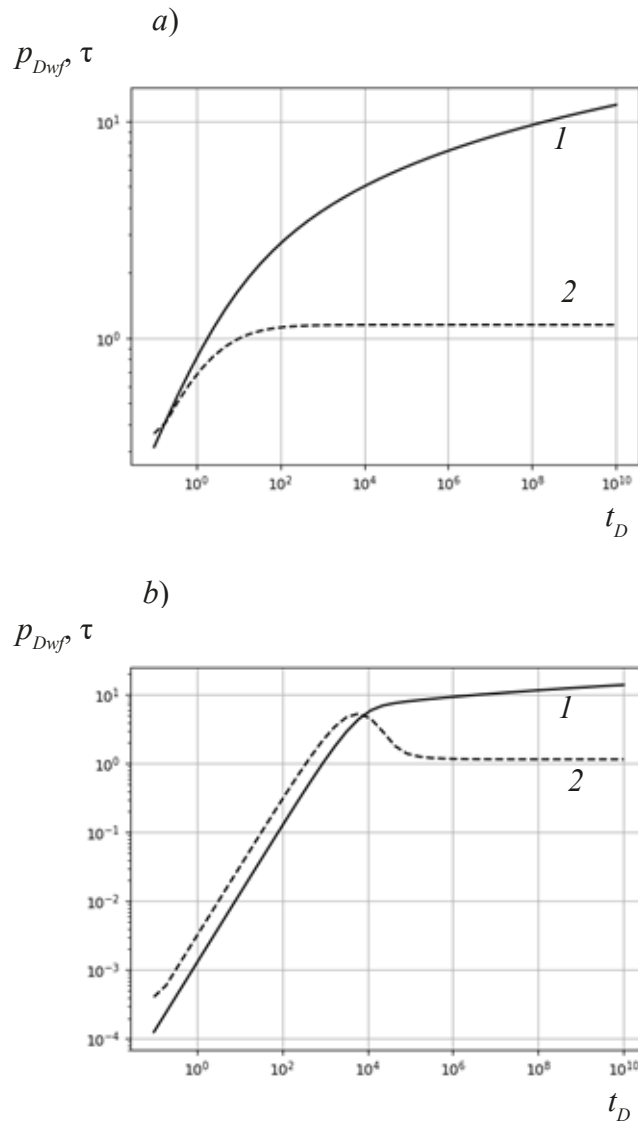


Рис. 2. Примеры зависимостей безразмерного забойного давления p_{Dwf} (1) и его производной $\tau = dp_{Dwf}(t_D) / d(\ln t_D)$ (2) от безразмерного времени t_D , удовлетворяющих уравнению пьезопроводности, без учета (a) и с учетом (b) скин-фактора и эффекта ствола скважины ($S = 2$, $C_D = 800$); использованы двойные логарифмические координаты

Влияние объема ствола скважины приводит к тому, что, когда скважина открывается для эксплуатации, первоначальный дебит на поверхности (на устье скважины) происходит ввиду расширения флюида, наполнявшего ранее ствол скважины. В результате дебит на забое (в месте непосредственного контакта скважины и пласта-коллектора) изменяется со временем медленнее, чем дебит на поверхности. Влияние объема ствола скважины учитывают с помощью граничного условия, связывающего изменение забойного давления со временем при постоянном дебите жидкости на стенке скважины (17):

$$C_D \frac{\partial p_{Dwf}}{\partial t_D} - \left(r_D \frac{\partial p_D}{\partial r_D} \right)_{r_D=1} = 1. \quad (17)$$

Оценка коэффициента пьезопроводности ϵ в таком случае производится также по значению функции $\tau = dp_{Dwf}(t_D) / d(\ln t_D)$ (по графику в двойных логарифмических координатах) в области, где кривая производной выходит на плато (см. рис. 2, b), т. е. где начинает реализовываться режим радиального притока.

Моделирование притока жидкости в трещиноватой среде. Уравнение пьезопроводности используется для описания процесса притока жидкости через поры (пласт с первичным межгранулярным типом пустотности). Однако для описания пластов, содержащих пустоты вторичного типа – трещины и каверны – требуется применять более сложные модели, большинство из которых имеет два вида пустотности [1]. Они моделируют фильтрацию жидкости сразу в двух пространствах, связанных уравнением перетока. Существуют разные типы таких моделей [7 – 9], в том числе модель двойной пористости («сахарных кубиков») Уоррена – Рута [10].

В модели Уоррена – Рута трещины образуют непрерывную и равномерную сеть, ориентированную параллельно основному направлению проницаемости (рис. 3), при этом раскрытость трещин постоянна.

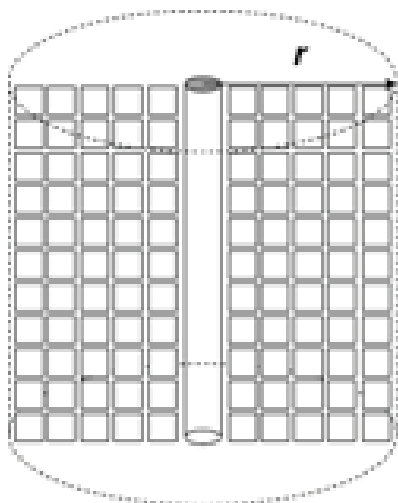


Рис. 3. Многоблочная модель одновременного симметричного радиального притока жидкости через поровое пространство (матрицу) и систему трещин (модель Уоррена – Рута)

В такой модели, как и в других моделях двух типов пустот, параметры уравнений (2) – (6) пласта и фильтрующей жидкости k , c_f , ϕ , а также переменные p и v рассматриваются отдельно для пространства матрицы и пространства трещин. Обозначение каждой величины сопровождается индексами ma и f , соответственно. Например, $P_{D_{ma}}$ – безразмерное давление в пространстве матрицы (поровое пространство), P_{D_f} – безразмерное давление в пространстве трещин.

Для пространства матрицы и пространства трещин, по аналогии с выводом обычного уравнения пьезопроводности, комбинируют законы Дарси, уравнения неразрывности, учитывающие переток жидкости из одного пространства в другое, уравнения сжимаемости твердой фазы пласта, а также единое для обоих пространств уравнение сжимаемости жидкости.

Для связи двух пространств в модель вводят два новых параметра:

ω (англ. storativity ratio) – параметр, характеризующий вмещающую способность трещинной системы;

λ (англ. matrix/fracture interaction parameter) – безразмерный параметр, характеризующий межпустотный переток жидкостей в безразмерной форме, т. е. интенсивность перетока жидкости из матрицы в трещины.

Согласно модели Уоррена – Рута, итоговая система уравнений для случая цилиндрической симметрии радиального притока к вертикальной скважине имеет вид:

$$\begin{cases} \omega \left(\frac{\partial p_{Df}}{\partial t_D} \right) + (1 - \omega) \left(\frac{\partial p_{Dma}}{\partial t_D} \right) = \frac{1}{r_D} \frac{\partial}{\partial r_D} \left(r_D \frac{\partial p_{Df}}{\partial r_D} \right), \\ (1 - \omega) \left(\frac{\partial p_{Dma}}{\partial t_D} \right) = \lambda (p_{Df} - p_{Dma}). \end{cases} \quad (18)$$

В случае $\omega = 1$ пласт трещиноватый, с ничтожно малой пористостью матрицы. Первое уравнение в системе сводится к уравнению пьезопроводности относительно P_{Df} ; в случае $\omega = 0$ имеем пласт с пренебрежимо малым влиянием трещин, в случае $0 < \omega < 1$ – пласт с наличием двойной пористости.

По аналогии с уравнением (6), для задачи плоскорадиального притока к вертикальной скважине с фиксированным дебитом жидкости в бесконечном пласте, в качестве граничных условий принимаются следующие:

$$p_{D_f} \Big|_{t_D=0} = p_{D_{ma}} \Big|_{t_D=0} = 0, \quad (19)$$

$$\lim_{r_D \rightarrow \infty} p_{D_f} = \lim_{r_D \rightarrow \infty} p_{D_{ma}} = 0, \quad (20)$$

$$\left. \frac{\partial p_{D_f}}{\partial r_D} \right|_{r_D=1} = -1. \quad (21)$$

Выражение для забойного давления для системы уравнений (18) получено Дж. И. Уорреном и П. Дж. Рутон [1, 10]:

$$p_{D_f}(1, t) = p_{D_{wf}}(t) = \frac{1}{2} \left(\text{const} + \ln(t_D) + \text{Ei} \left[-\frac{\lambda t_D}{\omega(1-\omega)} \right] - \text{Ei} \left[-\frac{\lambda t_D}{(1-\omega)} \right] \right). \quad (22)$$

При малых значениях безразмерного времени t_D выражение (22) аппроксимируется с помощью логарифмической функции:

$$p_{D_f}(t_D, t_D \rightarrow 0) \approx \frac{1}{2} \left(\text{const} + \ln(t_D) + \ln \left(\frac{1}{\omega} \right) \right). \quad (23)$$

Аналогично и при больших значениях безразмерного времени t_D (достигается квазистационарное течение, весь пласт работает как эквивалентный однородный), выражение (20) аппроксимируют с помощью логарифмической функции:

$$p_{D_f}(r_D = 1, t_D \rightarrow \infty) \approx \frac{1}{2} (\text{const} + \ln(t_D)). \quad (24)$$

Зависимости давления и его производной $\psi = d(p_{D_{wf}}(t_D)) / d(\ln(t_D))$ от времени аналогичны выражению (15), с тем отличием, что выход на плато кривой, относящейся к производной давления по логарифму времени, имеет провал (рис. 4).

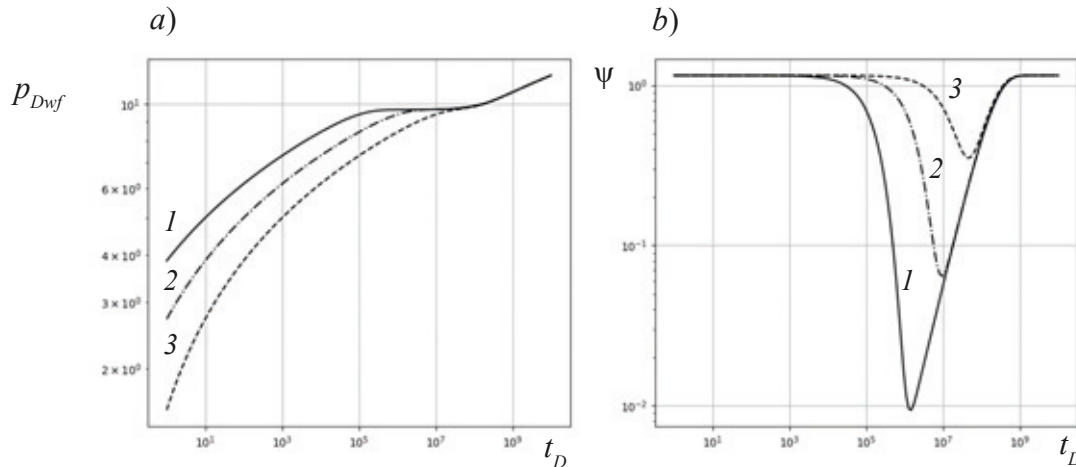


Рис. 4. Примеры зависимостей безразмерного давления (a) и его производной $\psi = d(p_{D_{wf}}(t_D)) / d(\ln(t_D))$ (b) от безразмерного времени t_D , удовлетворяющих уравнению пьезопроводности, для различных значений вмещающей способности трещины ω : 0,001 (1); 0,01 (2); 0,1 (3)

Этот V -образный провал соответствует переходной стадии притока жидкости, на которой зависимость давления от времени в трещинах примерно постоянна на ранней стадии снабжения трещинной системы жидкостью из матричных блоков.

Таким образом, модели двойной пустотности, как и уравнение пьезопроводности (14), не учитывают возможности степенной зависимости давления от времени. Это связано с тем, что пространства трещин и пор в модели имеют целую размерность: они одно-, двух- и трехмерные.

Однако классическую модель пьезопроводности и модель Уоррена – Рута можно обобщить, если ввести понятие дробной (фрактальной) размерности.

Фрактальная модель ГДИС

Постановка задачи. Одним из возможных способов описания сложности и негладкости объектов выступает моделирование их фрактальных свойств. Фrakталами называют множества, размерность Хаусдорфа – Безиковича которых строго больше топологической размерности (см. монографию [11]), т. е. привычной размерности Лебега, согласно которой отрезок – это одномерное тело, сфера – двухмерное и т. д.

Динамическим системам, обладающим свойствами фрактала, присуще «аномальное» поведение, связанное, в первую очередь, со свойством фрактала, согласно которому его интегральные свойства степенным образом зависят от масштаба, на котором рассматривается объект [12], а также с возникающим вследствие этого понятием дробной размерности пространства. Подобное поведение отмечается множеством авторов применительно к различным разделам математики и физики: дробному дифференцированию и интегрированию [13, 14], термодинамике и теплообмену [15], теории упругости [16], гидроаэродинамике [17], электродинамике [18], молекулярной динамике [19] и статистической физике [20], квантовой механике [21], теории протекания [22], механике [23] и геометрии [17, 24 – 26] пористых сред, теории случайной функции [27] и многим другим [17].

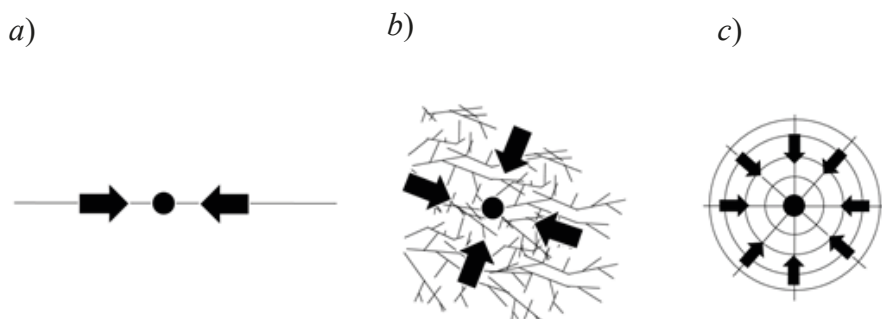


Рис. 5. Приток жидкости к скважине разными путями: по одномерной трещине (a), по фрактальной системе трещин (b), по двумерной сети трещин (c)

В частности, в статье [3] предложено рассмотреть подобный подход применительно к моделированию плоскорадиального притока жидкости к вертикальной скважине через систему естественных трещин, обладающую свойствами фрактала (рис. 5).

Как и ранее, будем рассматривать приток к скважине в системе, осредненные характеристики которой обладают цилиндрической симметрией (рис. 6).

Предположим, что приток жидкости в таком трещиноватом пространстве происходит по набору «сегментов» одинакового объема V_s , а $n(r)dr$ – число сегментов в кольцевом элементе $(r, r + dr)$ (см. рис. 6). В таком случае функция $n(r)$ есть плотность состояний, характеризующая близость «упаковки» сегментов трещин в евклидовом пространстве $\mathbb{R}^N$. Понятие плотности состояний известно в статистической физике как величина, определяющая число энергетических уровней в единичном интервале энергий на единицу N -мерного объема [28].

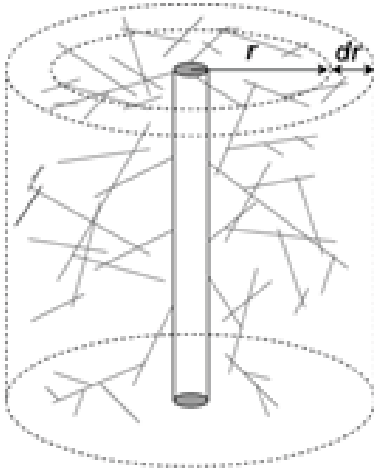


Рис. 6. Фрактальная система естественных трещин, окружающая вертикальную скважину и кольцевой элемент этого же цилиндра $(r, r + dr)$ толщиной dr

Математическое выражение фрактальности системы естественных трещин состоит в том, что массовая доля, которую занимают трещины в цилиндре радиуса R , степенным образом зависит от радиуса цилиндра. Показателем степени при этом является фрактальная размерность D_m (англ. mass dimension of fractal system), характеризующая способность фрактальной среды заполнять пространство. Размерность D_m аналогична хорошо известной размерности Хаусдорфа – Безиковича или размерности Минковского [12].

Поскольку объем V каждого сегмента трещин одинаков, функция $n(r)dr$ также задает массовую долю системы трещин в кольцевом элементе цилиндра [3]:

$$\text{Mass} = \int_0^R n(r) dr \propto R^{D_m}. \quad (25)$$

Таким образом, число трещин, содержащихся в окружности при увеличении ее радиуса r , с некоторого момента растет медленнее, чем массовая доля этих трещин:

$$n(r) \propto r^{D_m-1}. \quad (26)$$

Подобное проявление фрактальности отмечается для горных пород [30 – 33], некоторых пористых материалов, полимеров, коллоидных систем, аэрогелей, песчаников [11, 34 – 37].

Кроме того, в книге [17] отмечено, что многие пористые среды, проявляющие фрактальные свойства, гомогенны, т. е. осью цилиндра может являться вертикальная скважина.

Согласно сведениям, изложенным в статье [19], для проводимых систем величина потока через поверхность окружности пропорциональна ее радиусу в степени, равной $D_m - 1 - \theta$, что верно и для скорости фильтрации жидкости v через поверхность окружности:

$$v(r) \propto \frac{r^{D_m-1-\theta}}{\mu} \frac{\partial p}{\partial r}. \quad (27)$$

Из этих зависимостей в работах [3] и [39] получены выражения для проницаемости k и пористости ϕ фрактальной системы трещин, содержащейся в круговом сегменте радиуса r :

$$k(r) = k_w \left(\frac{r}{r_w} \right)^{D_m-\theta-d}, \quad (28)$$

$$\phi(r) = \phi_w \left(\frac{r}{r_w} \right)^{D_m-d}, \quad (29)$$

где d – евклидова размерность пространства (в текущей постановке $d = 2$); θ – спектральная экспонента фрактальной сети, или индекс аномальной проводимости (англ. conductivity index); r_w , k_w , ϕ_w – соответственно значения радиуса скважины, проницаемости и пористости, измеренные на стенке скважины.

Появление величины θ связано с тем, что приведенное ниже уравнение притока во

фрактальных трещинах получено по аналогии с уравнением диффузии на фрактальных объектах [19] (уравнение Фика совпадает с уравнением пьезопроводности), для которого θ имеет конкретный физический смысл. При этом коэффициент пьезопроводности (*англ.* diffusivity) χ в точке обратно пропорционален расстоянию до начала координат r в степени, равной индексу аномальной проводимости:

$$\chi \propto r^{-\theta}, \quad (30)$$

что аналогично явлению аномальной диффузии, когда не выполняются предположения, на которых основывается закон Эйнштейна и модель броуновского движения, т. е. квадрат пройденного частицей расстояния перестает быть пропорциональным времени пробега частицы [40].

Следует отметить, что $k(r)$ и $\varphi(r)$ в выражениях (28), (29) — не локальные значения проницаемости и пористости в точке, а средние проницаемость и пористость в цилиндре радиуса r [41]. Для них также выполняются пропорции

$$k \propto r^{D_m - \theta - d}, \quad (31)$$

$$\varphi \propto r^{D_m - d}. \quad (32)$$

Подобная зависимость проводимости фрактальной системы от координаты r отмечена ранее в работе советского ученого И. М. Соколова по теории протекания (перколяции), изучавшего случайные блуждания на фрактальных сетках [22].

Обобщенное уравнение пьезопроводности. Полученные степенные зависимости проницаемости $k(r)$ и пористости $\varphi(r)$ позволяют вывести обобщенное уравнение пьезопроводности (*англ.* generalized diffusivity equation) для фрактальных трещиноватых систем.

Уравнение радиального притока к скважине по фрактальным трещинам (приток по матрице отсутствует) получается путем введения безразмерных переменных, по аналогии с выражениями (4),

$$p_D = \frac{2\pi k_w h(p_i - p)}{q\mu}; \quad t_D = \frac{k_w t}{\mu\varphi_w c_t r_w^2}; \quad r_D = \frac{r}{r_w}, \quad (33)$$

и подстановки $k(r)$ и $\varphi(r)$, по аналогии с выводом классического уравнения пьезопроводности [3]:

$$\frac{1}{r_D^{D_m - 1}} \frac{\partial}{\partial r_D} \left(r_D^{D_m - 1 - \theta} \frac{\partial p_D}{\partial r_D} \right) = \frac{\partial p_D}{\partial t_D}, \quad (34)$$

т. е.

$$\frac{\partial^2 p_D}{\partial r_D^2} + \frac{D_m - 1 - \theta}{r_D} \frac{\partial p_D}{\partial r_D} = r_D^{\theta} \frac{\partial p_D}{\partial t_D}. \quad (35)$$

Итак, безразмерные переменные p_D , t_D , r_D получены по аналогии с выводом выражений (4).

Рассмотрим несколько случаев.

1. $\theta = 0$, $D_m = 2$; это означает, что отсутствует аномальная проводимость, а фрактальная размерность совпадает с евклидовой; тогда уравнение (33) сводится к уравнению пьезопроводности для плоскорадиального притока к скважине (см. формулы (5), (6)); это соответствует случаю, представленному на рис. 5,с.

2. $\theta = 0$, $D_m = 1$; уравнение (35) сводится к уравнению пьезопроводности для линейного (одномерного) притока к скважине (см. формулу (5)), см. рис. 5,а.

3. $1 < D_m < 2$; реализуется приток по плоской фрактальной системе трещин, он является промежуточным между линейным и плоскорадиальным, см. рис. 5,б.



4. $2 < D_m$; реализуется приток по фрактальной системе трещин, это промежуточный режим между плоскорадиальным и сферическим притоками.

Для решения уравнения пьезопроводности с начальными и граничными условиями (7) – (9) [3] использована замена, аналогичная подстановке Больцмана

$$y = \frac{r_D^{\theta+2}}{(\theta+2)^2 t_D}, \quad (36)$$

откуда получено выражение для безразмерного давления:

$$p_D(r_D, t_D) = \frac{r_D^{\theta+2-D_m}}{\Gamma\left(\frac{D}{\theta+2}\right)(\theta+2)^y} \int_0^\infty z^{\frac{D}{\theta+2}-2} e^{-z} dz, \quad (37)$$

что действительно сводится к решению (11) при $D_m = 2$ и $\theta = 0$.

Учет скин-фактора и эффекта ствола скважины в модели может производиться по аналогии с обычным уравнением пьезопроводности (6) с помощью введения иных граничных условий и решения уравнения численными методами либо с помощью преобразования Лапласа [3, 42, 43].

Численные решения обобщенного уравнения пьезопроводности (35) для разных значений пары параметров D_m и θ построены на рис. 7.

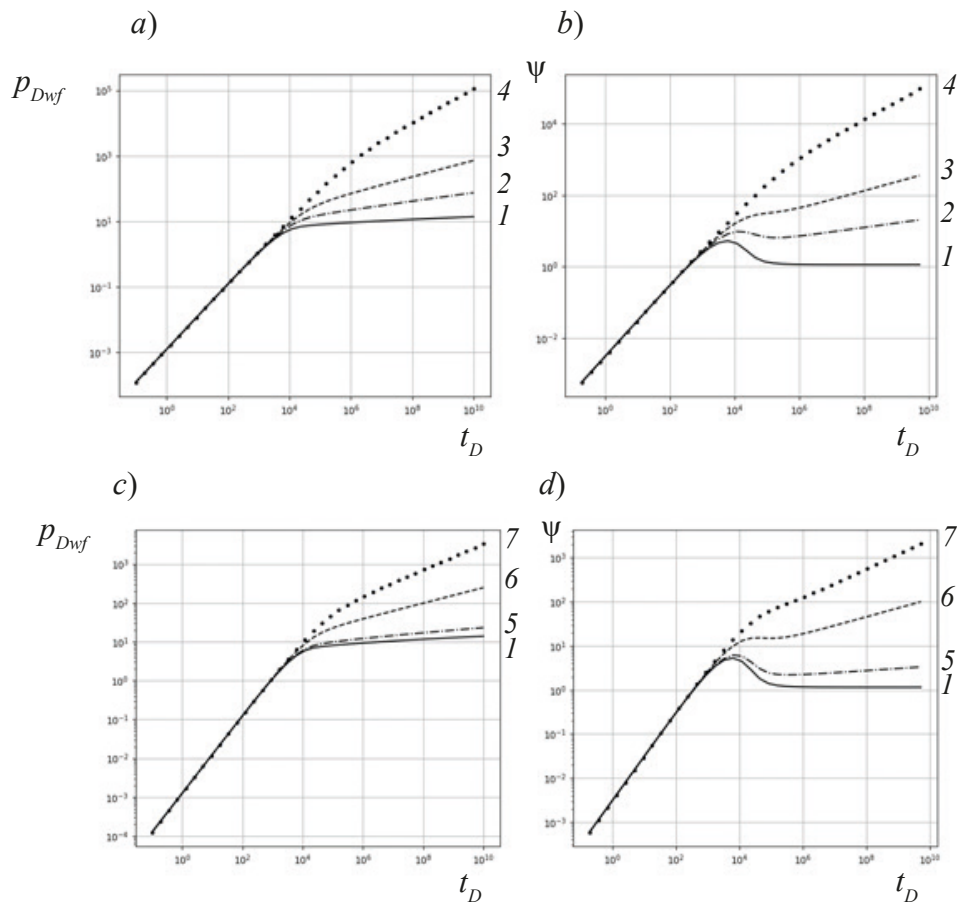


Рис. 7. Зависимости безразмерного давления (a, c) и его производной $\psi = d(p_{Dwf}(t_D)) / d(\ln(t_D))$ (b, d) от безразмерного времени t_D , удовлетворяющие уравнению пьезопроводности, для разных значений пары параметров D_m и θ : $D_m = 2,00$ (кривые 1, 5 – 7), 1,75 (2), 1,50 (3), 1,00 (4); $\theta = 0,0$ (1 – 4), 0,1 (5), 0,5 (6), 1,0 (7)

Аналогичные зависимости $p_{D_{wf}}(t_D)$ и $d(p_{D_{wf}}(t_D)) / d(\ln(t_D))$ получены также в работе [44], однако без учета влияния ствола скважины и скин-фактора. Верификация этих зависимостей проведена автором работы [44] с помощью численного моделирования притока жидкости к скважине по искусственной системе трещин с дробным значением D_m и θ , которая, однако, создается без учета физических аспектов роста трещин в породе.

Для больших значений времени t_D ($y \ll 1$) и фрактальной размерности $D_m \neq 2$ значения безразмерного забойного давления и производной могут быть получены в виде асимптоты [43]:

$$p_D(1, t_D) = p_{D_{wf}}(t_D) \approx \frac{(\theta + 2)^{2(1-\delta)}}{\Gamma(\delta)(\theta + 2 - D_m)} t_D^{(1-\delta)}, \quad (38)$$

откуда можно вывести формулу производной давления для этой асимптоты:

$$\frac{\partial p_D}{\partial (\ln(t_D))}(1, t_D) = \frac{dp_{D_{wf}}}{d(\ln(t_D))}(t_D) \approx (1 - \delta) p_{D_{wf}}(t_D). \quad (39)$$

где $\delta = D_m / (\theta + 2)$.

Анализ уравнений (38), (39) позволяет сделать несколько выводов.

Во-первых, учет фрактальной размерности системы естественных трещин D_m и коэффициента аномальной диффузии θ действительно позволяет описать наблюдаемую в работах [45 – 48] степенную зависимость давления от времени. Фрактальная (дробная) размерность и эффект аномального притока (аномальной диффузии) при этом слабо влияют на фильтрацию жидкости в период влияния ствола скважины (в начальные моменты времени), но вносят заметный вклад на более позднем этапе, т. е. когда в обычной модели наблюдался бы радиальный режим притока (см. рис. 2).

Во-вторых, фрактальный режим притока жидкости к скважине можно идентифицировать по двум признакам.

Первый признак: обе кривые ГДИС имеют в двойных логарифмических координатах одинаковый угол наклона, арктангенс которого равен $(1 - \delta)$ (см. рис. 7).

Второй признак: разность между значениями кривых ГДИС на поздних значениях времени (на которых уже не заметны эффекты влияния ствола скважины и скин-фактора) постоянна и равна $(1 - \delta)$.

В отличие от плоскорадиального притока, наличие полученных из ГДИС зависимостей (см. рис. 7) и оценок значений h и μ не позволяет однозначно оценить значение проницаемости на стенке скважины k_w . Действительно, в отличие от выражения (15), асимптота производной забойного давления в логарифмических координатах не имеет горизонтального участка, а угол ее наклона зависит от двух неизвестных параметров: D_m и θ . При этом зависимость между этими параметрами определена лишь для некоторого класса тел [1].

В связи с этим в оригинальной статье [1] предложено использовать модель (см. рис. 7) не для оценки проницаемости пласта-коллектора, а для определения типа его трещиноватости.

Наличие фрактальной трещиноватости может стать сигналом об аномальном режиме притока жидкости к скважине в таком пласте. В этом случае при гидродинамическом моделировании фильтрации жидкости следует использовать, например, подходы, описанные в книге [17], так как применение традиционных моделей механики сплошной среды и моделей двойной пустотности будет некорректным и может давать завышенный прогноз дебита жидкости на скважине.

В существующей инженерной практике наклон асимптоты $d(p_{D_{wf}}(t_D))/d(\ln(t_D))$ в логарифмических координатах обыкновенно интерпретируется как режим притока к магистральной одномерной трещине, в которую попала скважина. В случае, когда подобный наклон асимптоты наблюдается при проведении ГДИС на нескольких скважинах, специалист будет вынужден предположить, что в каждой из скважин находится магистральная трещина, что требует дополнительной проверки, так как может привести к неверному прогнозу давления или дебита жидкости на этих скважинах.

Модель притока жидкости к фрактальной трещине (см. уравнение (35)) основывается



на более разумном предположении: если в пласте присутствуют связанные трещины, то основной приток жидкости к скважинам, вскрывающим пласт, будет осуществляться по этой сложной (фрактальной) системе естественных трещин, что повлияет на динамику результатов ГДИС.

Также фрактальная модель позволяет интерпретировать результаты ГДИС, когда график $d(p_{Dwf}(t_D))/d(\ln(t_D))$ в логарифмических координатах имеет V -образную форму. Подобная форма интерпретируется в инженерной практике как режим двойной пористости [44], что может оказаться неверным, если в дальнейшем график не выходит на плато (см. рис. 4).

Подобная V -образная форма может быть обусловлена наличием фрактальности трещин или аномальной диффузией (см. рис. 7) совместно с влиянием эффекта ствола скважины. V -образный провал на кривой появится в момент времени, при котором ослабевает влияние ствола скважины, что придаст графику указанную особенность.

Кроме того, фрактальная модель может быть модифицирована для интерпретации данных ГДИС двух и более скважин. Например, в работах [45, 46] фрактальная модель позволила с меньшей ошибкой аппроксимировать данные, относящиеся к интерференции давления по межскважинному пространству на примере двух месторождений в Индонезии.

Заключение

В работе проведен обзор моделей притока нефти к вертикальной скважине в пластах с естественной трещиноватостью, а также ее обобщения на случай аномального притока жидкости к скважине по фрактальной системе трещин. При анализе этих моделей выявлены признаки в полученных результатах гидродинамического исследования скважин (ГДИС), указывающие на наступление режима аномального притока жидкости к скважине. Авторы настоящей работы предлагают при интерпретации таких данных ГДИС использовать модель притока жидкости по фрактальной системе трещин.

Такая модель основывается на законах масштабирования фрактальных тел, описывает механику притока жидкости во фрактальной среде с помощью обобщенного уравнения пьезопроводности и позволяет интерпретировать данные ГДИС, для которых наблюдается степенная зависимость забойного давления от времени. Применение модели позволит избежать неверной интерпретации данных ГДИС, когда в инженерной практике используют модели линейного режима притока по единичной трещине или двойной пористости.

Валидация фрактальной модели притока может быть проведена в перспективе как на натурном эксперименте с использованием реального образца керна, так и на численном эксперименте. Для этого можно использовать, например, метод сглаженных частиц (*англ.* Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH)) или конечно-объемное моделирование уравнений Навье – Стокса на геометрии, приближенно моделирующей фрактальную систему трещин.

Дальнейшее развитие модели представляет интерес применительно к искусственным трещинам гидроразрыва пласта и к другим процессам, при которых вблизи скважины могут образовываться фрактальные каналы притока жидкости, а также к режимам фильтрации, в которых участвуют и трещины, и поры.

Интересно также рассмотреть аналогию модели с процессом аномальной диффузии; последняя традиционно описывается с помощью уравнений, содержащих производные дробного порядка. Такое описание позволяет моделировать состояние системы, которое зависит от ее предыстории.

Кроме того, остаются открытыми вопросы определения параметров D_m и θ , диагностирующих фрактальные свойства системы. Оценка этих параметров позволит получать из данных ГДИС ценную информацию о фильтрационно-емкостных свойствах пласта, не дожидаясь наступления радиального режима притока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голф-Рахт Т. Д. Основы нефтепромысловой геологии и разработки трещиноватых коллекторов. Пер. с англ. М.: Недра, 1986. 608 с.

2. **Thomas O. O., Raghavan R. S., Dixon T. N.** Effect of scale-up and aggregation on the use of well tests to identify geological properties // *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*. 2005. Vol. 8. No. 03. Pp. 248–254.
3. **Chang J., Yortsos Y. C.** Pressure transient analysis of fractal reservoirs // *SPE Formation Evaluation*. 1990. Vol. 5. No. 01. Pp. 31–38.
4. **Роберт Э.** Гидродинамические исследования скважин. Москва–Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2004. 467 с.
5. **Matthews C. S., Russell D. G.** Pressure build-up and flow tests in wells. Chapter 2. Monograph Series. Vol. 1. Dallas, USA: Society of Petroleum Engineers of AIME, 1967, 179 p.
6. **Эрлагер Р.** Гидродинамические методы исследования скважин // Москва–Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2007. 476 с.
7. **Baker W.** Flow in fissured reservoir // *Proceedings of the Fourth World Petroleum Congress*, Rome, Italy. Section II/E. 1955. Pp. 379–393.
8. **Kazemi H.** Pressure transient analysis of naturally fractured reservoirs with uniform fracture distribution // *Society of Petroleum Engineers Journal*. 1969. Vol. 9. No. 04. Pp. 451–462.
9. **De Swaan O. A.** Analytic solutions for determining naturally fractured reservoir properties by well testing // *Society of Petroleum Engineers Journal*. 1976. Vol. 16. No. 03. Pp. 117–122.
10. **Warren J. E., Root P. J.** The behavior of naturally fractured reservoirs // *Society of Petroleum Engineers Journal*. 1963. Vol. 3. No. 03. Pp. 245–255.
11. **Mandelbrot B.** The fractal geometry of nature. USA: W. H. Freeman & Co., 1977. 468 p.
12. **Feder J.** Fractals. New York: Plenum Press, 1988. 283 p.
13. **Tarasov V. E., Tarasova S. S.** Fractional derivatives and integrals: What are they needed for? // *Mathematics*. 2020. Vol. 8. No. 2. Pp. 164–1–164–21.
14. **Tarasov V. E.** Fractional nonlinear dynamics of learning with memory // *Nonlinear Dynamics*. 2020. Vol. 100. No. 2. Pp. 1231–1242.
15. **Debbouche A., Antonov V.** Finite-dimensional diffusion models of heat transfer in fractal mediums involving local fractional derivatives // *Nonlinear Studies*. 2017. Vol. 24. No. 3. Pp. 527–535.
16. **Sokolnikoff I. S.** Mathematical theory of elasticity. 2nd Ed. New York: McGraw-Hill, 1956. 476 p.
17. **Tarasov V.** Fractional dynamics. Applications of fractional calculus to dynamics of particles, fields and media. Beijing: Higher Education Press, 2010. 505 p.
18. **Jaggard D. L.** On fractal electrodynamics // *Recent Advances in Electromagnetic Theory*, Ed. by Kritikos H. N., Jaggard D. L. New York: Springer –Verlag, 1990. Pp. 183–224.
19. **O'Shaughnessy B., Procaccia I.** Analytical solutions for diffusion on fractal objects // *Physical Review Letters*. 1985. Vol. 54. No. 5. Pp. 455–458.
20. **Gefen Y., Mandelbrot B., Aharony A.** Critical phenomena on fractal lattices // *Physical Review Letters*. 1980. Vol. 45. No. 11. Pp. 855–858.
21. **Guo X., Xu M.** Some physical applications of fractional Schrodinger equation // *Journal of Mathematical Physics*. 2006. Vol. 47. No. 8. Article ID 082104.
22. **Соколов И. М.** Размерности и другие геометрические критические показатели в теории протекания // *Успехи физических наук*. 1986, Т. 150. № 10. С. 221–255.
23. **Ostoja-Starzewski M.** Continuum mechanics models of fractal porous media: integral relations and extremum principles // *Journal of Mechanics of Materials and Structures*. 2009. Vol. 4. No. 5. Pp. 901–912.
24. **Yu B.** Analysis of flow in fractal porous media // *Applied Mechanics Reviews*. 2008. Vol. 61. No. 5. P. 050801 (19 p.)
25. **Mahamud M. M., Novo M. F.** The use of fractal analysis in the textural characterization of coals // *Fuel*. 2008. Vol. 87. No. 2. Pp. 222–231.
26. **Хлюпин А. Н. Динариев О. Ю.** Фрактальный анализ трехмерной микроструктуры пористых материалов // *Журнал технической физики*. 2015. Т. 85. № 6. С. 17–22.
27. **Denisov S. I.** Fractal dimension of random processes // *Chaos, Solitons & Fractals*. 1998. Vol. 9. No. 9. Pp. 1491–1496.
28. **Киттель Ч.** Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 791 с.
29. **Кроновер Р. М.** Фракталы и хаос в динамических системах. Основы теории. М.: Постмаркет, 2000. 352 с.
30. **Miao T., Yu B., Duan Y., Fang Q.** A fractal analysis of permeability for fractured rocks //



International Journal of Heat and Mass Transfer. 2015. Vol. 81. February. Pp. 75–80.

31. **Miao T., Yang S., Long Z., Yu B.** Fractal analysis of permeability of dual-porosity media embedded with random fractures // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2015. Vol. 88. September. Pp. 814–821.

32. **Bonnet E., Bour O., Odling N. E., Davy P., Main I., Cowie P., Berkowitz B.** Scaling of fracture systems in geological media // Reviews of Geophysics. 2001. Vol. 39. No. 3. Pp. 347–383.

33. **Sahimi M.** Flow and transport in porous media and fractured rock: From classical methods to modern approaches. 2nd edition. Wiley VCH, 2011. 733 p.

34. **Frame M., Mandelbrot B., Neger N.** Fractal Geometry. 2006. [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://users.math.yale.edu/public_html/People/frame/Fractals/. Дата обращения: 10.02.2021.

35. **Кулак И.** Фрактальная механика материалов. Минск: Вышэйшая школа, 2002. 304 с.

36. **Потапов А.** Фракталы в радиофизике и радиолокации: топология выборки. М.: Университетская книга, 2005. 848 с.

37. **Katz A. J., Thompson A. H.** Fractal sandstone pores: Implications for conductivity and pore formation // Physical Review Letters. 1985. Vol. 54. No. 12. Pp. 1325–1328.

38. **O'Shaughnessy B., Procaccia I.** Diffusion on fractals // Physical Review A. 1985. Vol. 32. No. 5. Pp. 3073–3083.

39. **Acuna J. A., Ershaghi I., Yortsos Y. C.** Practical application of fractal pressure transient analysis of naturally fractured reservoirs // SPE Formation Evaluation. 1995. Vol. 10. No. 03. Pp. 173–179.

40. **Ben-Avraham D., Havlin S.** Diffusion and reactions in fractals and disordered systems. Cambridge: Cambridge University Press, 2000. 332 p.

41. **Багманов В. Х., Байков В. А., Латыпов А. Р., Васильев И. Б.** Методика интерпретации и определения параметров уравнения фильтрации в пористой среде с фрактальными свойствами // Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета. 2006. Т. 7. № 2. С. 146–149.

42. **Zhao Y., Zhang L.** Solution and type curve analysis of fluid flow model for fractal reservoir // World Journal of Mechanics. 2011. Vol. 1. No. 5. Pp. 209–216.

43. **Flamenco-Lopez F., Camacho-Velazquez R.** Determination of fractal parameters of fracture networks using pressure-transient data // SPE Reservoir Evaluation & Engineering. 2003. Vol. 6. No. 01. Pp. 39–47.

44. **Acuna J.** Numerical construction and fluid flow simulation in networks of fractures using fractal geometry. A dissertation presented to the Faculty of the Graduate School University of Southern California in partial fulfillment of the requirements for the degree Doctor of Philosophy (Petroleum Engineering). December, 1993.

45. **Kristanto D., Abdassah D., Siregar S.** Practical application of fractal model to analysis interference test in the naturally fracture reservoir, Amoseas Indonesia Inc. // Proceedings of SPE Asia Pacific Conference on Integrated Modelling for Asset Management, Yokohama, Japan. April 25–26, 2000. Paper Number: SPE-59402-MS.

46. **Aprilian S., Abdassah D., Mucharam L., Sumantri R.** Application of fractal reservoir model for interference test analysis in Kamojang geothermal field (Indonesia) // Proceedings of SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, October 3–6, 1993. Paper Number: SPE-59402-MS.

47. **Acuna J. A., Ershaghi I., Yortsos Y. C.** Practical application of fractal pressure – Transient analysis in naturally fractured reservoirs // SPE Formation Evaluation. 1995. Vol. 10. No. 03. Pp. 173–179.

48. **Raghavan R.** Fractional derivatives: Application to transient flow // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2011. Vol. 80. No. 1. Pp. 7–13.

REFERENCES

1. **Van Golf-Racht T. D.,** Fundamentals of fractured reservoir engineering, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam – Oxford – New York, 1982.

2. **Thomas O. O., Raghavan R. S., Dixon T. N.,** Effect of scale-up and aggregation on the use of well tests to identify geological properties, SPE Res. Eval. Eng. 8 (03) (2005) 248–254.

3. **Chang J., Yortsos Y. C.,** Pressure transient analysis of fractal reservoirs, SPE Form. Eval. 5 (01)

(1990) 31–38.

4. **Earlougher R. C., Jr.**, Advances in well test analysis, Society of Petroleum Engineering of AIME (TX), USA, 1977.

5. **Matthews C. S., Russell D. G.**, Pressure build-up and flow tests in wells. Ch. 2. Monograph Series. Vol. 1. Dallas, Society of Petroleum Engineers of AIME, USA, 1967.

6. **Earlougher R. C., Jr.**, Advances in well test analysis, 11th printing, Society of Petroleum Engineering of AIME (TX), USA, 2003.

7. **Baker W.**, Flow in fissured reservoir, Proceedings of the Fourth World Petroleum Congress, Rome, Italy. Sect. II/E (1955) 379–393.

8. **Kazemi H.**, Pressure transient analysis of naturally fractured reservoirs with uniform fracture distribution, Soc. Petr. Eng. J. 9 (04) (1969) 451–462.

9. **De Swaan O. A.**, Analytic solutions for determining naturally fractured reservoir properties by well testing, Soc. Petr. Eng. J. 16 (03) (1976) 117–122.

10. **Warren J. E., Root P. J.**, The behavior of naturally fractured reservoirs, Soc. Petr. Eng. J. 3 (03) (1963) 245–255.

11. **Mandelbrot B.**, The fractal geometry of nature, W. H. Freeman & Co., USA, 1977.

12. **Feder J.**, Fractals, Plenum Press, New York, 1988.

13. **Tarasov V. E., Tarasova S. S.**, Fractional derivatives and integrals: What are they needed for? Mathematics. 8 (2) (2020) 164–1–164–21.

14. **Tarasov V. E.**, Fractional nonlinear dynamics of learning with memory, Nonlinear Dyn. 100 (2) (2020) 1231–1242.

15. **Debbouche A., Antonov V.**, Finite-dimensional diffusion models of heat transfer in fractal mediums involving local fractional derivatives, Nonlinear Studies. 24 (3) (2017) 527–535.

16. **Sokolnikoff I. S.**, Mathematical theory of elasticity, 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, 1956.

17. **Tarasov V.**, Fractional dynamics. Applications of fractional calculus to dynamics of particles, fields and media, Higher Education Press, Beijing, 2010.

18. **Jaggard D. L.**, On fractal electrodynamics, Recent Advances in Electromagnetic Theory, Ed. by Kritikos H. N., Jaggard D. L. Springer – Verlag, New York (1990) 183–224.

19. **O'Shaughnessy B., Procaccia I.**, Analytical solutions for diffusion on fractal objects, Phys. Rev. Lett. 54 (5) (1985) 455–458.

20. **Gefen Y., Mandelbrot B., Aharony A.**, Critical phenomena on fractal lattices, Phys. Rev. Lett. 45 (11) (1980) 855–858.

21. **Guo X., Xu M.**, Some physical applications of fractional Schrodinger equation, J. Math. Phys. 47 (8) (2006) ID 082104.

22. **Sokolov I. M.**, Dimensionalities and other geometric critical exponents in percolation theory, Sov. Phys. Usp. 29 (10) (1986) 924–945.

23. **Ostoja-Starzewski M.**, Continuum mechanics models of fractal porous media: Integral relations and extremum principles, J. Mech. Mat. Struct. 4 (5) (2009) 901–912.

24. **Yu B.**, Analysis of flow in fractal porous media, Appl. Mech. Rev. 61 (5) (2008) 050801 (19 p.)

25. **Mahamud M. M., Novo M. F.**, The use of fractal analysis in the textural characterization of coals, Fuel. 87 (2) (2008) 222–231.

26. **Khlopun A. N., Dinariev O. Y.**, Fractal analysis of the 3D microstructure porous materials, Technical Physics. 60 (6) (2015) 805–810.

27. **Denisov S. I.** Fractal dimension of random processes, Chaos, Solitons & Fractals. 9 (9) (1998) 1491–1496.

28. **Kittel C.** Introduction to solid state physics, 8th Ed., Wiley, New York, 2004.

29. **Krownover R. M.**, Introduction to fractals and chaos, Jones and Bartlett Publishers, Boston, London, 1995.

30. **Miao T., Yu B., Duan Y., Fang Q.**, A fractal analysis of permeability for fractured rocks, Int. J. Heat Mass Transf. 81 (February) (2015) 75–80.

31. **Miao T., Yang S., Long Z., Yu B.**, Fractal analysis of permeability of dual-porosity media embedded with random fractures, Int. J. Heat Mass Transf. 88 (September) (2015) 814–821.

32. **Bonnet E., Bour O., Odling N. E., et al.**, Scaling of fracture systems in geological media, Rev. Geophys. 39 (3) (2001) 347–383.

33. Sahimi M., Flow and transport in porous media and fractured rock, Wiley. Com. 2012.
34. Frame M., Mandelbrot B., Neger N., Fractal Geometry. 2006. Access mode: https://users.math.yale.edu/public_html/People/frame/Fractals/. Last accessed data: 10.02.2021.
35. Kulak I., Fraktal'naya mekhanika materialov [Fractal mechanics of materials], Vysheishaya Shkola, Minsk, 2002. (in Russian).
36. Potapov A. A., Fraktaly v radiofizike i radiolokatsii: Topologiya vyborki [Fractals in radiophysics and radar: Sampling topology], Universitetskaya Kniga Publishing, Moscow, 2005 (in Russian).
37. Katz A. J., Thompson A. H., Fractal sandstone pores: Implications for conductivity and pore formation, Phys. Rev. Lett. 54 (12) (1985) 1325–1328.
38. O'Shaughnessy B., Procaccia I., Diffusion on fractals, Phys. Rev. A. 32 (5) (1985) 3073–3083.
39. Acuna J. A., Ershaghi I., Yortsos Y. C., Practical application of fractal pressure transient analysis of naturally fractured reservoirs, SPE Form. Eval. 10 (03) (1995) 173–179.
40. Ben-Avraham D., Havlin S., Diffusion and reactions in fractals and disordered systems, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
41. Bagmanov V. H., Bajkov V. A., Latypov A. R., Vasil'ev I. B., Technique of interpretation and definitions of parameters of the equation of a filtration in the porous media with fractal properties, Bulletin of the Ufa State Aviation Technical University. 7 (2) (2006) 146–149 (in Russian).
42. Zhao Y., Zhang L., Solution and type curve analysis of fluid flow model for fractal reservoir, World J. Mech. 1 (5) (2011) 209–216.
43. Flamenco-Lopez F., Camacho-Velazquez R., Determination of fractal parameters of fracture networks using pressure-transient data, SPE Res. Eval. & Eng. 6 (01) (2003) 39–47.
44. Acuna J., Numerical construction and fluid flow simulation in networks of fractures using fractal geometry, the dissertation presented to the Faculty of the Graduate School University of Southern California in partial fulfillment of the requirements for the degree Doctor of Philosophy (Petroleum Engineering), December, 1993.
45. Kristanto D., Abdassah D., Siregar S., Practical application of fractal model to analysis interference test in the naturally fracture reservoir, Amoseas Indonesia Inc., In: Proc. SPE Asia Pacific Conf. on Integr. Model. for Asset Management, Yokohama, Japan. April 25–26, 2000, SPE-59402-MS.
46. Aprilian S., Abdassah D., Mucharam L., Sumantri R., Application of fractal reservoir model for interference test analysis in Kamojang geothermal field (Indonesia), In: Proc. SPE Annu. Techn. Conf. & Exhibit., Houston, Texas, October 3 – 6, 1993, SPE-59402-MS.
47. Acuna J. A., Ershaghi I., Yortsos Y. C., Practical application of fractal pressure – Transient analysis in naturally fractured reservoirs, SPE Form. Eval. 10 (03) (1995) 173–179.
48. Raghavan R., Fractional derivatives: Application to transient flow, J. Petrol. Sci. & Eng. 80 (1) (2011) 7–13.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

КАЛЮЖНЮК Александр Всеволодович – аспирант Института прикладной математики и механики, ассистент Высшей школы теоретической механики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
 kalyuzhnyuk_av@spbstu.ru
 ORCID: 0000-0002-0575-734X

АНТОНОВ Валерий Иванович – доктор технических наук, заведующий кафедрой высшей математики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
 antonovvi@mail.ru
 ORCID: 0000-0002-4088-4707

THE AUTHORS

KALYUZHNYUK Alexander V.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
kalyuzhnyuk_av@spbstu.ru
ORCID: 0000-0002-0575-734X

ANTONOV Valery I.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
antonovvi@mail.ru
ORCID: 0000-0002-4088-4707

Статья поступила в редакцию 24.06.2021; одобрена после рецензирования 03.09.2021; принята к публикации 03.09.2021.

The article was submitted 24.06.2021; approved after reviewing 03.09.2021; accepted for publication 03.09.2021.

Научная статья

УДК 53.072; 53:004

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14405>

РАСШИРЕННОЕ ТРЕХСТАДИЙНОЕ 3D-МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ТИГЕЛЬНЫХ ЛОВУШКАХ РАСПЛАВА КОРИУМА ПРИ АВАРИЯХ РЕАКТОРОВ НА АЭС

А. Н. Коваленко¹, А. О. Коптюхов² ✉, Д. К. Мещеряков³, А. П. Щуклинов⁴

¹ Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия;

² НИЦ «Курчатовский Институт» – ПИЯФ, г. Гатчина, Россия;

³ Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия;

⁴ АО «Атомпроект», Санкт-Петербург, Россия

✉ t44h@yandex.ru

Аннотация. Работа продолжает цикл статей, посвященных развитию предложенной авторами модели изменений теплового и фазового состояний высокотемпературного расплава активной зоны в охлаждаемой подреакторной ловушке тигельного типа при взаимодействии с жертвенным материалом при тяжелых авариях реакторов на АЭС. На базе обобщенной формулировки задачи Стефана со свободными границами раздела фаз предложена расширенная трехстадийная 3D-модель протекающих процессов, учитывающая влияние на них разнообразных факторов. Модель включает стадию инверсии оксидной и металлической составляющих, изменяющихся в бассейне кориума в ходе термохимических реакций. Апробация предложенной модели проведена путем сравнения полученных результатов с данными полномасштабного эксперимента COPRA по теплообмену в бассейне кориума с внутренним источником теплоты. Расчетные результаты модели с использованием программного пакета COMSOL Multiphysics подтвердили эффективность предложенной схемы размещения жертвенного материала в ловушке, а также схемы ее охлаждения для обеспечения требуемых целевых функций.

Ключевые слова: расплав активной зоны, подреакторная тигельная ловушка, жертвенный материал, тепловое состояние

Финансирование: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 19-08-01181).

Для цитирования: Коваленко А. Н., Коптюхов А. О., Мещеряков Д. К., Щуклинов А. П. Расширенное трехстадийное 3D-моделирование термокинетических процессов в тигельных ловушках расплава кориума при авариях реакторов на АЭС // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2021. Т. 14. № 4. С. 69–83. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14405>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14405>

THERMOKINETIC PROCESSES IN THE CORIUM TRAPS OF HIGH-TEMPERATURE MELT DURING THE REACTOR ACCIDENTS AT AN A-PLANT: ADVANCED THREE-STAGE 3D SIMULATION

A. N. Kovalenko¹, **A. O. Koptukhov**² ✉, **D. K. Meshcheryakov**³, **A. P. Schuklinov**⁴

¹ Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia;

² NRC "Kurchatov Institute" – PNPI, St. Petersburg, Russia;

³ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia;

⁴ JSC "Atomproekt", St. Petersburg, Russia

✉ t44h@yandex.ru

Abstract: This study continues a series of the works on the development of the model (proposed by us) which describes the changes in the thermal and phase states of a high-temperature core melt in the cooled under-reactor crucible-type trap when the melt interacting with sacrificial material in severe reactor accidents at nuclear power plants. On the basis of the generalized formulation of the Stefan problem with free interfaces, an extended three-stage 3D model of the proceeding processes has been proposed, that takes into account the influence of various factors. The model includes a stage of inversion of oxide and metal components changing in the corium basin during thermochemical reactions. Approbation of the model was carried out by comparison between the obtained results and the data of the full-scale COPRA experiment on the heat transfer by natural convection in a corium basin with an internal heat source. Our calculation results using the COMSOL Multiphysics software package confirmed the efficiency of the proposed scheme for arrangement of the sacrificial material in the trap, as well the scheme for the trap's cooling to provide the required target functions.

Keywords: melt active zone, subreactor crucible trap, sacrificial material, thermal state

Funding: the work was done with financial support of the Russian Science Foundation within the framework of a science project No. № 19-08-01181.

For citation: Kovalenko A. N., Koptukhov A. O., Meshcheryakov D. K., Schuklinov A. P., Thermokinetic processes in the corium traps of high-temperature melt during the reactor accidents at an A-plant: advanced three-stage 3D simulation, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 14 (3) (2021) 69–83. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14405>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)



Введение

Обзор проблемы удержания радиоактивных продуктов плавления активной зоны реактора от их распространения в окружающую среду в случае критического нарушения теплообмена при тяжелых авариях на АЭС был представлен в наших предыдущих работах этого цикла [1 – 3]. При этом было проведено обсуждение технических решений данной проблемы, предложенных в мире и относящихся к разработке различных устройств, а также рассмотрены вопросы их расчетно-экспериментального обоснования. В частности, была описана отечественная разработка подреакторной ловушки тигельного типа с жертвенным материалом (ЖМ) [4]. Этот материал на основе оксидов железа и алюминия с добавками, иммобилизующими радионуклиды [5], предназначен для разбавления поступившего в ловушку высокотемпературного расплава кориума, состоящего из смеси оксидов урана, плутония, недоокисленного циркония, осколков деления ядерного топлива, поглощающих материалов, металлов опорных конструкций (железо, никель, хром и др.), снижения его температуры и уменьшения плотности за счет своего плавления и химических реакций с недоокисленными компонентами расплава, а также минимизации выхода водорода и радиоактивных продуктов деления.

С учетом опыта исследований, выполненных в различных организациях на экспериментальных установках с применением специализированных расчетных кодов [6 – 16], а также результатов независимого бенчмарка этих и других кодов [17] были сформулированы подходы к постановке и решению возникающих при этом задач численного моделирования термокинетических процессов, протекающих в такой ловушке.

Цель указанного моделирования состоит в том, чтобы прогнозировать изменения теплового и фазового состояния кориума на различных стадиях его эволюции. Главное внимание при этом было уделено исследованию взаимодействия расплава как с отдельными структурными элементами ЖМ [2, 3], так и с устройством в целом. За основу была взята двухстадийная модель [1], базирующаяся на обобщенной формулировке задачи Стефана со свободными границами раздела фаз [18]. Она включала расчетный анализ тепловых и фазово-химических превращений компонентов ЖМ и расплава на начальном этапе его поступления в ловушку, а также изучение дальнейшего охлаждения и кристаллизации кориума после гравитационной инверсии в бассейне кориума его оксидной и металлической составляющих разной плотности, изменяющихся в ходе термохимических реакций между ЖМ и расплавом.

В данной работе рассматривается расширенная трехстадийная, трехмерная (3D) модель, отражающая общую последовательность физико-химических взаимодействий в многокомпонентной термодинамической системе переменного состава.

Модель включает следующие стадии.

Прединверсная (начальная). Происходит гравитационное расслоение более легкого металлического и более тяжелого оксидного компонентов, поступивших в ловушку расплава при снижении его температуры за счет затрат теплоты на нагрев и проплавление ЖМ.

Инверсия. Имеет место инверсия оксидных и металлических компонентов расплава с переходом расплавленных оксидов в верхнюю часть бассейна, а расплавленных металлов – в нижнюю его часть, вследствие изменений соотношения их плотностей, которые произошли на начальной стадии.

Послеинверсная (заключительная). Происходит охлаждение и кристаллизация расплава, обусловленные естественной конвекцией в расплаве, внешним охлаждением корпуса ловушки и переносом тепла путем излучения над поверхностью ванны.

Общая модель учитывает остаточное радиоактивное тепловыделение кориума, тепловые эффекты плавления ЖМ и химических реакций восстановления его оксидов при окислении недоокисленных элементов расплава, теплоперенос через естественную конвекцию в расплаве, теплопередачу охлаждающей воде через стенки корпуса, а также тепловое излучение во внутреннем пространстве как следствие их взаимодействия.

Адекватность расширенной численной модели оценивалась путем ее тестирования на примерах аналитического решения задачи Стефана [18, 19] и данных полномасштабного эксперимента COPRA [7] по исследованию теплообмена через естественную конвекцию в бассейне кориума с внутренними источниками тепла.

Постановка задачи и методы решения

Созданная трехмерная (3D) модель тепловых и фазово-химических взаимодействий кориума с ЖМ учитывает конструктивные особенности размещения структурных элементов ЖМ треугольного типа в корзине устройства локализации расплава в виде многоярусных шестигранных сборок внутри ловушки (рис. 1). В каждом их ярусе отсутствуют два элемента, причем на соседних рядах отсутствующие элементы повернуты относительно предыдущего ряда на 60° . Такая укладка обеспечивает спиральную циркуляцию кориума в ловушке с равномерным распределением по всем брикетам в удерживающих блоках корзины ЖМ.

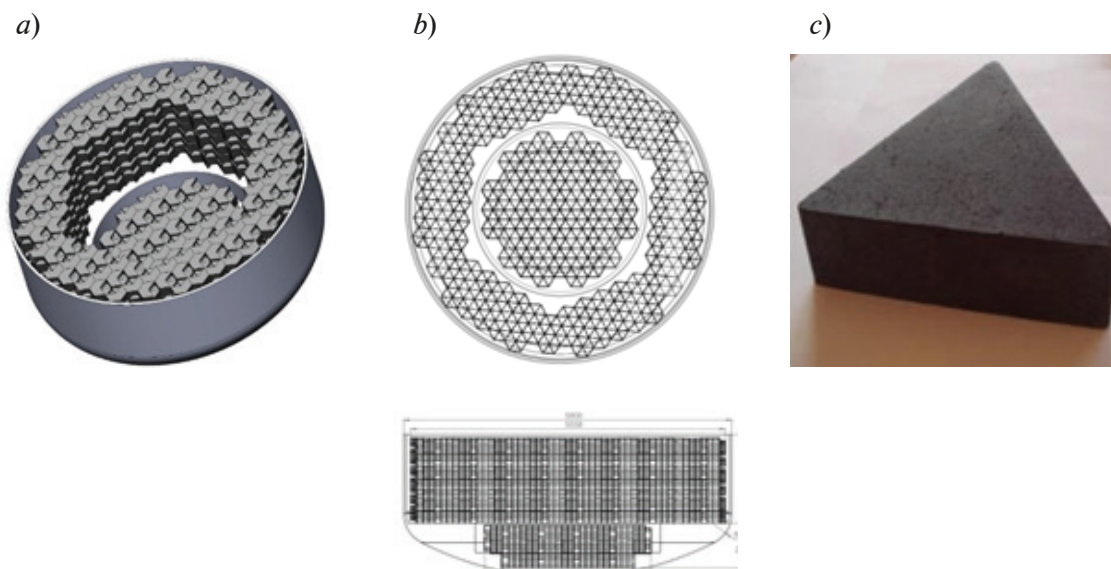


Рис. 1. Трехмерное изображение корзины ловушки, расположенной в устройстве локализации расплава тигельного типа [4] (a) и двухмерные проекции этой корзины (b), а также натурный образец структурного элемента ЖМ указанного устройства (c)

Математическая модель протекающих в ловушке процессов тепловых и фазовых превращений в охлаждаемом расплаве высокотемпературного кориума базируется на обобщенной формулировке задачи Стефана со свободными границами раздела фаз [18]. Естественная конвекция в расплаве описывается осредненными по Рейнольдсу нестационарными уравнениями Навье – Стокса для вязкой несжимаемой жидкости совместно с уравнением неразрывности. Влияние флуктуаций скорости мы учитывали через турбулентную кинетическую энергию пульсаций и ее диссипацию за счет внутреннего трения, замыкание которых производится по стандартной k - ϵ модели турбулентности [20]. Для температурной задачи на боковых и нижней гранях ванны расплава, контактирующих с внешне охлаждаемыми стенками корпуса ловушки, налагали граничные условия теплообмена третьего рода с заданными значениями температуры охлаждающей воды и коэффициента теплоотдачи [21]. Учет переноса тепла через излучение осуществляли дополнением к условию на свободной поверхности ванны, граничащей с выделяющимися аэрозолями. Для уравнений гидродинамики задавали обычные условия прилипания на границе контакта с корпусом и условие скольжения на оси симметрии и верхней свободной границе (равенство нулю нормальных компонент скоростей). Для случая образования затвердевающей гарнисажной корки также задавали условие прилипания на верхней границе.

Для описания процесса инверсии оксидных и металлических компонентов расплава при тейлоровской неустойчивости [22], который состоял в переходе расплавленных менее плотных оксидов в верхнюю часть бассейна, а более тяжелых расплавленных металлов — в нижнюю (см. выше), использовали модель изменения уровня двух несмешивающихся жидкостей. Описанное моделирование связывает термодинамические процессы, протекающие в пред- и послеинверсном бассейнах.

Постановка задачи о термокинетике фазовых превращений на послеинверсионной стадии отличается от таковой для прединверсионной стадии отсутствием учета теплоты плавления и химического взаимодействия ЖМ с расплавом, а также наличием учета возможности образования пространственных зон кристаллизации (в том числе с непостоянной температурой фазового перехода), обусловленного расположением линий солидуса и ликвидуса на фазовой диаграмме кориумной среды. Для построения таких линий применяются методы термодинамического анализа на основе условной минимизации свободной энергии Гиббса с использованием набора различных моделей растворов [23], а также термодинамических факторов их корреляции по результатам лабораторных исследований на маломасштабных установках [24].

Для решения сформулированных задач использовали численные методы программного пакета COMSOL Multiphysics [25]; его применение позволило унифицировать дискретизацию расчетной области и автоматизировать условия сопряжения тепловых, гидродинамических и химических компонентов модели, обеспечить их сквозной счет для снижения общей неопределенности моделирования и детализации термокинетических характеристик процессов при разработке ловушек. Как и ранее (см. нашу работу [1]), дискретизацию расчетных областей для разрешения пограничного слоя проводили с использованием анизотропной сетки, шаг которой уменьшали на их границах с учетом влияния минимальных размеров структурных элементов сетки на сходимость решений (в соответствии с предварительными пробными расчетами).

Исходные геометрические параметры ловушки, масса, состав и свойства различных сред и компонентов расплава кориума, значения мощности остаточного тепловыделения, характеристики ЖМ и кинетики химических реакций принимали на основе данных, полученных от проектировщиков устройства локализации расплава (УЛР) для водо-водяных энергетических реакторов (ВВЭР) мощностью 1,0 – 1,2 ГВт.

Сгенерированные сетки расчетной области для рассматриваемых задач на различных стадиях моделирования представлены на рис. 2.

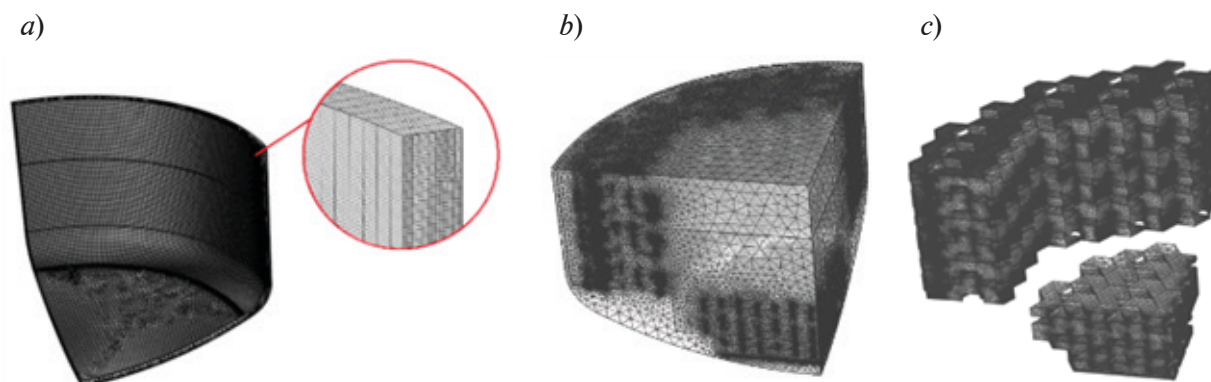


Рис. 2. Расчетные сетки конечных элементов для различных расчетных областей ловушки: *a* – стенка ее корпуса с обечайкой (на вставке); *b* – ее корзина с заполненным жертвенным материалом (ЖМ); *c* – ее содержимое с ярусной укладкой брикетов ЖМ

Результаты модельных расчетов и их обсуждение

Выполненное рассмотрение трех стадий термокинетических процессов в ловушке позволило детализировать не только представленные ранее в двухмерном приближении пред- и послеинверсионные стадии изменения теплового и фазового состояний компонентов расплава при его взаимодействии с ЖМ, но и ключевую, разделяющую их стадию гравитационной инверсии оксидной и металлической составляющих расплава (ранее эта стадия не рассматривалась). Как указывалось выше, стадия инверсии вызвана произошедшим изменением соотношения плотностей компонентов расплава, и состоит в переходе расплавленных оксидов в верхнюю часть бассейна расплава, а расплавленных металлов – в нижнюю. Полученные результаты численного 3D-моделирования процес-

сов изменения фазового состояния и температуры бассейна расплава кориума на трех стадиях проиллюстрированы рисунками 3 – 5 для центрального сечения бассейна и рисунком 6 – для его периферийных зон.

Следует отметить, что реализующееся после инверсии устойчивое расположение оксидного слоя над металлическим относительно выделенной горизонтальной границы раздела создает возможность добавочной подачи охлаждающей воды на поверхность расплава без риска парового взрыва [26].

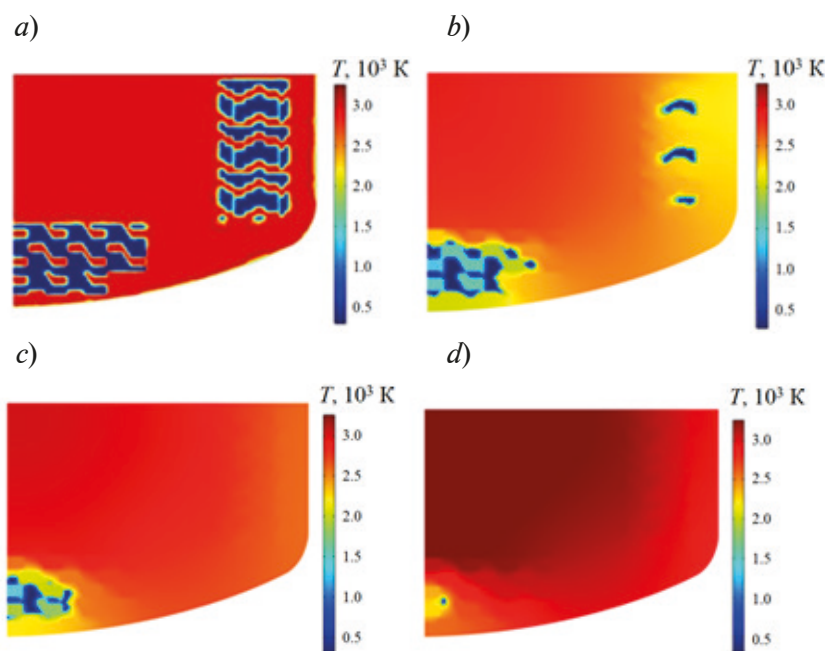


Рис. 3. Распределения температуры T (K) и соотношения областей твердой и жидкой фаз (темный и светлый фон) расплава кориума и ЖМ по центральному сечению бассейна на прединверсионной стадии в различные моменты времени, мин: через 1 (a), 20 (b), 40 (c), 60 (d)

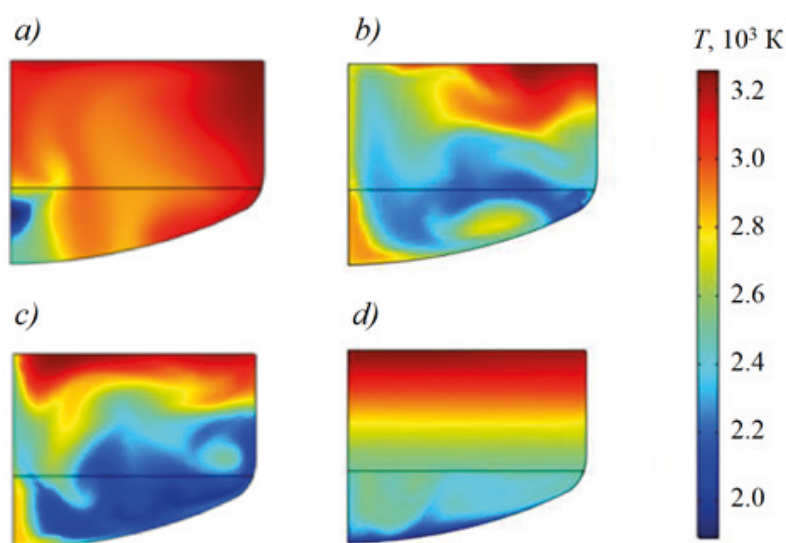


Рис. 4. Температурные поля расплава кориума в центральном сечении бассейна на стадии инверсии его оксидного и металлического компонентов (темные и светлые области) в различные моменты времени, с: через 1 (a), 20 (b), 40 (c), 60 (d)

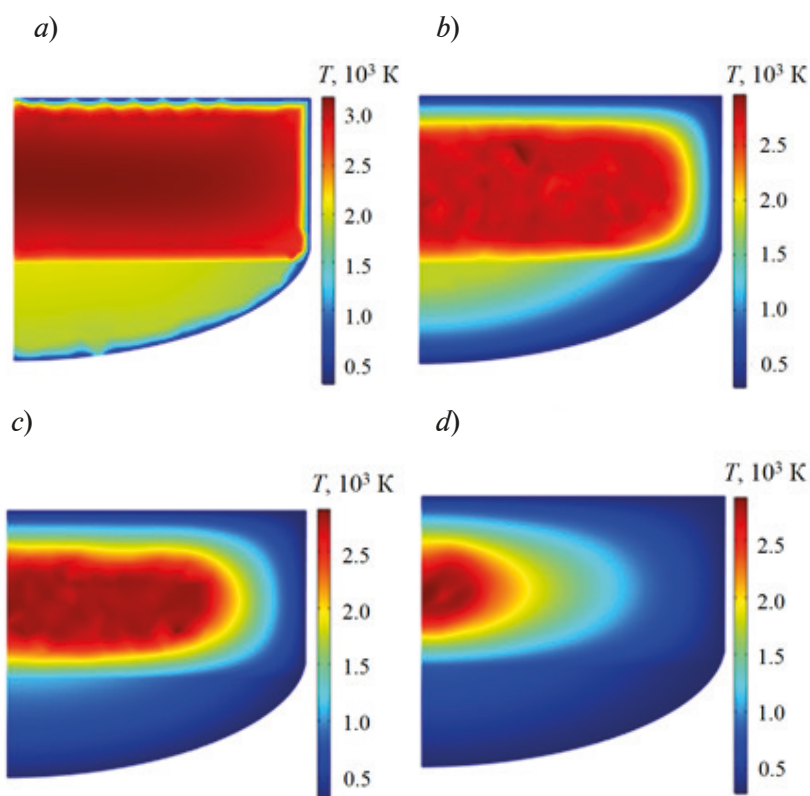


Рис. 5. Распределения температуры T (K) расплава кориума, состоящего из оксидного и металлического компонентов (не смешиваются между собой), по центральному сечению бассейна на послеинверсионной стадии в различные моменты времени, ч: через 10 (a), 50 (b), 100 (c), 210 (d)

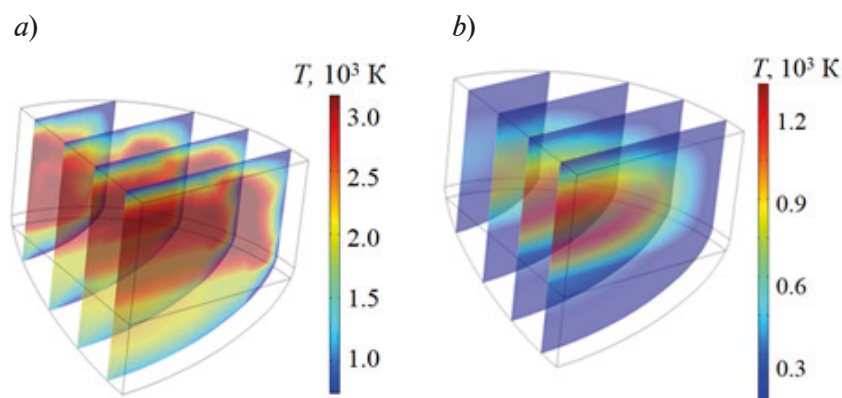


Рис. 6. Распределения температуры T (K) расплава кориума (см. рис. 5) по четырем периферийным сечениям бассейна на послеинверсионной стадии, в различные моменты времени: через 10 ч (a) и 210 ч (b)

Сопоставление расчетных результатов общей динамики распределения температуры в ходе всех трех стадий рассмотренных процессов (от плавления жертвенного материала до затвердевания кориума), полученных по различным моделям, представлено на рис. 7. Видно, что расчеты по 3D-модели, учитывающей пространственные особенности естественной конвекции компонентов расплава кориума, показывают некоторое сокращение продолжительности пред- и послеинверсионной стадий рассматриваемых процессов, по сравнению с соответствующими результатами по 2D-модели. Полученный расчетный факт позволяет сделать практически важный вывод: он допускает более раннюю организацию дополнительной подачи охлаждающей воды на поверхность инверсированного оксидного слоя кориума без риска парового взрыва.

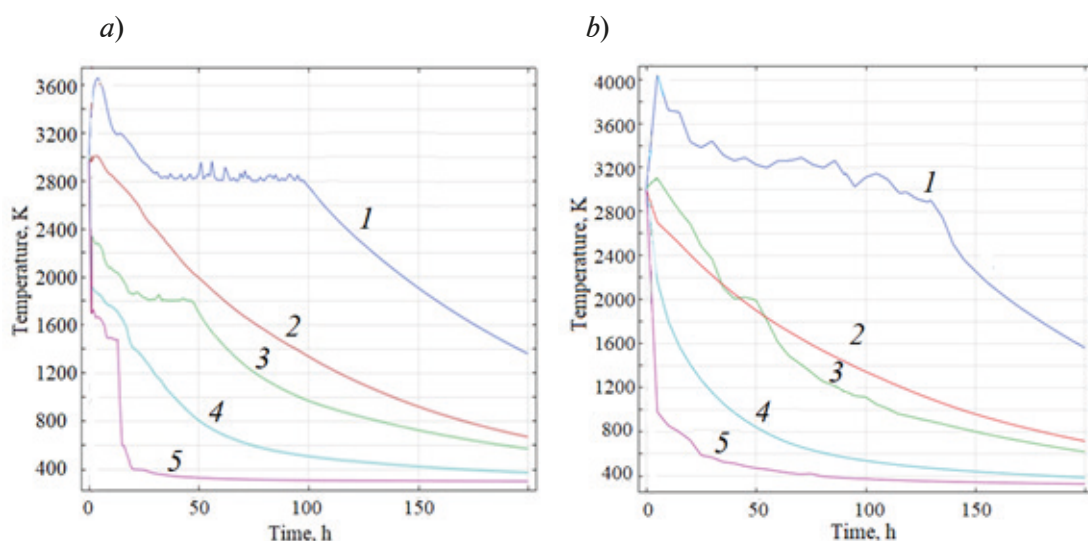


Рис. 7. Общая динамика распределения температуры и фазовых областей расплава корунда в ходе всех стадий протекания термокинетических процессов в ловушке, рассчитанная по 3D- (a) и 2D- (b) моделям.

Представлены результаты по максимальным (1, 2) и средним (3, 4) значениям температуры металлических (1, 3) и оксидных (2, 4) компонентов, а также по максимальным значениям температуры корпуса ловушки (5)

Результаты расчетов потоков тепловой энергии от корунда к стенкам ловушки на всем протяжении рассмотренного сценария процессов свидетельствуют, что их значения лежат в диапазоне от 0,2 до 0,6 МВт/м²; такие значения не превышают (с достаточным запасом) критическую тепловую нагрузку [21, 27] на внешней поверхности корпуса тигля, охлаждаемой водой (рис. 8).

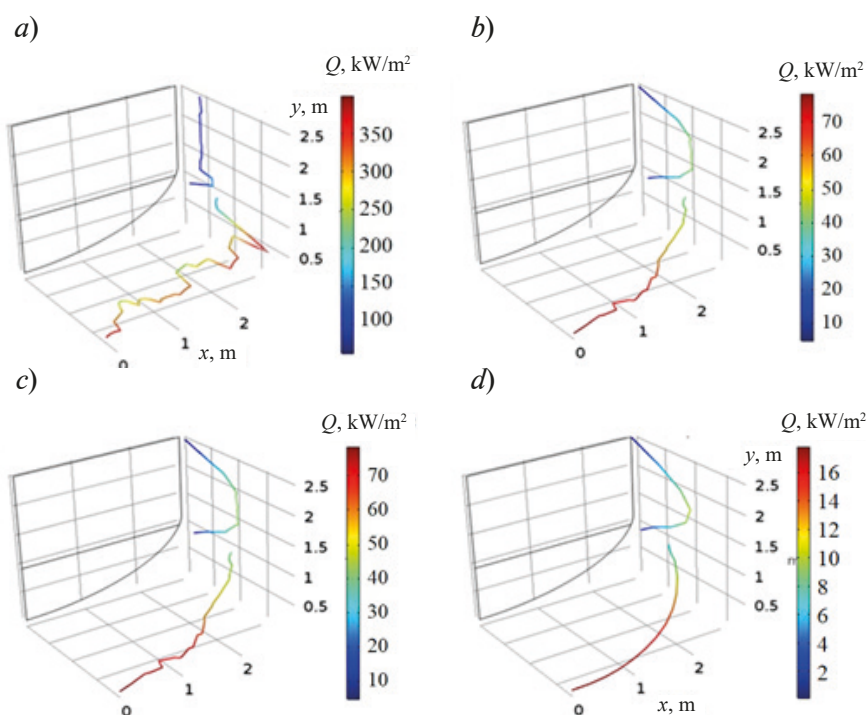


Рис. 8. 3D-изображения значений нормальных компонент плотности тепловых потоков вдоль стенок корпуса ловушки на всем протяжении рассмотренного сценария процессов в разные моменты времени, ч: через 10 (a), 30 (b), 60 (c), 100 (d)

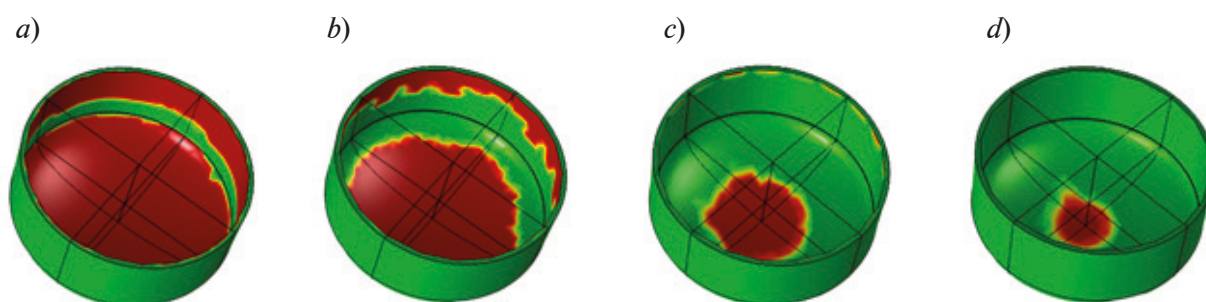


Рис. 9. Локализация и характер подплавления внутренних стенок корпуса ловушки в течение первых двух часов после поступления расплава кориума. Визуализированы результаты для разных моментов времени, мин: через 60 (a), 80 (b), 100 (c), 120 (d). Зоны подплавления выделены коричневым цветом, остальные – зеленым

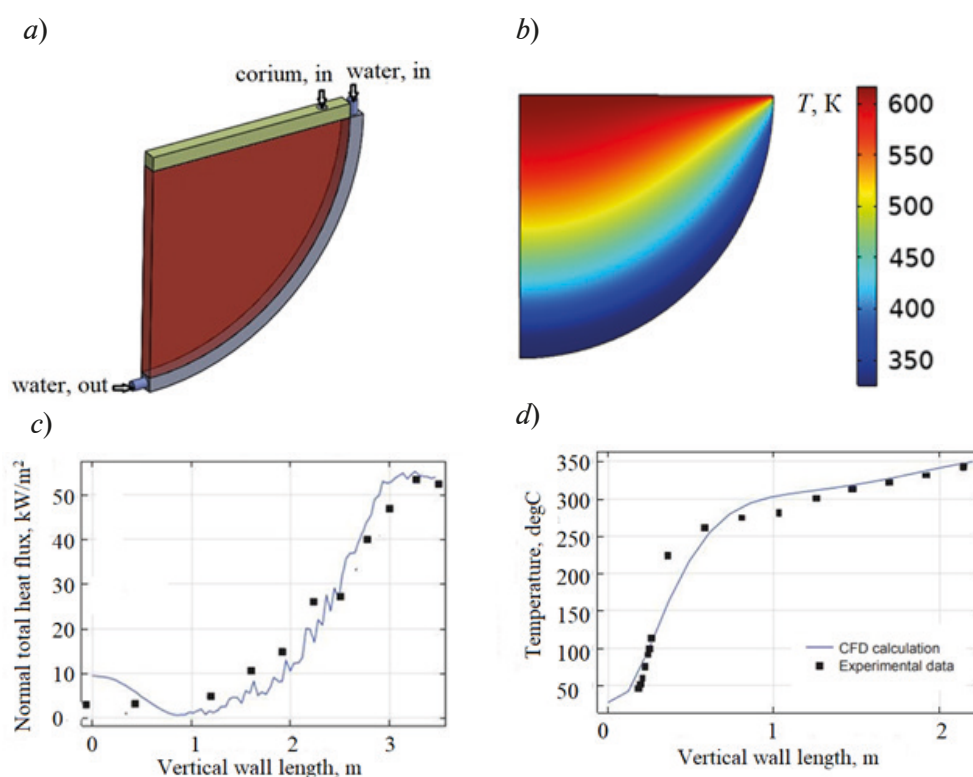


Рис. 10. Сопоставление наших результатов моделирования температурного поля (b) с опытными и расчетными данными полномасштабного физического эксперимента на установке COPRA [7] (a, c, d); представлен испытательный сосуд с имитационным расплавом кориума (a), а также плотность теплового потока (c) и распределение температуры (d) вдоль вертикальной границы

Вместе с тем необходимо отметить значительную неравномерность распределения тепловых потоков по внутренней стороне стенок корпуса ловушки, особенно в первые часы поступления туда высокотемпературного расплава кориума с начальной температурой, существенно превышающей температуру плавления металла стенки. Согласно результатам модельных расчетов, в течение первого часа после поступления расплава наблюдается частичное подплавление стенок корпуса с внутренней стороны глубиной до 1,5 – 2,0 мм в областях дна ловушки и обечайки на границе ее заполнения поступившим расплавом; такое подплавление прекращается после понижения температуры кориума в течение второго часа (рис. 9).

Несмотря на незначительную глубину такого подплавления стенок корпуса (не более 1,5 – 2,0 % от их толщины), в принципе можно несколько уменьшить обуславливающую ее неравномерность температурного поля по стенке корпуса, например за счет увеличения расхода охлаждающей воды на внешней стороне корпуса. Гидравлический расчет схемы охлаждения ловушки показывает, что при максимальной тепловой нагрузке температура стенки может поддерживаться на уровне 2330 К при расходе воды в охлаждающей рубашке 20 кг/с, причем дальнейшее увеличение расхода не дает ощутимого снижения температуры стенки.

Верификация представленной расширенной модели проведена путем сравнения результатов численного моделирования с аналитическими решениями задачи Стефана по фазовым превращениям при плавлении/затвердевании [14, 15], а также с данными полномасштабного физического эксперимента на установке COPRA [16]. На этой установке имеется сосуд в виде плоского сектора с внешним каналом охлаждения, где имитируется локализация расплава кориума в камере китайского реактора PWR. Вместо кориума использовались расплавы солей (нитраты натрия и калия NaNO_3 и KNO_3), предварительно нагретый до 350 °С, а внутреннее тепловыделение имитировались электрическими стержнями с суммарной мощностью нагрева 30 кВт. Сопоставление представленных в статье [7] результатов экспериментальных измерений температурного поля и теплового потока на боковой границе, а также приведенных там же результатов вычислений по численной CFD-модели с результатами расчетов по нашей модели показывает их хорошее согласие (рис. 10).

Заключение

Развитые методики и полученные на их основе результаты расширяют возможности моделирования и расчетных исследований термокинетических процессов тепловых и фазовых превращений в многокомпонентной термодинамической системе высокотемпературного расплава активной зоны в тигельной подреакторной ловушке при его взаимодействии с жертвенным материалом (ЖМ) при тяжелых авариях реакторов на АЭС.

Разработка базируется на обобщенной формулировке задачи Стефана со свободными границами раздела фаз, учитывающей остаточное радиоактивное тепловыделение кориума, тепловые эффекты плавления ЖМ и химических реакций восстановления его оксидов при окислении недоокисленных элементов расплава, теплоперенос через естественную конвекцию в расплаве, теплопередачу охлаждающей воде через стенки корпуса и тепловое излучение во внутреннем пространстве. Для решения задачи Стефана в указанной формулировке используются численные методы программного пакета COMSOL Multiphysics, который позволил унифицировать дискретизацию расчетной области и автоматизировать условия сопряжения тепловых, гидродинамических и химических компонентов модели, обеспечить их сквозной счет для снижения общей неопределенности моделирования и детализации термокинетических характеристик процессов при разработке ловушек.

Созданная нами трехмерная (3D), трехстадийная модель тепловых и фазово-химических взаимодействий включает, по сравнению с предшествующей двухстадийной моделью, ключевую стадию (ранее не рассматривалась) гравитационной инверсии оксидной и металлической составляющих разной плотности, изменяющейся в бассейне кориума в ходе термохимических реакций между ЖМ и расплавом при его начальном поступлении в ловушку.

Это новшество позволило уточнить исходные значения параметров термодинамических процессов на стадии последующего охлаждения и кристаллизации расплава. Кроме того, в модели учитывается влияние на протекающие процессы конструктивных особенностей пространственного размещения ЖМ в ловушке, пространственных условий турбулентного теплопереноса в расплаве, теплоотвода к охлаждающей водяной рубашке с внешней стороны корпуса ловушки. При этом уточнены характеристики тепловых и фазово-химических взаимодействий расплава с ЖМ и закономерности последующего охлаждения до температуры кристаллизации, заложенные проектировщиками ловушек (эти закономерности рассматривались ранее в 2D-приближении).



В частности, учет в 3D-модели пространственных особенностей естественной конвекции компонентов расплава кориума показывает сокращение общей продолжительности пред- и послеинверсной стадий рассматриваемых процессов, по сравнению с расчетами по 2D-модели. Полученный расчетный факт позволяет сделать практически важный вывод, который состоит в возможности более ранней организации дополнительной подачи охлаждающей воды на поверхность инверсированного оксидного слоя кориума без риска парового взрыва.

Расчеты по 3D-модели выявили также эффекты незначительного локального подплавления корпуса ловушки поступившим расплавом стенок корпуса с внутренней стороны в областях днища ловушки и обечайки на границе ее заполнения; такое подплавление прекращается после понижения температуры кориума. На практике их можно частично ослабить за счет некоторого увеличения расхода охлаждающей воды в контуре наружного охлаждения ловушки.

Верификация теплофизической части расширенной модели, проведенная на результатах полномасштабного эксперимента COPRA по исследованию теплообмена естественной конвекцией в бассейне кориума с внутренним источником теплоты, в дополнение к сопоставлению с известными аналитическими решениями задачи Стефана по фазовым превращениям плавление/кристаллизация, показывает хорошее согласие с расчетными результатами.

В целом результаты расчетов по предложенной модели с использованием программного пакета COMSOL Multiphysics подтверждают эффективность применяемой схемы размещения ЖМ в ловушке, а также схемы ее охлаждения для обеспечения требуемых целевых функций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коваленко А. Н., Коптюхов А. О., Мещеряков Д. К., Щуклинов А. П. Моделирование термокинетических процессов в тигельных ловушках расплава кориума при авариях реакторов на АЭС // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2020. Т. 13. № 4. С. 61–76.
2. Коваленко А. Н., Коптюхов А. О., Мещеряков Д. К., Щуклинов А. П. Численное моделирование термокинетических процессов взаимодействия жертвенного материала и расплава кориума при тяжелых авариях реакторов на АЭС // Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. 2020. № 3 (21). С. 76–85.
3. Golovacheva V. G., Kovalenko A. N., Meshcheryakov D. K., Schuklinov A. P., Koptukhov A. O. Correlation between heat-mass transfer, chemical reactions and phase transformations in corium melt localization devices during severe nuclear power plant accidents // Diversity in Nuclear: International Youth Nuclear Congress (NIYNC2020), 8 – 13 March 2020, Sydney, Australia. Conference Proceedings. Sydney, Australia, 2020. Pp. 176–179.
4. Безлепкин В. В., Сидоров В. Г., Кухтевич В. О., Курчевский А. И., Астафьева В. О., Хабенский В. Б., Грановский В. С., Бешта С. В., Гусаров В. В. Устройство локализации и охлаждения кориума ядерного реактора. Пат. № 25-14419. Российская Федерация. МПК G21C9/016; заявитель и патентообладатель – СПб. ОАО «Головной институт "ВНИПИЭТ"». № 2012124161; заявл. 20.02.14; опубл. 27.04.14. Бюлл. № 23 (II ч.). 11 с.
5. Гусаров В. В., Альмяшев В. И., Хабенский В. Б., Бешта С. В., Грановский В. С. Новый класс функциональных материалов для устройства локализации расплава активной зоны ядерного реактора // Российский химический журнал. 2005. Т. XLIX. № 4. С. 42–53.
6. Sehgal B. R., Bui V. A., Dinh T. N., Green J. A., Kolb G. SIMECO experiments on in-vessel melt pool formation and heat transfer with and without a metallic layer // Proceedings of the Workshop on in-vessel core debris retention and coolability. Garching, Germany, 3 – 6 March 1998; Report No. NEA-CSNI-R--1998-18. Nuclear Energy Agency of the OECD (NEA). 1999. Vol. 44. No. 9. P. 44026298.
7. Zhang L., Zhang Y., Zhao B., et al. COPRA: a large scale experiment on natural convection heat transfer in corium pools with internal heating // Progress in Nuclear Energy. 2016. Vol. 86. January. Pp. 132–140.
8. Bonnet J. M., Rouge S., Seiler J. M. Large scale experiments for core melt retention: BALI:

corium pool thermal hydraulics, SULTAN: boiling under natural convection // Proceedings of the Workshop on large molten pool heat transfer. Grenoble, France, 9 – 11 March 1994; Report No. NEA-CSNI-R--94-11. Nuclear Energy Agency of the OECD (NEA). 1994. Vol. 26. No. 10. P. 26037875.

9. Kymäläinen O., Tuomisto H., Hongisto O., Theofanous T. G. Heat flux distribution from a volumetrically heated pool with high Rayleigh number // Nuclear Engineering and Design. 1994. Vol. 149. No. 1–3. Pp. 401–408.

10. Xi Zh., Hu Yu., Gong H., Zhang L., Ma Z., Sun W., Bu Sh., Pan L. Numerical study on the corium pool heat transfer with OpenFOAM // Frontiers in Energy Research. 2020. Vol. 8. May 28. P. 080.

11. Viot L., Le Tellier R., Peybernes M. Modeling of the corium crust of a stratified corium pool during severe accidents in light water reactors // Nuclear Engineering and Design. 2020. Vol. 368. November. P. 110816.

12. Разработка и применение интегральных кодов для анализа безопасности АЭС. Под общ. ред. чл.-корр. РАН Большова Л. А. Труды ИБРАЭ РАН (Ин-т проблем безопасного развития атомной энергетики РАН). Вып. 12. М.: Наука, 2011. 304 с.

13. Литышев А. В., Пантюшин С. И., Аулова О. В., Гаспаров Д. Л., Букин Н. В., Быков М. А. Опыт выполнения анализов тяжелых запроектных аварий для РУ ВВЭР с использованием РК СОКРАТ // Материалы 9-й МНТК «Обеспечение безопасности АЭС с ВВЭР». Секция 1. г. Подольск, Россия, 19–22 мая 2015. Подольск: ОКБ «Гидропресс», 2015. С. 1–22.

14. Звонарев Ю. А., Мельников И. А., Шмельков Ю. Б. Моделирование бассейна расплава на днище корпуса ВВЭР-1000 в условиях тяжелой аварии с плавлением топлива // Материалы 10-й МНТК «Обеспечение безопасности АЭС с ВВЭР»; г. Подольск, Россия, 16–19 мая 2017. Подольск: ОКБ «Гидропресс», 2017. С. 1–11.

15. Фиськов А. А., Безлепкин В. В., Семашко С. Е., Сидоров В. Г., Астафьева В. О. Опыт обоснования устройства локализации расплава ЛАЭС-2 // Материалы Отраслевой научно-практической конференции молодых специалистов и аспирантов «Молодежь ЯТЦ: наука, производство, экологическая безопасность». СПб.: ОАО «Атомэнергопроект», 2010. С. 5.

16. Василенко В. А., Мигров Ю. А., Драгунов Ю. Г., Быков М. А. Теплогидравлический расчетный код КОРСАР. Состояние разработки и опыт применения. // Сборник трудов 3-й МНТК «Обеспечение безопасности АЭС с РУ ВВЭР»; г. Подольск, Россия, 26–30 мая 2003. Подольск: ОКБ «Гидропресс». 2003. Т. 5. Ч. 3. С. 204–212.

17. Sangiorgi M., Grah A., Pascal G., et al. In-vessel melt retention (IVMR) analysis of a VVER-1000 NPP // JRC Technical Reports EUR 27951. JRC Science Hub, European Union, 2016. 250 p.

18. Самарский А. А., Вабишевич П. Н. Вычислительная теплопередача. М.: Едиториал УРСС, 2003. 784 с.

19. Пехович А. И., Жидких В. М. Расчеты теплового режима твердых тел. Ленинград: Энергия, 1976. 116 с.

20. Снегирёв А. Ю. Численное моделирование турбулентных течений. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2009. 143 с.

21. Кутателадзе С. С. Теплопередача и гидродинамическое сопротивление. Справочное пособие. М.: Энергоатомиздат, 1990. 367 с.

22. Ферми Э., Нейман фон Д. Тейлоровская неустойчивость на границе двух несжимаемых жидкостей // Э. Ферми. Научные труды. В 2 тт. Т. 2. 1939 – 1954. США. М.: Наука, 1972. С. 498–505.

23. Гусаров В. В., Альмяшев В. И., Хабенский В. Б., Бешта С. В., Грановский В. С. Физико-химическое моделирование и анализ процессов взаимодействия расплава активной зоны ядерного реактора с жертвенным материалом // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31. № 1. С. 71–90.

24. Альмяшев В. И., Грановский В. С., Хабенский В. Б., Крушинов Е. В., Сулацкий А. А., Витоль С. А., Гусаров В. В., Бешта С. В. Экспериментальное исследование процессов окисления расплава кориаума в корпусе реактора // Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. 2017. № 4 (10). С. 59–85.

25. COMSOL Multiphysics. Программные продукты COMSOL. Burlington, MA. Режим доступа: <https://www.comsol.ru/> (Дата обращения: 07.07.2020).

26. Лопух Д. Б., Логинов И. А., Грановский В. С., Бешта С. В., Хабенский В. Б., Марты-



нов А. П., Крушинов Е. В., Витоль С. А., Кулагин И. В., Печенков А. Ю. Экспериментальное исследование процессов, возникающих при подаче воды на расплав стали // Теплоэнергетика. 2001. № 9. С. 25–31.

27. Кириллов П. Л., Богословская Г. П. Тепломассообмен в ядерных энергетических установках. М.: Энергоатомиздат, 2000. 456 с.

REFERENCES

1. Kovalenko A. N., Koptukhov A. O., Meshcheryakov D. K., Shchuklinov A. P., Thermokinetic processes in the corium traps of high-temperature melt during the reactor accidents at an A-plant: simulation, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 13 (4) (2020) 61–76.

2. Kovalenko A. N., Koptukhov A. O., Meshcheryakov D. K., Shchuklinov A. P., Numerical simulation of thermokinetics during interaction of sacrificial material and corium melt during severe reactor accidents at nuclear power plants, Nuclear Propulsion Reactor Plants. Life Cycle Management Technologies. (3 (21)) (2020) 76–85 (in Russian).

3. Golovacheva V. G., Kovalenko A. N., Meshcheryakov D. K., et al., Correlation between heat-mass transfer, chemical reactions and phase transformations in corium melt localization devices during severe nuclear power plant accidents, Diversity in Nuclear: International Youth Nuclear Congress (NIYNC2020), 8–13 March 2020, Sydney, Australia (2020) 176–179.

4. Bezlepkov V. V., Sidorov V. G., Kukhtevich V. O., et al., Ustroystvo lokalizatsii i okhlazhdeniya koriuma yadernogo reaktora [An arrangement to localize and cool down the nuclear reactor's corium], Pat. No. 2514419, Russian Federation, MPK G21C 9/016.; SPb., OAO "Golovnoy Institut "VNIPIET" is a declarant and a patentee, No. 2012124161; declar. 20.02.14; publ. 27.04.2014, Bull. No. 23 (II Ch.). 11 p.

5. Gusarov V. V., Almyashev V. I., Khabenskiy V. B., et al., Novyy klass funktsionalnykh materialov dlya ustroystva lokalizatsii raspava aktivnoy zony yadernogo reaktora [A new class of functional materials for making the arrangement for localization the melt's core region], Rossiyskiy Khimicheskiy Zhurnal. XLIX (4) (2005) 42–53 (in Russian).

6. Sehgal B. R., Bui V. A., Dinh T. N., Green J. A., Kolb G., SIMECO experiments on in-vessel melt pool formation and heat transfer with and without a metallic layer, In: Proceedings of the Workshop on in-vessel core debris retention and coolability, Garching, Germany, 3–6 March 1998; Report No. NEA-CSNI-R--1998-18. Nuclear Energy Agency of the OECD (NEA). 1999. Vol. 44 (9) (1999) 44026298.

7. Zhang L., Zhang Y., Zhao B., et al., COPRA: a large scale experiment on natural convection heat transfer in corium pools with internal heating, Progress in Nuclear Energy. 86 (January) (2016) 132–140.

8. Bonnet J. M., Rouge S., Seiler J. M. Large scale experiments for core melt retention: BALI: corium pool thermal hydraulics, SULTAN: boiling under natural convection, In: Proceedings of the Workshop on large molten pool heat transfer. Grenoble, France, 9–11 March 1994; Report No. NEA-CSNI-R--94-11. Nuclear Energy Agency of the OECD (NEA). 26 (10) (1994) 26037875.

9. Kymäläinen O., Tuomisto H., Hongisto O., Theofanou T. G., Heat flux distribution from a volumetrically heated pool with high Rayleigh number, Nucl. Eng. Design. 149 (1–3) (1994) 401–408.

10. Xi Zh., Hu Yu., Gong H., et al., Numerical study on the corium pool heat transfer with OpenFOAM, Front. Energy Res. 8 (May 28) (2020) 080.

11. Viot L., Le Tellier R., Peybernes M., Modeling of the corium crust of a stratified corium pool during severe accidents in light water reactors, Nucl. Eng. Design. 368 (November) (2020) 110816.

12. Integral codes development and application for NPP safety analysis, Proceedings of IBRAE RAS, Ed. by L. A. Bolshov; Nuclear Safety Institute (IBRAE) RAS, Nauka, Moscow, 2011, Iss. 12 (in Russian).

13. Lityshev A. V., Pantyushin S. I., Aulova O. V., et al., Experience in carrying out calculations of severe beyond design basis accidents for VVER RP using code SOKRAT, Proceedings of the 9th International Scientific and Technical Conference "Safety Assurance of NPP with VVER", Podolsk, Russia, May 19–22, SCB "Gidropress", Podolsk (2015) 1–22.

14. Zvonarev Yu. A., Melnikov I. A., Shmelkov Yu. B., Simulation of corium pool behavior on RPV bottom under severe accident for VVER-1000, Proceedings of the 10th International Scientific and

Technical Conference “Safety Assurance of NPP with VVER”, Podolsk, Russia, May 16–19, SCB “Gidropress”, Podolsk (2017) 1–11.

15. **Fiskov A. A., Bezlepkin V. V., Semashko S. E., et al.**, Opyt obosnovaniya ustroystva lokalizatsii rasplava LAES-2 [An experience on foundation for the arrangement of the melt localization at Leningrad NPP-2], Proceedings of the Industry Research-to-Practice Conference “The Youth NFC: Science, Production, Ecological Safety”, St. Petersburg, “Atomenergoprojekt”, 2010. P. 5.

16. **Vasilenko V. A., Migrov Yu. A., Dragunov Yu. G., Bykov M. A.**, Heat-hydraulic design code KORSAR: Development status and experience, Proceedings of the 3rd International Scientific and Technical Conference “Safety Assurance of NPP with VVER”, Podolsk, Russia, May 26–30 2003, SCB “Gidropress”, Podolsk. 5 (3) (2003) 204–212.

17. **Sangiorgi M., Grah A., Pascal G., et al.**, In-vessel melt retention (IVMR) analysis of a VVER-1000 NPP, JRC Technical Reports EUR 27951, JRC Science Hub, European Union, 2016.

18. **Samarskiy A. A., Vabishchevich P. N.**, Vychislitelnaya teploperedacha [Computational heat transfer], Editorial URSS, Moscow, 2003 (in Russian).

19. **Pekhovich A. I., Zhidkikh V. M.**, Raschety teplovogo rezhima tverdykh tel. [Calculations of solids’ thermal conditions], Energiya, Leningrad, 1976 (in Russian).

20. **Snegiryov A. Yu.**, Chislennoye modelirovaniye turbulentnykh techeniy [Numerical simulation of turbulent flows], Polytechnical Institute Publishing, St. Petersburg, 2009.

21. **Kutateladze S. S., Leontiev A. I.**, Heat transfer, mass transfer, and friction in turbulent boundary layers, Hemisphere, New York, 1990.

22. **Fermi E., Neyman fon D.**, Teylorovskaya neustoychivost na granitse dvukh neszhimayemykh zhidkostey [Rayleigh-Taylor instability at the interface between two incompressible liquids], In the book: E. Fermi. Nauchnyye Trudy v 2 tt., T. 2. [Fermi E. Transactions in 2 Vols., Vol. 2. 1939 – 1954, USA], “Nauka”, Moscow (1972) 498–505 (in Russian).

23. **Gusarov V. V., Almjashev V. I., Khabensky V. B., et al.**, Physicochemical modeling and analysis of the interaction between a core melt of the nuclear reactor and a sacrificial material, Glass Physics and Chemistry. 31 (1) (2005) 53–66.

24. **Almjashev V. I., Granovsky V. S., Khabensky V. B., et al.**, Experimental study of corium melt oxidation processes in the reactor vessel, Nuclear Propulsion Reactor Plants. Life Cycle Management Technologies. (4 (10)) (2020) 59–85 (in Russian).

25. COMSOL Multiphysics, Software products COMSOL, Burlington, MA. URL: <https://www.comsol.ru>.

26. **Lopukh D. B., Loginov I. A., Granovskii V. S., et al.**, Experimental investigation of processes arising when flooding a steel melt, Thermal Engineering. 48 (9) (2001) 725–731.

27. **Kirillov P. L., Bogoslovskaya G. P.**, Teplomassoobmen v yadernykh energeticheskikh ustanovkakh [Heat and mass transfer in nuclear power installations], Energoatomizdat, Moscow, 2000 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

КОВАЛЕНКО Анатолий Николаевич — доктор технических наук, ведущий научный сотрудник Центра физики наногетероструктур Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия.

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
ras-kan@mail.ru

ORCID: 0000-0001-9178-1129

КОПТЮХОВ Артём Олегович — инженер-технолог НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ, г. Гатчина Ленинградской области, Россия.

188300, Россия, Ленинградская область, г. Гатчина, мкр. Орлова роща, 1
t44h@yandex.ru

ORCID: 0000-0002-9660-3601

МЕЩЕРЯКОВ Дмитрий Константинович — ассистент Высшей школы атомной и тепловой энергетики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29



fess_i@bk.ru

ORCID: 0000-0002-1215-861X

ЩУКЛИНОВ Алексей Павлович — кандидат технических наук, ведущий инженер АО «Атом-проект», Санкт-Петербург, Россия.

197183, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Савушкина, 82а

mupol@mail.ru

ORCID: 0000-0001-5599-4573

THE AUTHORS

KOVALENKO Anatoly N.

Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences

26, Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia

ras-kan@mail.ru

ORCID: 0000-0001-9178-1129

KOPTYUKHOV Artem O.

NRC “Kurchatov Institute” – PNPI

1, Mkr. Orlova Roshcha, Gatchina of Leningrad region, 188300, Russia

t44h@yandex.ru

ORCID: 0000-0002-9660-3601

MESHCHERYAKOV Dmitry K.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

fess_i@bk.ru

ORCID: 0000-0002-1215-861X

SCHUKLINOV Alexey P.

JSC “Atomproekt”

82A Savushkin St., St. Petersburg, 197183, Russia

mupol@mail.ru

ORCID: 0000-0001-5599-4573

Статья поступила в редакцию 28.09.2021. Одобрена после рецензирования 12.10.2021. Принята 12.10.2021.

Received 28.09.2021. Approved after reviewing 12.10.2021. Accepted 12.10.2021.

Приборы и техника физического эксперимента

Научная статья

УДК 537.523.3

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14406>

РАЗРАБОТКА ПОРТАТИВНОГО ИСТОЧНИКА ХОЛОДНОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Е. Г. Феклистов ✉

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

✉ efrem.feklistov@mail.ru

Аннотация. Предлагается разработанный источник холодной плазмы, принцип работы которого основан на использовании импульсного положительного коронного разряда атмосферного давления. Устройство обладает компактностью и автономностью, вес ручного плазменного источника составляет 80 г при массе выносного блока питания, не превышающей 100 г. Исследованы электрические характеристики электродных систем, предназначенных для прямой и косвенной обработки биомедицинских объектов холодной плазмой. Показано, что в исследуемых электродных промежутках разряд существует в стримерной форме, характеризующейся наносекундными периодическими импульсами тока в диапазоне 10 – 80 мА при напряжениях до 10 кВ. Установлено, что для электродной системы с косвенной генерацией холодной плазмы диапазон напряжений, соответствующий стабильному горению разряда, шире, чем для системы с прямой генерацией.

Ключевые слова: источник холодной плазмы, коронный разряд, стримерный разряд, электродные системы, биомедицина

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90161.

Для цитирования: Феклистов Е. Г. Разработка портативного источника холодной плазмы для биомедицинских приложений // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2021. Т. 14. № 4. С. 84–94. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14406>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14406>

DEVELOPMENT OF THE PORTABLE COLD PLASMA SOURCE FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

E. G. Feklistov ✉

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

✉ efrem.feklistov@mail.ru

Abstract: A cold plasma source (CPS) developed by us has been put forward. The operating principle of the device is based on the use of a pulsed positive corona discharge at atmospheric pressure. The CPS exhibits compactness and autonomy. Particularly, the weight of the hand-held plasma source is 80 g with the mass of the portable battery pack not exceeding 100 g.



The electrical characteristics of electrode systems designed for direct and indirect treatment of biomedical objects with cold plasma were investigated. It was shown that in the studied electrode gaps the discharge exists in a streamer mode characterized by repetitive nanosecond current pulses in the range of 10 – 80 mA at operating voltages up to 10 kV. It was found that for the electrode system developed for indirect generation of cold plasma, the voltage range corresponding to stable discharge is wider than that for the system designed for the direct one.

Keywords: cold plasma source, corona discharge, streamer discharge, electrode systems, biomedicine

Funding: the work was done with financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of a science project, grant No. 20-38-90161.

For citation: Feklistov E. G., Development of the portable cold plasma source for biomedical applications, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 14 (4) (2021) 84–94. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14406>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

На сегодняшний день физика газового разряда является динамически развивающимся разделом науки и техники. Небывалый интерес к данной области в последние десятилетия обусловлен появлением новых направлений, связанных с применением газового разряда в плазменной медицине [1]. Газовый разряд в данном случае служит источником холодной плазмы, температура ионов и нейтральных частиц которой не превышает нескольких десятков градусов Цельсия [2]. К основным факторам воздействия холодной плазмы принято относить ультрафиолетовое излучение, электрическое поле, действие химически активных соединений, а также электрический ток [3]. Фактически динамика развития газоразрядных процессов приводит к образованию радикалов, возбужденных частиц и ионов, которые создаются, в первую очередь, электронно-молекулярными, а также ионно-молекулярными столкновениями. Указанные частицы генерируются в течение первых сотен наносекунд, что соответствует времени, необходимому для развития стримерного разряда [4].

Среди наиболее специфичных химических соединений, обуславливающих биологическое действие, можно выделить следующие: супероксидный радикал кислорода $\cdot\text{O}_2^-$, озон O_3 , гидроксильный радикал $\cdot\text{OH}$, перекись водорода H_2O_2 , пероксильный радикал $\text{HO}_2\cdot$, монооксид азота NO и пероксоазотную кислоту HNO_4 [5].

Неравновесность холодной плазмы, сочетающая высокий уровень энергии электронов и высокую концентрацию активных соединений при низкой температуре газа, позволяет применять ее в биологии и медицине. К актуальным приложениям холодной плазмы можно отнести стерилизацию поверхностей, инактивацию патогенных микроорганизмов, обеззараживание газовых и жидких сред, обработку продуктов питания, клеточную стимуляцию и заживление ран [6].

Таким образом, разработка и создание электрофизических устройств генерации холодной плазмы, или источников холодной плазмы, представляет собой актуальную задачу, решение которой обеспечит научно-технологический задел в сфере инженерных наук и биомедицины.

В качестве источников холодной плазмы могут выступать тлеющие, барьерные, коронные и высокочастотные разряды [1, 2]. В настоящем проекте принцип генерации холодной плазмы основан на использовании коронного разряда (КР) атмосферного давления. Коронная форма газового разряда выбрана не случайно, поскольку обеспечивает генерацию химически активных соединений, а также их перенос на обрабатываемый объект за счет электрогидродинамических течений [7]. Также использование этой формы разряда позволяет снизить риск поражения электрическим током, по сравнению, например, с барьерным разрядом. В КР межэлектродное пространство можно разделить

на две зоны: ионизации (чехол короны) и дрейфа [8]. Первая простирается на очень короткое расстояние от коронирующего электрода и характеризуется высокой напряженностью электрического поля. Вторая, зона дрейфа, составляет остальную часть межэлектродного пространства.

Хорошо известно, что КР — это крайне нежелательный эффект в электроэнергетике из-за возникающих в связи с ним потерь мощности и радиочастотных помех. В то же время КР широко применяют при обработке поверхностей материалов [9], в электростатических фильтрах и производстве озона [10]. Вместе с тем КР сравнительно недавно начали использовать в биомедицинских приложениях в связи с выявленным бактерицидным эффектом [11, 12]. Известно, что полярность коронирующего электрода оказывает сильное влияние на газоразрядные процессы. Так например, отрицательный КР характеризуется импульсами Тричела с амплитудами порядка 2 – 10 мА и частотами около 10^5 Гц [8, 13]. Положительный КР при увеличении напряжения последовательно переходит из диффузной формы в стримерную, а затем и в искру. В случае отрицательного КР озон доминирует среди активных форм кислорода [14], а супероксидные анионы O_2^- становятся основными носителями заряда, достигающими анода. Положительные КР обычно генерируют меньше озона в воздухе, по сравнению с отрицательными, при том же уровне напряжения. Также известно, что в случае генерации КР в замкнутом пространстве накопленные химические соединения влияют на электрические характеристики разряда [15]. Различают две основные системы КР, которые обычно используют в биологических экспериментах: прямая и косвенная схемы генерации плазмы. В прямой схеме биологические образцы располагаются между коронирующим и заземленным электродами; в косвенной же схеме образец может располагаться за заземленным электродом, который в данном случае выполняют в виде сетки. Косвенная обработка обладает тем преимуществом перед прямой, что при минимальном уровне разрядного тока образцы подвергаются сильному воздействию химически активных соединений, генерируемых КР.

Целью настоящего исследования являлась разработка источника холодной плазмы, использующего положительный коронный разряд атмосферного давления.

Задача данной работы заключается в исследовании разрядных характеристик различных электродных систем источника холодной плазмы атмосферного давления для биомедицинских приложений.

Методы экспериментального исследования

В настоящей работе исследовались газоразрядные характеристики для прямой и косвенной схем генерации холодной плазмы. В качестве коронирующего электрода использовали иглы из нержавеющей стали с радиусом закругления примерно 40 мкм. Упрощенная схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. На иглу через токоограничивающее сопротивление $R_{lim} = 10 - 30$ МОм подавался высокий положительный потенциал от источника постоянного напряжения MANTIGORA HT 20000 P. Для схемы прямой генерации плазмы в качестве катода использовался плоский дисковый катод (рис. 1, а). В наших экспериментах схема косвенной генерации КР отличается от той, что описана во введении: катод выполнен в виде цилиндрического электрода (рис. 1, б). В данной системе высокий потенциал отделялся от нулевого с помощью цилиндрической втулки из политетрафторэтилена. Для регистрации быстроизменяющихся характеристик разряда применялся двухканальный осциллограф LeCroy WaveJet 2Gs/s. Измерение разрядного тока производилось посредством малоиндуктивного резистора R_{sh} с сопротивлением 43 Ом, в то время как напряжение на газоразрядном промежутке измерялось с помощью высоковольтного емкостного делителя (коэффициент деления 1:1000). Емкость верхнего плеча C_1 составляла примерно 0,1 пФ, что позволяло снизить влияние измерительной цепи на газоразрядный процесс.

Схемы генерации коронного разряда

Электрическая схема проектируемого источника холодной плазмы должна обеспечить устойчивую работу генератора как для прямой, так и для косвенной генерации КР. Схеме на рис. 1, а соответствует режим прямой генерации холодной плазмы, поскольку

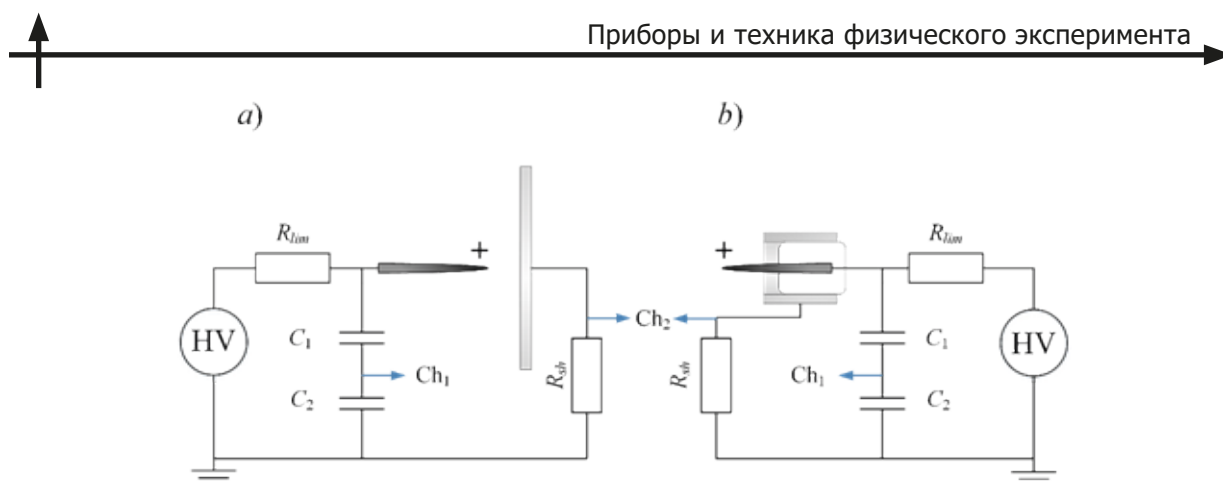
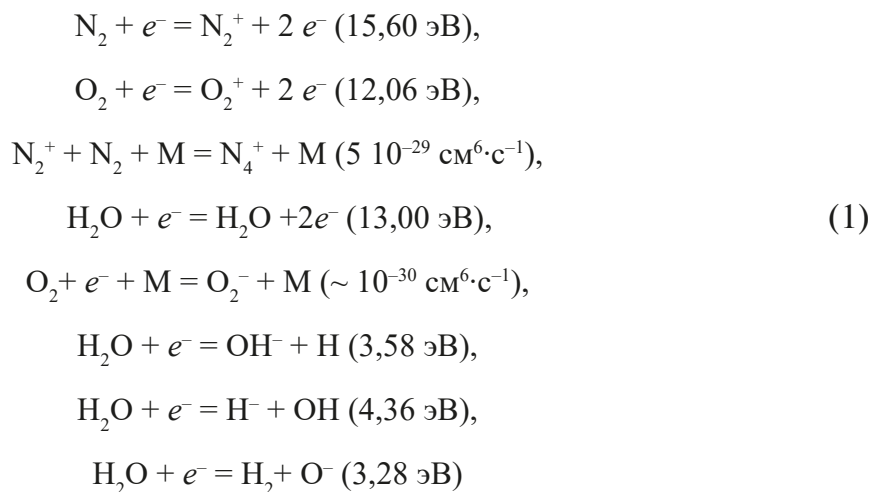


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для прямой (a) и косвенной (b) генераций КР: Ch_1 , Ch_2 – каналы цифрового осциллографа для регистрации напряжения и тока, соответственно; HV – источники высокого напряжения; C_1 , C_2 – емкости делителей напряжения; R_{lim} – токоограничивающие сопротивления; R_{sh} – измерительные шунты

в данном случае обрабатываемый объект гальванически (напрямую) связан с электродной системой генератора через заземляющий электрод. Очевидно, что в таком случае большая часть линий тока замыкается на обрабатываемый объект. Для случая косвенной генерации КР (рис. 1, b) большая часть линий тока замыкается на электрод с нулевым потенциалом, при этом обрабатываемый объект гальванически развязан с электродной системой генератора. У обеих схем есть свои преимущества и недостатки. Прямая генерация плазмы позволяет обрабатывать поверхность не только с помощью ионов и активных химических соединений, но и через непосредственное воздействие стримеров разряда, что бывает полезно для стерилизации поверхностей. Однако такое воздействие может быть губительным для клеточных культур и некоторых видов тканей (например, эпителий слизистых оболочек). Косвенная генерация плазмы позволяет минимизировать действие разрядного тока. Несмотря на то, что большая часть линий тока не замыкается на обрабатываемый объект, активные химические соединения и ионы выносятся на его поверхность за счет ионного ветра.

Результаты и их обсуждение

Параметры холодной плазмы. В исследуемых системах генерации холодной плазмы коронный разряд существует в стримерной форме. Концентрация электронов и ионов достигает значений порядка $10^{13} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$ у кончика коронирующей иглы и в головке стримера [16]. При этом степень ионизации составляет примерно $10^{-6} - 10^{-5}$. В состав плазмы положительного КР преимущественно входят ионы N_2^+ , N_4^+ , O_2^+ , H_2O^+ , O_2^- , OH^- , H^- , которые образуются в ходе следующих реакций [17, 18]:



(в скобках указаны значения энергии ионизации (эВ) либо константы скорости реакции ($\text{см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$)).

Стоит отметить, что концентрация отрицательных ионов и ионов H_2O^+ будет сильно зависеть от давления водяного пара в воздухе [8].

Помимо ионизированных соединений, в составе генерируемой плазмы присутствуют возбужденные частицы. Наши исследования показали, что в диапазоне длин волн 300 – 400 нм отчетливо детектируются полосы второй положительной системы азота с доминирующим максимумом на длине волны 337,1 нм. Даная система связана с колебательными уровнями молекулы азота [19]. Усредненная по времени проводимость газоразрядного промежутка составляет порядка 0,001 – 0,1 См/м.

Импульсы токов и напряжений КР. При больших значениях произведения pd (p – давление, d – расстояние между электродами) и потенциалах, превышающих напряжение начала КР, положительный коронный разряд существует в стримерной форме. В этом случае стример начинается вблизи точки, соответствующей области более высокого электрического поля, способствующего интенсивному размножению электронов. Несмотря на то, что к газоразрядному промежутку через ограничительное сопротивление приложено постоянное напряжение, потенциал на игле имеет импульсно-периодический характер (рис. 2).

Напряжение на воздушном промежутке в микросекундном масштабе времени периодически изменяется между величиной зажигания и погасания разряда по закону

$$u(t) = U_0 + (U_{ex} - U_0) \exp(-t / \tau), \quad (2)$$

при этом в конце периода зарядки воздушного промежутка напряжение

$$u(T) = U_{ig}, \quad (3)$$

где U_{ig} , U_{ex} , В, – уровни зажигания и погасания, соответственно; U_0 , В, – напряжение источника; t , с, – время; T , с, – период следования импульсов; τ , с, – постоянная времени процесса зарядки, величина определяется суммарной емкостью разрядной системы и величиной ограничивающего сопротивления.

Исследованный режим горения разряда можно охарактеризовать двумя масштабами времени: нано- и микросекундным. Малому масштабу соответствует развитие стример-

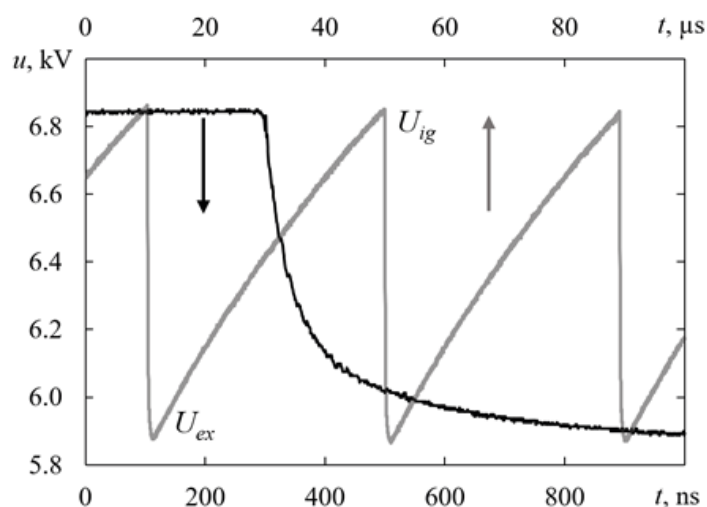


Рис. 2. Осциллограммы потенциала на игле.

На импульсах напряжения показаны потенциалы зажигания U_{ig} и погасания U_{ex} ; стрелки указывают на отсчеты по временным шкалам



ных процессов, а большому — процессы релаксации объемного заряда и восстановление напряжения до уровня зажигания U_{ig} . Частота следования импульсов определяется потенциалом источника, эквивалентной емкостью и параметрами межэлектродного промежутка. Кроме этого, указанные выше процессы имеют стохастический характер развития, что обуславливает некоторый разброс частоты.

На рис. 3 представлены осциллограммы импульсов тока и напряжения в наносекундном масштабе времени для системы игла-плоскость. Видно, что при увеличении газоразрядного промежутка амплитуда импульсов тока падает. При этом перепад между напряжением зажигания U_{ig} и погасания U_{ex} растет. Переднему фронту импульсов тока соответствуют стадии формирования и распространения катодонаправленного стримера (10 – 30 нс). Резкое увеличение тока короны до первого пика соответствует касанию головки стримера катода. После прихода стримера на катод от анода развивается вторичный стример, что может выражаться вторым пиком импульса в осциллограммах тока ($d = 8$ и 10 мм). Затем наблюдается релаксация разрядного тока в течение интервала времени около 300 нс. После этого процесс возобновляется, как только напряжение на воздушном промежутке достигает уровня зажигания. Для системы игла-цилиндр динамика процесса такая же, как описано выше, однако амплитуды импульсов тока ниже примерно на 20 – 30 %.

Вольтамперные характеристики КР. Проведенные эксперименты показали, что величина среднего тока нарастает квадратично с увеличением приложенного напряжения (рис. 4), что типично для КР. Такой рост обусловлен влиянием объемного заряда. Существуют две хорошо известные формулировки закона, описывающего вольтамперные характеристики КР: формула Таунсенда и упрощенный вариант формулы Хенсона [20, 21].

В настоящей работе целесообразнее было использовать формулу Таунсенда для аппроксимации экспериментальных данных:

$$I = AU(U - U_{in}), \quad (4)$$

где A — постоянный коэффициент, учитывающий роль геометрии электродной системы, эффективную подвижность носителей заряда и диэлектрическую проницаемость среды; U_{in} — начальное напряжение КР.

При значительном увеличении напряжения закон нарастания среднего тока уже отличается от квадратичного, что обусловлено более сильным влиянием стримерных процессов в данном интервале напряжений. Соответствующие точки не попадали в выборку

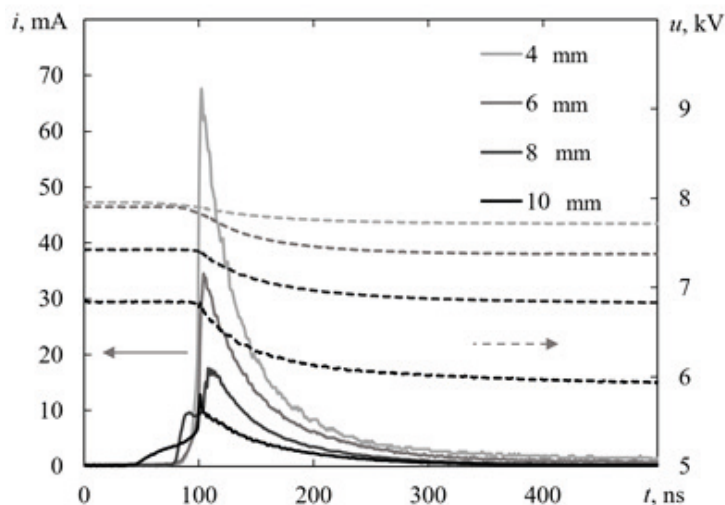


Рис. 3. Осциллограммы импульсов тока (сплошные линии) и напряжения (пунктиры) в наносекундном масштабе времени для разных расстояний d в системе игла-плоскость

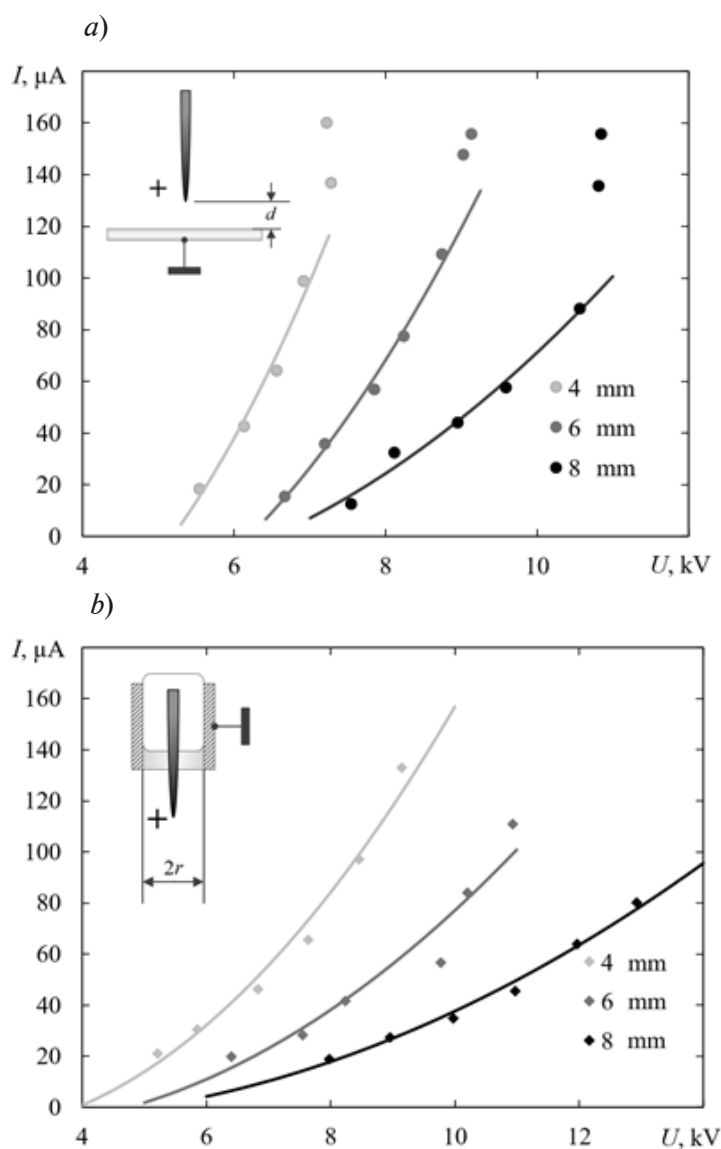


Рис. 4. Вольтамперные характеристики систем игла-плоскость (a) и игла-цилиндр (b) для различных величин межэлектродных зазоров d (a) и r (b)

аппроксимируемых данных. Качество выполненной аппроксимации характеризовалось высоким значением коэффициента детерминации, $R^2 \geq 0,95$. На рис. 4,а приведены вольтамперные характеристики для системы игла-плоскость. Видно, что с увеличением межэлектродного зазора, скорость нарастания тока падает. При этом напряжение начала КР увеличивается с 5,2 до 6,5 kV при изменении значения d от 4 до 8 mm .

На рис. 4,б приведены экспериментальные вольтамперные характеристики для системы игла-цилиндр. Видно, что средние токи для соответствующих напряжений и расстояний здесь меньше, чем в системе игла-плоскость. Однако диапазон стабильной генерации КР в данном случае шире. При этом напряжение начала КР увеличивается с 3,9 до 5,1 kV при изменении межэлектродного зазора (радиуса полого электрода) r от 4 до 8 mm .

Источник холодной плазмы. На рис. 5 представлен внешний вид разработанного нами источника холодной плазмы и различные варианты электродных систем. В зависимости от того, какая электродная система используется, данный генератор допускает как прямой, так и косвенный режимы генерации плазмы.

Созданный генератор включает несколько основных блоков: автономный источник питания (поз. 2 на рис. 5,а); ключевой транзисторный каскад, повышающий трансфор-

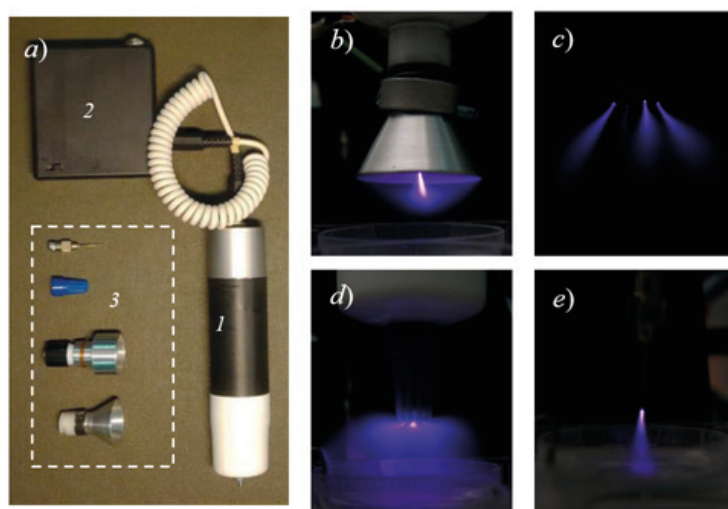


Рис. 5. Фотография портативного источника холодной плазмы 1 с автономным источником питания 2 и различными электродными системами (ЭС) 3 (а).

Представлены следующие ЭС: конусообразная для косвенной генерации коронного разряда (b), четырехгольчатая с диэлектрическим корпусом (d) и без него (c), а также моноигольчатая для прямой генерации коронного разряда (e)

матор особой конструкции и высоковольтный умножитель, заключенные в корпус источника холодной плазмы (поз. 1). В процессе работы генератора с автономного источника напряжение питания подается на ключевой транзисторный каскад, обеспечивающий резонансную генерацию импульсов напряжения с амплитудой 120 – 150 В и частотой 3 – 5 кГц.

После этого напряжение повышается трансформатором до 1,3 – 1,5 кВ. Далее оно повторно повышается до требуемого уровня (10 – 12 кВ) посредством высоковольтного умножителя напряжения. Несмотря на то, что в спроектированной конструкции генератора отсутствует система принудительной прокачки воздуха, активные соединения достигают поверхности обрабатываемой мишени за счет ионного ветра. Также по сравнению с барьерным разрядом, где необходима большая мощность для зажигания и поддержания разряда, в случае КР снижается поражающее действие электрического тока.

Электрическая схема сконструированного генератора позволяет обеспечить устойчивый режим поддержания газового разряда. Предлагаемый источник холодной плазмы 1 (см. рис. 5,а) имеет следующие массу и габариты: внешний диаметр цилиндрического корпуса составляет 28 мм, длина около 150 мм при общей массе 80 г. Автономный источник питания 2 имеет размеры 5 × 5 × 1 см и вес около 90 г. В качестве сменных электродов используются моно- и многоигольчатые системы (см. рис. 5). Ниже приведены параметры выходного «сигнала» для системы игла-плоскость ($d = 6 - 9$ мм). Амплитуды тока разряда находятся в диапазоне от 10 до 80 мА с частотой повторения импульсов 10 – 50 кГц. Кроме того, средний ток разряда составляет около 100 мкА, поэтому разработанный источник холодной плазмы безопасен с точки зрения поражения электрическим током.

Заключение

Представлена разработка источника холодной плазмы, которой предшествовало многостороннее исследование последних достижений физики газового разряда. Принцип работы устройства основан на использовании импульсного положительного коронного разряда атмосферного давления. Разработанный источник является компактным и портативным, суммарная масса источника и автономного блока питания не превышает 170 г. В работе получены электрические характеристики электродных систем, предназначенных для прямой и косвенной обработки холодной плазмой. Показано, что в исследуемых электродных промежутках генерируется стримерная форма коронного

разряда. При напряжениях до 10 кВ, приложенных к промежутку, амплитуды импульсов тока не превышают 100 мА. В диапазоне напряжений 5 – 15 кВ средний ток коронного разряда нарастает квадратично. При больших напряжениях стримерный коронный разряд переходит в искровой. Показано, что для электродной системы с косвенной генерацией диапазон напряжений, соответствующий стабильному горению разряда, шире, чем для системы с прямой генерацией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Fridman A., Friedman G.** Plasma medicine. Chichester, UK: John Wiley & Sons Limited, 2013. 560 p.
2. **Kong M. G., Kroesen G., Morfill G., Nosenko T., Shimizu T., van Dijk J., Zimmermann J. L.** Plasma medicine: an introductory review // *New Journal of Physics*. 2009. Vol. 11. No. 11. P. 115012.
3. **Dobrynin D., Fridman G., Friedman G., Fridman A.** Physical and biological mechanisms of direct plasma interaction with living tissue // *New Journal of Physics*. 2009. Vol. 11. No. 11. P. 115020.
4. **Dubois D., Merbahi N., Eichwald O., Yousfi M., Benhenni M.** Electrical analysis of positive corona discharge in air and N_2 , O_2 , and CO_2 mixtures // *Journal of Applied Physics*. 2007. Vol. 101. No. 5. P. 053304.
5. **Sekimoto K., Gonda R., Takayama M.** Effects of H_3O^+ , OH^- , O_2^- , NO_x^- and NO_x for Escherichia coli inactivation in atmospheric pressure DC corona discharges // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2015. Vol. 48. No. 30. P. 305401.
6. **Weltmann K. D., von Woedtke T.** Plasma medicine – current state of research and medical application // *Plasma Physics and Controlled Fusion*. 2016. Vol. 59. No. 1. P. 014031.
7. **Moreau E., Audier P., Benard N.** Ionic wind produced by positive and negative corona discharges in air // *Journal of Electrostatics*. 2018. Vol. 93. June. Pp. 85–96.
8. **Райзер Ю. П.** Физика газового разряда. 3-е изд., перераб. и доп. Долгопрудный: Интеллект, 2009. 736 с.
9. **Castle G. P., Inculet I. I., Burgess K. I.** Ozone generation in positive corona electrostatic precipitators // *IEEE Transactions on Industry and General Applications*. 1969. Vol. IGA-5. No. 4. Pp. 489–496.
10. **Giacometti J. A., Oliveira O. N.** Corona charging of polymers // *IEEE Transactions on Electrical Insulation*. 1992. Vol. 27. No. 5. Pp. 924–943.
11. **Sysolyatina E., Mukhachev A., Yurova M., Grushin M., Karalnik V., Petryakov A., Trushkin N., Ermolaeva S., Akishev Y.** Role of the charged particles in bacteria inactivation by plasma of a positive and negative corona in ambient air // *Plasma Processes and Polymers*. 2014. Vol. 11. No. 4. Pp. 315–334.
12. **Koval'ová Z., Tarabová K., Hensel K., Machala Z.** Decontamination of Streptococci biofilms and Bacillus cereus spores on plastic surfaces with DC and pulsed corona discharges // *The European Physical Journal – Applied Physics*. 2013. Vol. 61. No. 2. P. 24306.
13. **Akishev Y. S., Dem'yanov A. V., Karal'nik V. B., Monich A. E., Trushkin N. I.** Comparison of the AC barrier corona with DC positive and negative coronas and barrier discharge // *Plasma Physics Reports*. 2003. Vol. 29. No. 1. Pp. 82–91.
14. **Timoshkin I. V., Maclean M., Wilson M. P., Given M. J., MacGregor S. J., Wang T., Anderson J. G.** Bactericidal effect of corona discharges in atmospheric air // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2012. Vol. 40. No. 10. Pp. 2322–2333.
15. **Koutsoubi J. M., MacGregor J.** Electrode erosion and lifetime performance of a high repetition rate, triggered, corona-stabilized switch in air // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2000. Vol. 33. No. 9. Pp. 1093–1103.
16. **Eichwald O., Ducasse O., Dubois D., Abahazem A., Merbahi N., Benhenni M., Yousfi M.** Experimental analysis and modelling of positive streamer in air: towards an estimation of O and N radical production // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2008. Vol. 41. No. 23. P. 234002.
17. **Komuro A., Ono R.** Two-dimensional simulation of fast gas heating in an atmospheric pressure streamer discharge and humidity effects // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2014. Vol. 47. No. 15. P. 155202.

18. **Luque A., Ratushnaya V., Ebert U.** Positive and negative streamers in ambient air: modelling evolution and velocities // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2008. Vol. 41. No. 23. P. 234005.
19. **Šimek M.** Optical diagnostics of streamer discharges in atmospheric gases // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2014. Vol. 47. No. 46. P. 463001.
20. **Townsend J. S., Edmunds P. J.** The discharge of electricity from cylinders and points // *Philosophical Magazine*. 1914. Ser. 6. Vol. 27. No. 161. Pp. 789–801.
21. **Henson B. L.** A space-charge region model for microscopic steady coronas from points // *Journal of Applied Physics*. 1981. Vol. 52. No. 2. Pp. 709–715.

REFERENCES

1. **Fridman A., Friedman G.**, Plasma medicine, John Wiley & Sons Limited, Chichester, UK, 2013.
2. **Kong M. G., Kroesen G., Morfill G., et al.**, Plasma medicine: an introductory review, *New J. Phys.* 11 (11) (2009) 115012.
3. **Dobrynin D., Fridman G., Friedman G., Fridman A.**, Physical and biological mechanisms of direct plasma interaction with living tissue, *New J. Phys.* 11 (11) (2009) 115020.
4. **Dubois D., Merbahi N., Eichwald O., et al.**, Electrical analysis of positive corona discharge in air and N₂, O₂, and CO₂ mixtures, *J. Appl. Phys.* 101 (5) (2007) 053304.
5. **Sekimoto K., Gonda R., Takayama M.**, Effects of H₃O⁺, OH⁻, O₂⁻, NO_x⁻ and NO_x for Escherichia coli inactivation in atmospheric pressure DC corona discharges, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 48 (30) (2015) 305401.
6. **Weltmann K. D., von Woedtke T.**, Plasma medicine – current state of research and medical application, *Plasma Phys. Control. Fusion*. 59 (1) (2016) 014031.
7. **Moreau E., Audier P., Benard N.**, Ionic wind produced by positive and negative corona discharges in air, *J. Electrostat.* 93 (June) (2018) 85–96.
8. **Raizer Yu. P.**, Gas discharge physics., Springer, Berlin, New York, 1997.
9. **Castle G. P., Inculet I. I., Burgess K. I.**, Ozone generation in positive corona electrostatic precipitators, *IEEE Trans. Industr. Gen. Appl.* IGA-5 (4) (1969) 489–496.
10. **Giacometti J. A., Oliveira O. N.**, Corona charging of polymers, *IEEE Trans. Electr. Insul.* 27 (5) (1992) 924–943.
11. **Sysolyatina E., Mukhachev A., Yurova M., et al.**, Role of the charged particles in bacteria inactivation by plasma of a positive and negative corona in ambient air, *Plasma Process. Polym.* 11(4) (2014) 315–334.
12. **Koval'ová Z., Tarabová K., Hensel K., Machala Z.**, Decontamination of Streptococci biofilms and Bacillus cereus spores on plastic surfaces with DC and pulsed corona discharges, *Europ. Phys. J. – Appl. Phys.* 61 (2) (2013) 24306.
13. **Akishev Y. S., Dem'yanov A. V., Karal'nik V. B., et al.**, Comparison of the AC barrier corona with DC positive and negative coronas and barrier discharge, *Plasma Phys. Rep.* 29 (1) (2003) 82–91.
14. **Timoshkin I. V., Maclean M., Wilson M. P., et al.**, Bactericidal effect of corona discharges in atmospheric air, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 40 (10) (2012) 2322–2333.
15. **Koutsoubi J. M., MacGregor J.**, Electrode erosion and lifetime performance of a high repetition rate, triggered, corona-stabilized switch in air, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 33 (9) (2000) 1093–1103.
16. **Eichwald O., Ducasse O., Dubois D., et al.**, Experimental analysis and modelling of positive streamer in air: towards an estimation of O and N radical production, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41 (23) (2008) 234002.
17. **Komuro A., Ono R.**, Two-dimensional simulation of fast gas heating in an atmospheric pressure streamer discharge and humidity effects, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 47 (15) (2014) 155202.
18. **Luque A., Ratushnaya V., Ebert U.**, Positive and negative streamers in ambient air: modelling evolution and velocities, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41 (23) (2008) 234005.
19. **Šimek M.**, Optical diagnostics of streamer discharges in atmospheric gases, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 47(46) (2014) 463001.
20. **Townsend J. S., Edmunds P. J.**, The discharge of electricity from cylinders and points, *Philos. Mag. Ser. 6*. 27 (161) (1914) 789–801.
21. **Henson B. L.**, A space-charge region model for microscopic steady coronas from points, *J. Appl. Phys.* 52 (2) (1981) 709–715.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

ФЕКЛИСТОВ Ефрем Геннадьевич — ассистент Высшей школы высоковольтной энергетики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

efrem.feklistov@mail.ru

ORCID: 0000-0002-7189-6567

THE AUTHOR

FEKLISTOV Efrem G.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

efrem.feklistov@mail.ru

ORCID: 0000-0002-7189-6567

Статья поступила в редакцию 15.06.2021. Одобрена после рецензирования 06.12.2021. Принята 06.12.2021.

Received 15.06.2021. Approved after reviewing 06.12.2021. Accepted 06.12.2021.

Научная статья

УДК 53.097

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14407>

ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ГАРМОНИКИ ПОВЕРХНОСТЬЮ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ СТЕКОЛ: МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИЗМЕРЕНИЕ ПОЛОС МЕЙКЕРА

С. А. Щербак^{1,2,3} ✉, И. В. Решетов^{1,2},
В. В. Журихина^{2,1}, А. А. Липовский^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский академический университет имени Ж. И. Алферова
Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия;

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия;

³ Высшая школа экономики, Санкт-Петербург, Россия

✉ sergeygtn@yandex.ru

Аннотация. В работе представлен подробный теоретический анализ явления генерации второй оптической гармоники двумя поверхностями плоскопараллельного изотропного стеклянного образца. Измерена зависимость интенсивности излучения второй гармоники, генерируемой термически поляризованными натрий-силикатными стеклами, от угла падения фундаментальной волны (полосы Мейкера). Проведено качественное и количественное сравнение результатов моделирования и эксперимента, оценено относительное увеличение квадратичной нелинейной восприимчивости приповерхностной области стекла вследствие поляризации.

Ключевые слова: нелинейная оптика, генерация второй гармоники, поляризованное стекло, полосы Мейкера

Финансирование: работа выполнена в рамках Государственного задания «Исследование структур микро- и нанопотоники, формируемых в аморфных диэлектриках под действием сильных полей» (код темы FSRM -2020-001).

Для цитирования: Щербак С. А., Решетов И. В., Журихина В. В., Липовский А. А. Генерация второй оптической гармоники поверхностью поляризованных стекол: моделирование и измерение полос Мейкера // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2021. Т. 14, № 4. С. 95–113. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14407>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14407>

SECOND HARMONIC GENERATION BY SURFACE OF POLED GLASSES: MODELING AND MEASUREMENT OF MAKER FRINGES

S. A. Scherbak^{1,2,3} ✉, I. V. Reshetov^{1,2},

V. V. Zhurikhina^{2,1}, A. A. Lipovskii^{1,2}

¹ Alferov University, St. Petersburg, Russia;

² Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

³ Higher School of Economics, St. Petersburg, Russia

✉ sergeygt@yandex.ru

Abstract. This paper presents a detailed theoretical analysis of the phenomenon of the second optical harmonic generation by two surfaces of a transparent isotropic glass plate. The dependence of intensity of the second harmonic wave generated by thermally-poled soda-lime glass plate on the incidence angle of fundamental wave (Maker fringes) has been measured. The obtained results of the modeling and the experiment were compared qualitatively and quantitatively. The comparison showed that thermal poling significantly increased quadratic nonlinear susceptibility χ of the sub-surface region of the poled glass. We estimated this relative increase and obtained the following: χ_{xxx} , χ_{xyx} increased about 6, 9 and 19 times respectively.

Keywords: nonlinear optics, second harmonic generation, poled glass, Maker fringe

Funding: the work was done within the framework of a State assignment “Studies in micro- and nanophotonics structures formed in the amorphous dielectrics under the action of strong fields” (subject code FSRM -2020-001).

For citation: Scherbak S. A., Reshetov I. V., Zhurikhina V. V., Lipovskii A. A., Second harmonic generation by surface of poled glasses: modeling and measurement of Maker fringes, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 14 (3) (2021) 95–113 DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14407>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)



Введение

Развитие производства лазеров с высокой импульсной выходной мощностью обеспечило повышение интереса к процессам генерации второй гармоники (ГВГ) светового излучения, протекающим в отсутствие фазового синхронизма. Из них наиболее эффективными и достаточно широко используемыми являются так называемые черенковская ГВГ [1] и квазисинхронная ГВГ, реализуемая в периодических структурах [2]. Оба этих нелинейно-оптических процесса, как и те, в которых используется фазовый синхронизм, достаточно давно реализованы в материалах, не обладающих центром инверсии. Центральные-симметричные же, в частности изотропные, среды проявляют квадратичные нелинейно-оптические свойства в областях, где эта центральная симметрия нарушается — вблизи их поверхности [3]. Такая поверхностная нелинейность обычно не только обладает достаточной для исследований величиной, но и представляет большой интерес для приложений в сенсорах и датчиках [4, 5]. Дополнительная приповерхностная нелинейность может также появляться при наличии локальных зарядов и полей в образце [6], в частности, при термической поляризации изначально изотропных стекол [7]. При этом нелинейно-оптическая восприимчивость второго порядка локализована в областях, размеры которых могут лежать в диапазоне от единиц нанометров (в случае чисто поверхностной нелинейности) до единиц микрометров (в случае нелинейности, индуцированной термической поляризацией).

При исследовании оптической нелинейности широко используется метод полос Мейкера [8], основанный на измерении угловой зависимости интенсивности излучения второй гармоники при качании образца. Этот подход применяется как при исследовании ГВГ в объеме кристаллов [9], так и при изучении поверхностной/приповерхностной ГВГ поляризованными стеклами [10, 11].

На сегодняшний день в литературе можно найти подробные выкладки для вывода формул угловых зависимостей интенсивности излучения второй гармоники, генерируемой на одном интерфейсе [12] и на интерфейсах многослойной структуры [13 – 15], но есть лишь итоговые выражения для случая ГВГ двумя интерфейсами плоскопараллельного образца, хотя именно этот случай и представляет наибольший практический интерес [16]. Предполагается, что указанные выражения можно получить как частный случай более общих моделей [13, 14]. Однако во всех отмеченных выше работах имеются расхождения в обозначениях, общие модели достаточно громоздки, а вывод итогового выражения для интенсивности ГВГ для случая двух интерфейсов не представлен. Все это затрудняет осознанное использование теоретических моделей для анализа относительно простого, но практически значимого случая ГВГ двумя интерфейсами плоскопараллельного образца. В результате наблюдается несовпадение соотношений, используемых для расчетов различными авторами [16, 17]; более того, выражения, по которым в литературе оценивают квадратичную оптическую нелинейность термически поляризованных стекол, также различны [18, 19].

Настоящая работа посвящена анализу ГВГ двумя интерфейсами плоскопараллельного образца. В ней представлен подробный вывод точных и приближенных аналитических выражений, описывающих полосы Мейкера в рассматриваемом случае и применимых, в частности, к поляризованным стеклам.

Кроме того, полученные теоретические результаты сопоставляются с выполненными экспериментами.

Теоретическое описание явления

Постановка задачи. На рис. 1 приведена схема решаемой задачи. Рассматриваемый образец представляет собой плоскопараллельную пластину толщиной d . Материал образца (область 2 на рисунке) считается изотропным, т. е. не обладающим объемной квадратичной нелинейностью. Квадратичной нелинейностью в данном случае обладают интерфейсы образца, где симметрия нарушается. Величины поверхностной нелинейной поляризации верхнего (первого) и нижнего (второго) интерфейсов обозначены как P_1 и P_2 , соответственно. В большинстве случаев образец окружен воздухом, однако ниже для общности рассматриваются произвольные показатели преломления верхнего (область 1) и нижнего (область 3) окружений образца, обозначенные как n_1 и n_3 , соответственно; показатель пре-

ломления образца — n_2 . На рис. 1 схематично показан ход световых лучей основной (ω) и удвоенной (2ω) частот. Предполагается, что образец освещается плоской монохроматической волной. В настоящей работе рассматривается только p -поляризация (в плоскости падения) фундаментальной волны, поскольку нелинейный отклик для фундаментальной волны s -поляризации (перпендикулярна плоскости падения) для поляризованного стекла ниже, как минимум, на порядок [20].

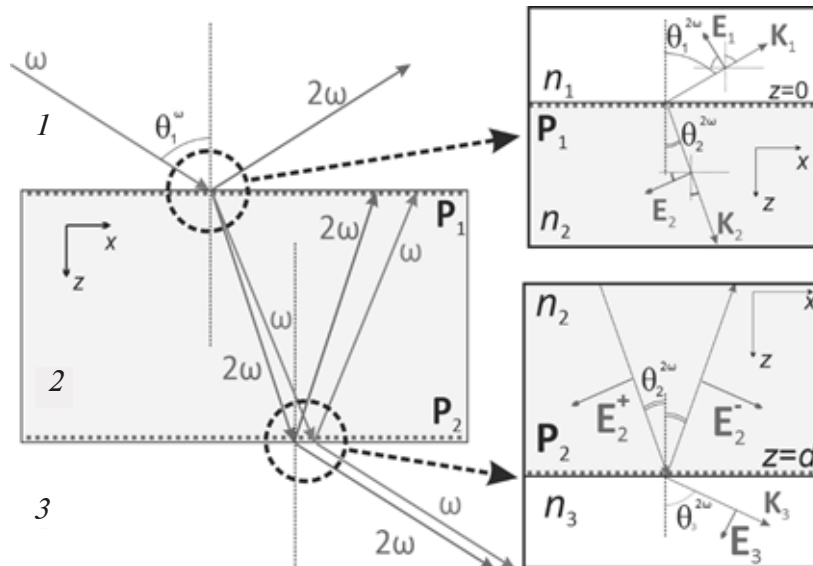


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая постановку задачи:

2 — плоскопараллельная пластина (образец); 1, 3 — области верхнего и нижнего окружений образца; стрелки указывают ход лучей. P_1 , P_2 — величины поверхностной нелинейной поляризации верхнего и нижнего интерфейсов; ω , 2ω — основная и удвоенная частоты светового излучения; E_i — векторы электрического поля волны гармоник, K_i — волновые векторы гармоник.

На вставках — детальный ход лучей гармоник у верхнего и нижнего интерфейсов

Генерация второй гармоники на верхнем интерфейсе. Запишем в общем виде выражения для электрического поля волны второй гармоники в средах 1, 2 и 3 (см. рис. 1):

$$\mathbf{E}_1 = E_1 \begin{pmatrix} -\cos \theta_1^{2\omega} \\ -\sin \theta_1^{2\omega} \end{pmatrix} \exp[-in_1^{2\omega} K \sin \theta_1^{2\omega} x + in_1^{2\omega} K \cos \theta_1^{2\omega} z], \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_2 = & E_2^+ \begin{pmatrix} -\cos \theta_2^{2\omega} \\ \sin \theta_2^{2\omega} \end{pmatrix} \exp[-in_2^{2\omega} K \sin \theta_2^{2\omega} x - in_2^{2\omega} K \cos \theta_2^{2\omega} z] + \\ & + E_2^- \begin{pmatrix} -\cos \theta_2^{2\omega} \\ -\sin \theta_2^{2\omega} \end{pmatrix} \exp[-in_2^{2\omega} K \sin \theta_2^{2\omega} x + in_2^{2\omega} K \cos \theta_2^{2\omega} (z-d)], \end{aligned} \quad (2)$$

$$\mathbf{E}_3 = E_3 \begin{pmatrix} -\cos \theta_3^{2\omega} \\ \sin \theta_3^{2\omega} \end{pmatrix} \exp[-in_3^{2\omega} K \sin \theta_3^{2\omega} x - in_3^{2\omega} K \cos \theta_3^{2\omega} (z-d)]. \quad (3)$$

Искомой здесь выступает величина E_3 — амплитуда электрического поля прошедшей волны второй гармоники. В больших круглых скобках записаны x - и z -компоненты поля:

$\begin{pmatrix} E_x \\ E_z \end{pmatrix}$. В выражении (2) учтено, что электрическое поле $\mathbf{E}_2$ является суперпозицией полей



двух волн: бегущей вверх от нижней границы ($\mathbf{E}_2^-$) и вниз от верхней границы ($\mathbf{E}_2^+$). Индекс 2ω у поля опускается для удобства записи. Кроме того, здесь и далее опускается осциллирующий во времени множитель $\exp(-i2\omega t)$. Также здесь учтен вид волновых векторов гармоники:

$$\mathbf{K}_1 = n_1^{2\omega} K \begin{pmatrix} \sin \theta_1^{2\omega} \\ -\cos \theta_1^{2\omega} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{K}_2 = n_2^{2\omega} K \begin{pmatrix} \sin \theta_2^{2\omega} \\ \cos \theta_2^{2\omega} \end{pmatrix},$$

где $K = \frac{2\omega}{c} = \frac{4\pi}{\lambda}$ – волновое число волны второй гармоники (λ – длина фундаментальной световой волны).

Выражение для квадратичной поляризации слоя $\mathbf{P}_1$ имеет вид:

$$\mathbf{P}_1 = \hat{\chi}_1^{(2)} : \mathbf{E}^\omega \cdot \mathbf{E}^\omega (z=0+), \quad (4)$$

где $\hat{\chi}_1^{(2)}$ – тензор поверхностной квадратичной восприимчивости верхнего интерфейса ($z=0$); $\mathbf{E}^\omega$ – электрическое поле фундаментальной волны, порождающее нелинейность.

В данном случае это поле фундаментальной волны сразу под верхней поверхностью стекла, и оно выражается как

$$\mathbf{E}^\omega (z=0+) = E_0 T_{n_1 \rightarrow n_2}^\omega \begin{pmatrix} -\cos \theta_2^\omega \\ \sin \theta_2^\omega \end{pmatrix} \exp[-in_2^\omega k \sin \theta_2^\omega x], \quad (5)$$

где k – волновое число фундаментальной волны, $k = \frac{\omega}{c} = \frac{4\pi}{\lambda}$; $T_{n_1 \rightarrow n_2}^\omega$ – амплитудный коэффициент прохождения p -поляризованной волны.

Указанный коэффициент определяется формулой Френеля:

$$T_{n_1 \rightarrow n_2}^\omega = \frac{2n_1^\omega \cos \theta_1^\omega}{n_2^\omega \cos \theta_1^\omega + n_1^\omega \cos \theta_2^\omega}. \quad (6)$$

Выражение (5) представлено без учета поля фундаментальной волны, отразившейся от нижней границы стекла. Это допустимо, поскольку нелинейные оптические свойства ярче проявляются при использовании достаточно сфокусированных световых пучков и при их скользящем падении на образец.

Квадратичная поляризация слоя $\mathbf{P}_1$, записанная без учета конкретного вида тензора $\hat{\chi}^{(2)}$, имеет следующий общий вид:

$$\mathbf{P}_1 = \begin{pmatrix} P_1^x \\ P_1^z \end{pmatrix} \exp[-i2n_2^\omega k \sin \theta_2^\omega x]. \quad (7)$$

Для изотропной среды Y -компонента поляризации отсутствует.

Чтобы найти амплитуды полей гармоники, которые определены выражениями (1) – (3), необходимо использовать граничные условия при наличии нелинейно-поляризованного слоя [21] для электрического поля $\mathbf{E}$, электрической индукции $\mathbf{D}$, магнитного поля $\mathbf{H}$ и магнитной индукции $\mathbf{B}$:

$$\mathbf{E}_2^\parallel - \mathbf{E}_1^\parallel = -\frac{4\pi}{\epsilon_1'} \nabla_\parallel \mathbf{P}_1^\perp, \quad (8)$$

$$\mathbf{D}_2^\perp - \mathbf{D}_1^\perp = -4\pi \nabla_\parallel \cdot \mathbf{P}_1, \quad (9)$$

$$\mathbf{B}_2^\perp - \mathbf{B}_1^\perp = 0, \quad (10)$$

$$\mathbf{H}_2^\parallel - \mathbf{H}_1^\parallel = \frac{4\pi}{c} \left[\frac{\partial \mathbf{P}_1}{\partial t} \times \hat{\mathbf{z}} \right]. \quad (11)$$

Индексы $\perp$ и $\parallel$ обозначают перпендикулярную и параллельную компоненты векторов по отношению к плоскости интерфейса; ϵ'_1 – диэлектрическая проницаемость интерфейсного слоя.

Часто используется допущение, что нелинейно-поляризованный слой располагается на воздушной стороне интерфейса [22], т. е. что $\epsilon'_1 = 1$.

Поскольку электрическое и магнитное поля связаны хорошо известными соотношениями, достаточно использовать два любых граничных условия. Для p -поляризации удобно использовать (8) и (9). Подставляем выражения (1) и (2) при $z = 0$ и (7) в формулы (8) и (9). При этом вторым слагаемым в выражении (2), которое соответствует полю волны гармоники, бегущей вверх от нижней границы, можно пренебречь по отмеченным выше причинам. Таким образом, имеем:

$$\begin{aligned} & E_2^+ (-\cos \theta_2^{2\omega}) \exp[-in_2^{2\omega} K \sin \theta_2^{2\omega} x] - \\ & - E_1 (-\cos \theta_1^{2\omega}) \exp[-in_1^{2\omega} K \sin \theta_1^{2\omega} x] = \\ & = -\frac{4\pi}{\epsilon'_1} (-i2n_2^\omega k \sin \theta_2^\omega) P_1^z \exp[-i2n_2^\omega k \sin \theta_2^\omega x]; \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} & \epsilon_2^{2\omega} E_2^+ (\sin \theta_2^{2\omega}) \exp[-in_2^{2\omega} K \sin \theta_2^{2\omega} x] - \\ & - \epsilon_1^{2\omega} E_1 (-\sin \theta_1^{2\omega}) \exp[-in_1^{2\omega} K \sin \theta_1^{2\omega} x] = \\ & = -4\pi (-i2n_2^\omega k \sin \theta_2^\omega) P_1^x \exp[-i2n_2^\omega k \sin \theta_2^\omega x]. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь учтено материальное соотношение между электрическим полем и индукцией: $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$. Диэлектрическая проницаемость при этом связана с коэффициентом преломления известным соотношением $\epsilon = n^2$.

Чтобы граничные условия (12) и (13) выполнялись для любого x , необходимо равенство показателей экспонент:

$$n_2^{2\omega} K \sin \theta_2^{2\omega} = n_1^{2\omega} K \sin \theta_1^{2\omega} = 2n_2^\omega k \sin \theta_2^\omega \quad (14)$$

Фактически равенства (14) выражают закон преломления света.

С учетом равенств (14) выражения (12) и (13) приводятся к виду:

$$-E_2^+ \cos \theta_2^{2\omega} + E_1 \cos \theta_1^{2\omega} = \frac{4\pi}{\epsilon'_1} i2n_2^\omega k \sin \theta_2^\omega P_1^z, \quad (15)$$

$$\epsilon_2^{2\omega} E_2^+ \sin \theta_2^{2\omega} + \epsilon_1^{2\omega} E_1 \sin \theta_1^{2\omega} = 4\pi i2n_2^\omega k \sin \theta_2^\omega P_1^x. \quad (16)$$

Решая совместно уравнения (15) и (16) относительно неизвестных E_1 и E_2^+ , получаем:

$$E_1 = \frac{4\pi i2n_2^\omega k \sin \theta_2^\omega}{\cos \theta_1^{2\omega} + \frac{n_1^{2\omega}}{n_2^{2\omega}} \cos \theta_2^{2\omega}} \left\{ \frac{\cos \theta_2^{2\omega}}{\epsilon_2^{2\omega} \sin \theta_2^{2\omega}} P_1^x + \frac{1}{\epsilon'_1} P_1^z \right\}, \quad (17)$$

$$E_2^+ = \frac{4\pi i2n_2^\omega k \sin \theta_2^\omega}{\cos \theta_2^{2\omega} + \frac{n_2^{2\omega}}{n_1^{2\omega}} \cos \theta_1^{2\omega}} \left\{ \frac{\cos \theta_1^{2\omega}}{\epsilon_1^{2\omega} \sin \theta_1^{2\omega}} P_1^x - \frac{1}{\epsilon'_1} P_1^z \right\}. \quad (18)$$



Хорошо видно, что выражение (18) получается из выражения (17) перестановкой нижних индексов 1 и 2 и заменой знака у P_1^z .

Таким образом, выражения (17) и (18) определяют амплитуды электрического поля волн второй гармоники, бегущих «вверх» и «вниз» от интерфейса (см. рис. 1) при его освещении плоской монохроматической волной p -поляризации. Полученные выражения совпадают с приведенными в статье [12].

Генерация второй гармоники на нижнем интерфейсе. Рассмотрим теперь нижний интерфейс объекта ($z = d$). Используем те же самые граничные условия:

$$\mathbf{E}_3^{\parallel} - \mathbf{E}_2^{\parallel} = -\frac{4\pi}{\epsilon'_2} \nabla_{\parallel} \mathbf{P}_2^{\perp}, \quad (19)$$

$$\mathbf{D}_3^{\perp} - \mathbf{D}_2^{\perp} = -4\pi \nabla_{\parallel} \cdot \mathbf{P}_2. \quad (20)$$

Основное поле, порождающее нелинейную поляризацию второго интерфейса $\mathbf{P}_2$, выражается как

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^{\omega}(z = d - 0) = & E_0 T_{n_1 \rightarrow n_2}^{\omega} \begin{pmatrix} -\cos \theta_2^{\omega} \\ \sin \theta_2^{\omega} \end{pmatrix} \exp[-in_2^{\omega} k \sin \theta_2^{\omega} x - in_2^{\omega} k \cos \theta_2^{\omega} d] + \\ & + E_0 T_{n_1 \rightarrow n_2}^{\omega} R_{n_2 \rightarrow n_3}^{\omega} \begin{pmatrix} -\cos \theta_2^{\omega} \\ \sin \theta_2^{\omega} \end{pmatrix} \exp[-in_2^{\omega} k \sin \theta_2^{\omega} x + in_2^{\omega} k \cos \theta_2^{\omega} d], \end{aligned} \quad (21)$$

где второе слагаемое соответствует полю волны, отраженной от нижней границы, и $R_{n_2 \rightarrow n_3}^{\omega}$ – френелевский коэффициент отражения по амплитуде.

Френелевский коэффициент отражения имеет вид:

$$R_{n_2 \rightarrow n_3}^{\omega} = \frac{n_3^{\omega} \cos \theta_2^{\omega} - n_2^{\omega} \cos \theta_3^{\omega}}{n_3^{\omega} \cos \theta_2^{\omega} + n_2^{\omega} \cos \theta_3^{\omega}}. \quad (22)$$

По аналогии с выражениями (4) и (7) нелинейная поляризация второго интерфейса имеет вид:

$$\mathbf{P}_2 = \hat{\chi}_2^{(2)} : \mathbf{E}^{\omega} \cdot \mathbf{E}^{\omega}(z = d) = \begin{pmatrix} P_2^x \\ P_2^z \end{pmatrix} \exp[-i2n_2^{\omega} k \sin \theta_2^{\omega} x]. \quad (23)$$

Подставляем в граничные условия (19), (20) выражение для электрического поля, определяемое формулами (2) и (3) при $z = d$, и, сокращая общий экспоненциальный множитель $\exp[-in_2^{\omega} K \sin \theta_2^{\omega} x]$, имеем:

$$\begin{aligned} -E_3 \cos \theta_3^{2\omega} - \left(-E_2^+ \cos \theta_2^{2\omega} \exp[-in_2^{2\omega} K \cos \theta_1^{2\omega} d] - E_2^- \cos \theta_2^{2\omega} \right) = \\ = \frac{4\pi}{\epsilon'_2} i2n_2^{\omega} k \sin \theta_2^{\omega} P_2^z, \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_3^{2\omega} E_3 \sin \theta_3^{2\omega} - \left(\epsilon_2^{2\omega} E_2^+ \sin \theta_2^{2\omega} \exp[-in_2^{2\omega} K \cos \theta_2^{2\omega} d] - \epsilon_2^{2\omega} E_2^- \sin \theta_2^{2\omega} \right) = \\ = 4\pi i2n_2^{\omega} k \sin \theta_2^{\omega} P_2^x. \end{aligned} \quad (25)$$

Введем следующие обозначения:

$$n_2^{2\omega} K \cos \theta_2^{2\omega} d = \Phi_{2\omega}, \quad (26)$$

$$n_2^{\omega} k \cos \theta_2^{\omega} d = \Phi_{\omega}. \quad (27)$$

Тогда выражения (24), (25) приводятся к следующему виду:

$$-E_3 \cos \theta_3^{2\omega} + E_2^- \cos \theta_2^{2\omega} = \frac{4\pi i 2n_2^{\omega} k \sin \theta_2^{\omega}}{\varepsilon_2'} P_2^z - \cos \theta_2^{2\omega} E_2^+ \exp[-i\Phi_{2\omega}], \quad (28)$$

$$\varepsilon_3^{2\omega} E_3 \sin \theta_3^{2\omega} + \varepsilon_2^{2\omega} E_2^- \sin \theta_2^{2\omega} = 4\pi i 2n_2^{\omega} k \sin \theta_2^{\omega} P_2^x + \varepsilon_2^{2\omega} E_2^+ \sin \theta_2^{2\omega} \exp[-i\Phi_{2\omega}]. \quad (29)$$

Видно, что уравнения (28), (29) аналогичны уравнениям (15), (16), и решение для E_3 можно получить из решения для E_2^+ (18) путем следующих замен:

$$\varepsilon_1' \rightarrow \varepsilon_2', \quad \theta_1^{2\omega} \rightarrow \theta_2^{2\omega}, \quad \theta_2^{2\omega} \rightarrow \theta_3^{2\omega}, \quad n_1^{2\omega} \rightarrow n_2^{2\omega}, \quad n_2^{2\omega} \rightarrow n_3^{2\omega},$$

$$P_1^z \rightarrow P_2^z - \frac{\varepsilon_2'}{4\pi i 2n_2^{\omega} k \sin \theta_2^{\omega}} \cos \theta_2^{2\omega} E_2 \exp(-i\Phi_{2\omega}),$$

$$P_1^x \rightarrow P_2^x + \frac{\varepsilon_2}{4\pi i 2n_2^{\omega} k \sin \theta_2^{\omega}} \sin \theta_2^{2\omega} E_2 \exp(-i\Phi_{2\omega}).$$

Совершая эти замены в выражении (18), получаем:

$$E_3 = \frac{4\pi i 2n_2^{\omega} k \sin \theta_2^{\omega}}{\cos \theta_3^{2\omega} + \frac{n_3^{2\omega}}{n_2^{2\omega}} \cos \theta_2^{2\omega}} \left\{ \frac{\cos \theta_2^{2\omega}}{\varepsilon_2^{2\omega} \sin \theta_2^{2\omega}} P_2^x - \frac{1}{\varepsilon_2'} P_2^z \right\} + \frac{2n_2^{2\omega} \cos \theta_2^{2\omega}}{n_3^{2\omega} \cos \theta_2^{2\omega} + n_2^{2\omega} \cos \theta_3^{2\omega}} \exp(-i\Phi_{2\omega}) E_2^+. \quad (30)$$

Таким образом, выражение (30) определяет амплитуду электрического поля волны второй гармоники, прошедшей через образец. Первое слагаемое соответствует полю волны гармоники, которая генерируется на нижней границе (аналогично выражению (18)), второе слагаемое — полю волны гармоники, генерируемой на верхней границе и проходящей через нижнюю.

Расчет результирующей интенсивности второй гармоники. Для получения фактического результата при использовании выражения (30) необходимо определить конкретный вид выражений для нелинейных поляризаций $\mathbf{P}_1$ и $\mathbf{P}_2$. Для изотропной среды тензор $\hat{\chi}^{(2)}$ имеет три ненулевых компоненты: χ_{zzz} , χ_{zxx} , и χ_{xxz} . Тогда, используя выражения (4), (5) и (21), (23), можно записать в явном виде:

$$\mathbf{P}_1 = \left(E_0 T_{n_1 \rightarrow n_2}^{\omega} \right)^2 \left[\left(\chi_{zzz}^1 \sin^2 \theta_2^{\omega} + \chi_{zxx}^1 \cos^2 \theta_2^{\omega} \right) \hat{\mathbf{e}}_z - \chi_{zxx}^1 \sin \theta_2^{\omega} \cos \theta_2^{\omega} \hat{\mathbf{e}}_x \right]; \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_2 = & \left(E_0 T_{n_1 \rightarrow n_2}^{\omega} \right)^2 \left[\left(\chi_{zzz}^2 \sin^2 \theta_2^{\omega} (e^{-i\Phi_{\omega}} - R_{n_2 \rightarrow n_3}^{\omega} e^{i\Phi_{\omega}})^2 + \right. \right. \\ & \left. \left. + \chi_{zxx}^2 \cos^2 \theta_2^{\omega} (e^{-i\Phi_{\omega}} + R_{n_2 \rightarrow n_3}^{\omega} e^{i\Phi_{\omega}})^2 \right) \hat{\mathbf{e}}_z - \right. \\ & \left. - \chi_{zxx}^2 \sin \theta_2^{\omega} \cos \theta_2^{\omega} (e^{-i\Phi_{\omega}} - R_{n_2 \rightarrow n_3}^{\omega} e^{i\Phi_{\omega}}) (e^{-i\Phi_{\omega}} + R_{n_2 \rightarrow n_3}^{\omega} e^{i\Phi_{\omega}}) \hat{\mathbf{e}}_x \right]. \end{aligned} \quad (32)$$



Таким образом, для вычисления интенсивности волны второй гармоники необходимо осуществить ряд шагов.

Шаг 1. Подставить в формулу (30) выражение (18) для E_2^+ .

Шаг 2. Подставить в формулу (30) выражения (31), (32) для нелинейной поляризации.

Шаг 3. Выразить углы $\theta_{2,3}^{\omega,2\omega}$ через угол падения светового луча θ_1^ω в соответствии с законами преломления.

Шаг 4. Возвести модуль полученного выражения в квадрат для получения интенсивности волны второй гармоники $I_{2\omega}$.

Результаты моделирования и их интерпретация

Рассмотрим следующие параметры структуры:

$$d = 1 \text{ мм}, \lambda = 1064 \text{ нм},$$

$$n_1^\omega = n_3^\omega = n_1^{2\omega} = n_3^{2\omega} = 1,000, \quad n_2^\omega = 1,506, \quad n_2^{2\omega} = 1,518,$$

$$\chi_{zzz}^1 = 1, \quad \chi_{zzz}^2 = -1, \quad \chi_{xzx}^1 = \chi_{zxx}^1 = 1/3, \quad \chi_{xzx}^2 = \chi_{zxx}^2 = -1/3 \quad (33)$$

(здесь и далее $\hat{\chi}^{(2)}$ в произвольных единицах).

В данном случае рассмотрены компоненты тензора квадратичной восприимчивости интерфейсов, одинаковые по величине, но разные по знаку, что отражает различную ориентацию верхнего и нижнего интерфейсов (верхний – воздух-стекло, нижний – стекло-воздух). Отметим, что соотношение

$$|\chi_{xzx} / \chi_{zzz}| = |\chi_{zxx} / \chi_{zzz}| = 1/3$$

характерно для поляризованных стекол, нелинейность которых, как считается, индуцирована замороженным электрическим полем [23]. Выбранные значения показателей преломления соответствуют типичным натрий-кальций-силикатным стеклам, в частности слайдам для микроскопов компании Agar Scientific (Великобритания) [24].

Также рассмотрим случай, когда нижний и верхний интерфейсы характеризуются различными величинами тензора квадратичной восприимчивости:

$$\chi_{zzz}^1 = 5, \quad \chi_{zzz}^2 = -1, \quad \chi_{xzx}^1 = \chi_{zxx}^1 = 5/3, \quad \chi_{xzx}^2 = \chi_{zxx}^2 = -1/3. \quad (34)$$

На рис. 2 приведены рассчитанные угловые зависимости интенсивности волны второй гармоники для обозначенных наборов параметров, соответственно.

Зависимости, представленные на рис. 2, имеют вид, характерный для полос Мейкера [8, 25, 26], т.е. угловой зависимости интенсивности излучения второй гармоники. У классических полос Мейкера для образца с объемной нелинейностью периодичность связана с длиной синхронизма при генерации второй гармоники в материале. В рассматриваемом случае, хотя вид кривых качественно подобен, периодичность связана с интерференцией волн гармоники, генерируемых на верхней и нижней поверхностях образца. Максимумы кривых соответствуют сложению волн в фазе (конструктивная интерференция), а минимумы – сложению волн в противофазе (деструктивная интерференция). Из формулы (30) после подстановки выражений (31), (32) качественно можно выделить соответствующие фазовые множители: $e^{-i2\Phi_\omega}$ – для волны гармоники, генерируемой на нижнем интерфейсе, и $e^{-i\Phi_{2\omega}}$ – для волны гармоники, генерируемой на верхнем. Соответственно, разность фаз, отвечающая за интерференцию, имеет следующий вид:

$$\Delta\Phi = \Phi_{2\omega} - 2\Phi_\omega = 2k(n_2^{2\omega} \cos \theta_2^{2\omega} - n_2^\omega \cos \theta_2^\omega). \quad (35)$$

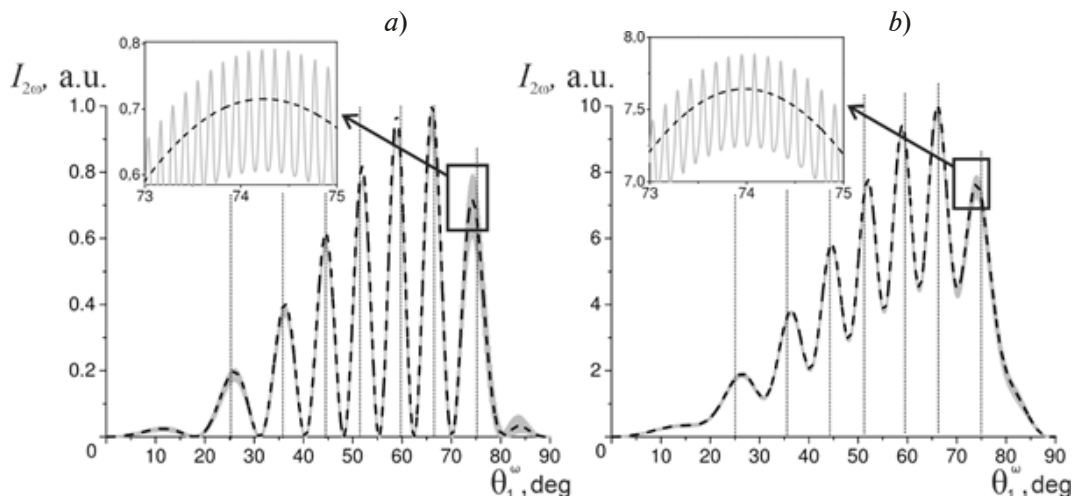


Рис. 2. Расчетные зависимости интенсивности излучения второй гармоники от угла падения фундаментальной волны (полосы Мейкера) для образцов со значениями поверхностной нелинейной восприимчивости (33) (а) и (34) (б).

Получены с учетом (сплошные кривые серого цвета) и без учета (пунктир черного цвета) отражения фундаментальной волны от нижнего интерфейса

Если представить величину $n_2^{2\omega}$ в виде суммы $n_2^{2\omega} = n_2^{\omega} + \Delta n$ и разложить выражение (35) по малому параметру Δn , то для набега фазы приближенно можно записать:

$$\Delta\Phi = \frac{2kd\Delta n}{\cos\theta_2^{\omega}}. \quad (36)$$

Таким образом, условия максимума и минимума интенсивности волны второй гармоники имеют, соответственно, следующий приближенный вид:

$$\frac{2kd\Delta n}{\cos\theta_2^{\omega}} = 2\pi(N + 1/2), \quad (37)$$

$$\frac{2kd\Delta n}{\cos\theta_2^{\omega}} = 2\pi N, \quad (38)$$

где N — целое число.

На рис. 2 вертикальными точечными линиями обозначены положения максимумов интенсивности, оцененные по формуле (37). Видно, что расчет по точной формуле (30) и оценка (37) дают практически идентичные положения максимумов интенсивности. Важно отметить, что такая оценка применима для достаточно малого различия показателей преломления материала на основной и удвоенной частотах, что, как правило, справедливо для материалов с нормальной дисперсией, в частности стекол, вдали от полос поглощения.

Если сравнить зависимости на рис. 2,а и 2,б, то видно, что в случае одинаковых нелинейных восприимчивостей верхнего и нижнего интерфейсов (см. рис. 2,а) интенсивность в минимумах падает практически до нуля. Это связано с интерференционной природой эффекта: в указанном случае амплитуды волн гармоники от верхнего и нижнего интерфейсов одинаковы и их деструктивная интерференция дает ноль. Ситуация, когда интенсивность гармоники в минимумах мейкеровской кривой не равна нулю, свидетельствует о различных величинах нелинейной восприимчивости двух интерфейсов (см. рис. 2,б).



Также на зависимостях, показанных на рис. 2 сплошными линиями серого цвета, видны быстро осциллирующие колебания малой амплитуды (см. изображения на вставках). Их природа кроется в интерференции фундаментальной волны в пластине. В представленной модели за эту интерференцию отвечает слагаемое $R_{n_2 \rightarrow n_3}^{\omega} e^{i\Phi_{\omega}}$ в выражении (32). Фактической причиной быстрых осцилляций, наблюдаемых в генерации второй гармоники, является отражение фундаментальной волны от нижней границы. Если принять $R_{n_2 \rightarrow n_3}^{\omega} = 0$, то этот эффект можно исключить (пунктирные кривые черного цвета на рис. 2). Поскольку в качестве примера рассматривается образец макроскопической толщины (1 мм), то и периодичность этих осцилляций по углу падения крайне мала (менее $0,1^\circ$). Более того, в эксперименте световой пучок фундаментальной частоты, возбуждающий излучение второй гармоники, как правило, сфокусирован, т. е. имеет достаточную расходимость. В связи с этим эти осцилляции усредняются.

Экспериментальные данные

Поляризация стекла. В работе использовалось промышленное щелочно-силикатное стекло марки Menzel (микроскопные слайды) производства компании Agar Scientific [24]. Для того чтобы повысить нелинейный отклик стекла, не обладающего объемной квадратичной нелинейностью (в силу его изотропии), была проведена его термическая поляризация. Пластины стекла толщиной 1 мм зажимали между двумя плоскими стальными электродами и нагревали до 300°C . Затем к электродам в течение 30 мин прикладывали постоянное электрическое напряжение 800 В. При поляризации присутствующие в стекле катионы щелочных и щелочноземельных металлов отрываются от немоستيковых атомов кислорода, с которыми они исходно связаны, и смещаются в сторону катодного электрода, образуя субанодный поляризованный слой, обедненный катионами. В результате в этом слое остаются отрицательно заряженные немоستيковые атомы кислорода O^- , формирующие нескомпенсированный объемный заряд [27]. После поляризации образец охлаждался до комнатной температуры под приложенным напряжением для предотвращения процесса обратного дрейфа смещенных катионов, затем напряжение отключали. При комнатной температуре этот сформированный в субанодной области объемный заряд и порожденное им электрическое поле могут сохраняться долгое время [28] ввиду кинетических ограничений. Модифицированный таким образом анодный интерфейс стекла обладает значительно большей оптической нелинейностью, чем поверхность исходного стекла [7]. При термической поляризации катодная сторона стекла практически не модифицируется, и ее обычно считают идентичной поверхности исходного стекла [29].

Схема измерений ГВГ. Реализованная нами схема измерений интенсивности сигнала второй гармоники методом полос Мейкера [8] приведена на рис. 3.

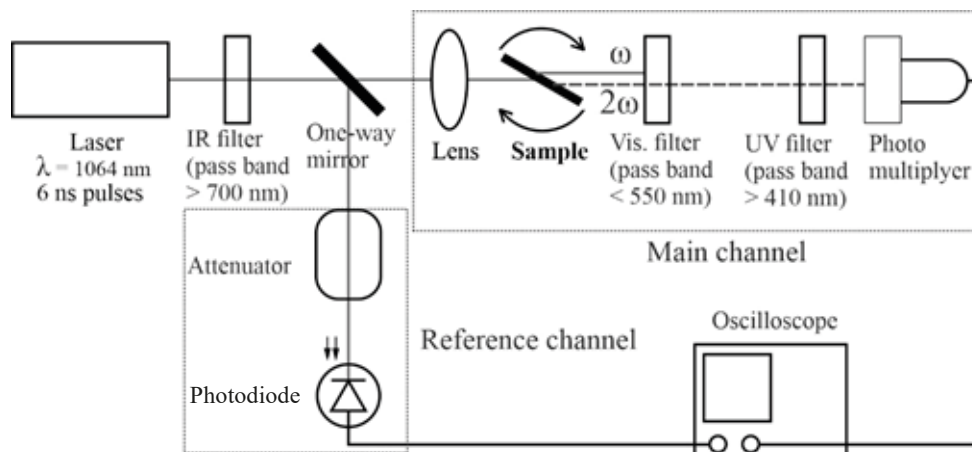


Рис. 3. Схема измерения сигнала второй гармоники

Для возбуждения оптической нелинейности использовался твердотельный лазер Litron Nano L (Великобритания) на основе иттрий-алюминиевого граната (Nd:YAG), генерирующий импульсы излучения с длиной волны 1064 нм длительностью 6 нс. Лазерный луч разделялся на два полупрозрачным зеркалом. Один из них поступал в опорный канал, где происходило контрольное измерение интенсивности лазерного излучения; другой поступал в основной канал, где, проходя через фокусирующую линзу, падал на образец стекла, размещенный во вращающемся держателе. Квадратично нелинейные интерфейсы генерировали волну второй гармоники с частотой 2ω , которая вместе с фундаментальным излучением частоты ω попадала на фильтр, подавляющий фундаментальную волну, и после него на фотоумножитель (ФЭУ). Перед ФЭУ также размещался ультрафиолетовый фильтр, поглощающий третью гармонику, присутствующую в излучении. Измерения ГВГ проводились при непрерывном вращении образца от -80 до $+80^\circ$ со скоростью вращения $20^\circ/\text{с}$. Частота записи измеряемой интенсивности составляла 1,5 Гц.

Результаты измерений и сравнение с моделью. Описанным выше методом были измерены угловые зависимости интенсивности излучения второй гармоники (полосы Мейкера), генерируемого образцом исходного стекла и образцом, подвергнутым термической поляризации. Результаты представлены на рис. 4 сплошными серыми линиями. Кривые на рис. 4 нормированы на свой собственный максимум.

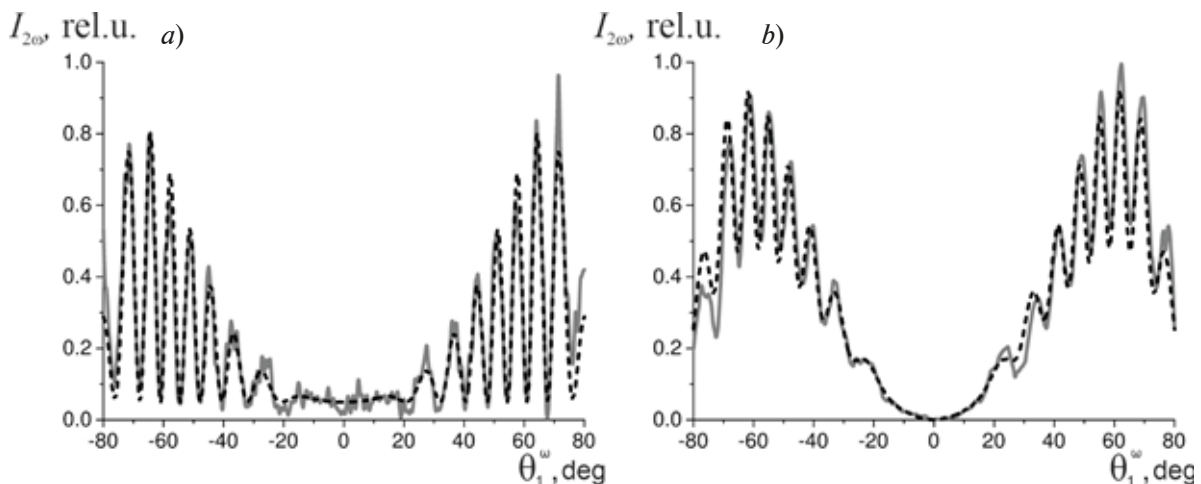


Рис. 4. Экспериментальные (сплошные кривые серого цвета) и расчетные (пунктиры черного цвета) полосы Мейкера для образцов чистого (а) и поляризованного (b) стекла

Экспериментальные зависимости на рис. 4 качественно подобны модельным на рис. 2. Для образца исходного стекла (рис. 4,а) интенсивность излучения второй гармоники в минимумах практически равна нулю, что свидетельствует об одинаковой нелинейной восприимчивости интерфейсов. Для поляризованного образца (рис. 4,б) интенсивность в минимумах оказывается существенно выше нуля. Это, как отмечалось выше, говорит о том, что нелинейность одного из интерфейсов (субанодный поляризованный слой) значительно выше, чем у другого (катодная сторона стекла).

Полученные экспериментальные зависимости были аппроксимированы модельными путем подбора оптимальных параметров. Аппроксимирующее выражение имело вид:

$$I_{2\omega}(\theta) \sim A + |E_3(\theta_1^\circ - \theta_0)|^2, \quad (39)$$

где E_3 определяется выражением (30), тогда как A , θ_0 — вспомогательные параметры, позволяющие учесть, соответственно, шумовую «подставку» в экспериментальных данных и возможный сбой нулевого угла при измерениях.

Наборы параметров, дающие наилучшую аппроксимацию измеренных полос

Мейкера, представлены в табл. 1. Прочие фиксированные параметры: $d = 1$ мм, $\lambda = 1064$ нм, $n_1^\omega = n_3^\omega = n_1^{2\omega} = n_3^{2\omega} = 1$.

Таблица 1

**Наборы модельных параметров, дающие наилучшее
совпадение с экспериментальными данными**

Параметр	Единица измерения	Значение параметра для образца	
		исходного	поляризованного
n_2^ω	—	1,505	1,505
Δn		0,01345	0,01318
θ_0	Градусы	–0,12	0,54
A	Произвольные единицы	0,05	0
χ_{zzz}^1		$1,5 \cdot 10^6$	$3,5 \cdot 10^6$
χ_{zxx}^1		$0,4 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^6$
χ_{xzx}^1		$0,3 \cdot 10^6$	$2,3 \cdot 10^6$
χ_{zzz}^2		$-1,5 \cdot 10^6$	$-0,6 \cdot 10^6$
χ_{zxx}^2		$0,4 \cdot 10^6$	$-0,10 \cdot 10^6$
χ_{xzx}^2		$0,3 \cdot 10^6$	$-0,06 \cdot 10^6$

Следует отметить, что для исходного стекла при моделировании считалось, что $\chi_{ijk}^1 = -\chi_{jik}^2$; кроме того, нелинейная восприимчивость поляризованного стекла не является строго поверхностной, а распределена в объеме поляризованного субанодного слоя [8]. Толщина этого слоя составляет несколько микрон, что существенно ниже длины синхронизма для поляризованного стекла ($\lambda/(2\Delta n) \approx 50$ мкм). Поэтому с точки зрения макроскопического проявления эффекта ГВГ такая объемная нелинейность практически не отличается от поверхностной. Чтобы все же учесть, что нелинейная поляризация для случая поляризованного стекла распределена в модифицированной субанодной области, мы полагали, что $\varepsilon_1' = n_2^2 \approx 2,25$.

Значения $\chi_{ijk}^{1,2}$ здесь получены в произвольных единицах, однако особый интерес представляет увеличение нелинейной восприимчивости субанодного (первого) интерфейса после поляризации. Далее в табл. 2 приведены относительные значения нелинейной восприимчивости интерфейсов после нормировки на величину χ_{zzz}^2 (полагаем, что для чистого стекла и для катодного интерфейса поляризованного стекла поверхностные нелинейные восприимчивости одинаковы [29]).

Важно отметить, что проведенная аппроксимация не является достаточно строгой ввиду большого числа варьируемых параметров. Скорее, полученный результат следует воспринимать как характерную оценку. На основе данных, представленных в табл. 2, можно сделать следующие выводы. Во-первых, значение компоненты χ_{zzz} заметно выше

Таблица 2

**Расчетные относительные значения
нелинейной восприимчивости интерфейсов**

Нормализованный параметр	Значение параметра для образца	
	исходного	поляризованного
$ \chi_{zzz}^1 / \chi_{zzz}^2 $	1,00	5,80
$ \chi_{zxx}^1 / \chi_{zzz}^2 $	0,27	2,50
$ \chi_{xzx}^1 / \chi_{zzz}^2 $	0,20	3,80
$ \chi_{zzz}^2 / \chi_{zzz}^2 $	1,00	1,00
$ \chi_{zxx}^2 / \chi_{zzz}^2 $	0,27	0,17
$ \chi_{xzx}^2 / \chi_{zzz}^2 $	0,20	0,10

значений компонент χ_{zxx} и χ_{xzx} , как и предполагалось выше. При этом значения χ_{zxx} и χ_{xzx} близки, как и должно быть из соображений симметрии [30]. Во-вторых, значения нелинейной восприимчивости поляризованного интерфейса существенно выше значений восприимчивости поверхности чистого стекла: начиная с χ_{zzz} (примерно в 6 раз) и кончая χ_{xzx} (примерно в 19 раз).

Таким образом, наглядно показано, что поляризация стекла в разы повышает нелинейную восприимчивость относительно поверхности чистого стекла.

Заключение

В работе представлен подробный теоретический анализ генерации второй оптической гармоники двумя поверхностями плоскопараллельного изотропного образца при наклонном падении фундаментальной световой волны.

Получено итоговое выражение для интенсивности выходного излучения второй гармоники, учитывающее как генерацию волн второй гармоники на двух интерфейсах образца, так и их интерференцию.

Рассмотрены модельные случаи одинаковых и различных нелинейных восприимчивостей двух интерфейсов, проанализированы их различия в плане интерференционных эффектов.

Измерена зависимость интенсивности излучения второй гармоники от угла падения фундаментальной волны (полосы Мейкера) на термически поляризованные образцы натрий-силикатного стекла.

Проведено качественное и количественное сравнение результатов моделирования и данных эксперимента. Показано, что поляризация существенно повышает нелинейную восприимчивость субанодной поверхности стекла: начиная с χ_{zzz} (примерно в 6 раз) и кончая χ_{xzx} (примерно в 19 раз). Полученные количественные результаты отражают характерные тенденции: доминирование компоненты χ_{zzz} над остальными и близость значений χ_{zxx} и χ_{xzx} .



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Falsi L., Tartara L., Di Mei F., et al. Constraint-free wavelength conversion supported by giant optical refraction in a 3D perovskite supercrystal // *Communications Materials*. 2020. Vol. 1. No. 1. P. 76.
2. Alden D., Troha T., Kirste R., Mita S., Guo Q., Hoffmann A., Zgonik M., Collazo R., Sitar Z. Quasi-phase-matched second harmonic generation of UV light using AlN waveguides // *Applied Physics Letters*. 2019. Vol. 114. No. 10. P. 103504.
3. Krause D., Teplin C. W., Rogers C. T. Optical surface second harmonic measurements of isotropic thin-film metals: Gold, silver, copper, aluminum, and tantalum // *Journal of Applied Physics*. 2004. Vol. 96. No. 7. Pp. 3626–3634.
4. Tran R. J., Sly K. L., Conboy J. C. Applications of surface second harmonic generation in biological sensing // *Annual Review of Analytical Chemistry*. 2017. Vol. 10. No. 1. Pp. 387–414.
5. Ghirardini L., Baudrion A.-L., Monticelli M., Petti D., Biagioni P., Duò L., Pellegrini G., Adam P.-M., Finazzi M., Celebrano M. Plasmon-enhanced second harmonic sensing // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2018. Vol. 122. No. 21. Pp. 11475–11481.
6. Huang L., Ren G., Gao Y., Zhu B. Second-harmonic generation of second-order modes in thermally poled double-anode optical fibers // *Journal of the Optical Society of America B*. 2017. Vol. 34. No. 12. P. 2640.
7. Poirier G., Dussauze M., Rodriguez V., Adamietz F., Karam L., Cardinal T., Fargin E. Second harmonic generation in sodium tantalum germanate glasses by thermal poling // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019. Vol. 123. No. 43. Pp. 26528–26535.
8. Maker P. D., Terhune R. W., Nisenoff M., Savage C. M. Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics // *Physical Review Letters*. 1962. Vol. 8. No. 1. Pp. 21–23.
9. Notake T., Takeda M., Okada S., Hosobata T., Yamagata Y., Minamide H. Characterization of all second-order nonlinear-optical coefficients of organic N-benzyl-2-methyl-4-nitroaniline crystal // *Scientific Reports*. 2019. Vol. 9. No. 1. P. 14853.
10. Dussauze M., Fargin E., Lahaye M., Rodriguez V., Adamietz F. Large second-harmonic generation of thermally poled sodium borophosphate glasses // *Optics Express*. 2005. Vol. 13. No. 11. P. 4064.
11. Karam L., Adamietz F., Rodriguez V., Bondu F., Lepicard A., Cardinal T., Fargin E., Richardson K., Dussauze M. The effect of the sodium content on the structure and the optical properties of thermally poled sodium and niobium borophosphate glasses // *Journal of Applied Physics*. 2020. Vol. 128. No. 4. P. 043106.
12. Shen Y. Optical second harmonic generation at interfaces // *Annual Review of Physical Chemistry*. 1989. Vol. 40. No. 1. Pp. 327–350.
13. Sipe J. E. New Green-function formalism for surface optics // *Journal of the Optical Society of America B*. 1987. Vol. 4. No. 4. P. 481.
14. Zdanowicz M., Harra J., Mäkelä J. M., Heinonen E., Ning T., Kauranen M., Genty G. Second-harmonic response of multilayer nanocomposites of silver-decorated nanoparticles and silica // *Scientific Reports*. 2014. Vol. 4. No. 1. P. 5745.
15. Pakhomov A. V., Hammerschmidt M., Burger S., Pertsch T., Setzpfandt F. Modeling of surface-induced second-harmonic generation from multilayer structures by the transfer matrix method // *Optics Express*. 2021. Vol. 29. No. 6. P. 9098.
16. Hermans A., Kieninger C., Koskinen K., et al. On the determination of $\chi^{(2)}$ in thin films: a comparison of one-beam second-harmonic generation measurement methodologies // *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7. No. 1. P. 44581.
17. Javůrek D., Peřina J. Analytical model of surface second-harmonic generation // *Scientific Reports*. 2019. Vol. 9. No. 1. P. 4679.
18. Lasbrugnas C., Thomas P., Masson O., Champarnaud-Mesjard J. C., Fargin E., Rodriguez V., Lahaye M. Second harmonic generation of thermally poled tungsten tellurite glass // *Optical Materials* (Elsevier). 2009. Vol. 31. No. 6. Pp. 775–780.
19. Quiquempois Y., Kudlinski A., Martinelli G. Zero-potential condition in thermally poled silica samples: evidence of a negative electric field outside the depletion layer // *Journal of the Optical Society of America B*. 2005. Vol. 22. No. 3. P. 598.
20. Yang G., Dussauze M., Rodriguez V., et al. Large scale micro-structured optical second harmonic

generation response imprinted on glass surface by thermal poling // *Journal of Applied Physics*. 2015. Vol. 118. No. 4. P. 043105.

21. **Heinz T. F.** Second-order nonlinear optical effects at surfaces and interfaces // *Journal of Modern Optics*. 1991. Vol. 39. No. 7. Pp. 353–416.

22. **Butet J., Russier-Antoine I., Jonin C., Lascoux N., Benichou E., Brevet P.-F.** Nonlinear Mie theory for the second harmonic generation in metallic nanoshells // *Journal of the Optical Society of America B*. 2012. Vol. 29. No. 8. Pp. 2213–2221.

23. **Kazansky P. G., Russel P. S. J.** Thermally poled glass: frozen-in electric field or oriented dipoles? // *Optics Communications*. 1994. Vol. 110. No. 5–6. Pp. 611–614.

24. Agar Scientific. Режим доступа: <http://www.agarscientific.com/microscope-slides.html> (дата обращения: 14.08.2021).

25. **Jafari S. H., Aljamimi S. M., Albert J., Smelser C. W.** Maker fringe measurement of thermally poled thin-film layered silica structures // *Advanced Photonics*. 2018 (BGPP, IPR, NP, NOMA, Sensors, Networks, SPPCom, SOF), Washington, D.C.: OSA Technical Digest (online) (Optical Society of America), 2018. Part F108. Paper NpTh1C.7. <https://doi.org/10.1364/NP.2018.NpTh1C.7>

26. **Zdanowicz M., Mroczyński R., Szczepański P.** Strong second-harmonic response from semiconductor–dielectric interfaces // *Applied Optics*. 2021. Vol. 60. No. 5. P. 1132.

27. **Redkov A. V., Melehin V. G., Lipovskii A. A.** How does thermal poling produce interstitial molecular oxygen in silicate glasses? // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015. Vol. 119. No. 30. Pp. 17298–17307.

28. **Anan'ev A. V., Lipovskii A. A., Tagantsev D. K.** Is frozen space charge responsible for SHG in poled silicate glasses only? // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017. Vol. 458. 15 February. Pp. 118–120.

29. **Quiquempois Y., Martinelli G., Duthéage P., Bernage P., Niay P., Douay M.** Localisation of the induced second-order non-linearity within Infrasil and Suprasil thermally poled glasses // *Optics Communications*. 2000. Vol. 176. No. 4–6. Pp. 479–487.

30. **Alejo-Molina A., Hardhienata H.** The role of Kleinman symmetry in the simplified bond hyperpolarizability model // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2016. Vol. 31. No. 1. P. 012020.

REFERENCES

1. **Falsi L., Tartara L., Di Mei F., et al.**, Constraint-free wavelength conversion supported by giant optical refraction in a 3D perovskite supercrystal, *Commun. Mater.* 1 (1) (2020) 76.

2. **Alden D., Troha T., Kirste R., et al.**, Quasi-phase-matched second harmonic generation of UV light using AlN waveguides, *Appl. Phys. Lett.* 114 (10) (2019) 103504.

3. **Krause D., Teplin C. W., Rogers C. T.**, Optical surface second harmonic measurements of isotropic thin-film metals: Gold, silver, copper, aluminum, and tantalum, *J. Appl. Phys.* 96 (7) (2004) 3626–3634.

4. **Tran R. J., Sly K. L., Conboy J. C.**, Applications of surface second harmonic generation in biological sensing, *Annu. Rev. Anal. Chem.* 10 (1) (2017) 387–414.

5. **Ghirardini L., Baudrion A.-L., Monticelli M., et al.**, Plasmon-enhanced second harmonic sensing, *J. Phys. Chem. C* 122 (21) (2018) 11475–11481.

6. **Huang L., Ren G., Gao Y., Zhu B.**, Second-harmonic generation of second-order modes in thermally poled double-anode optical fibers, *J. Opt. Soc. Am. B* 34 (12) (2017) 2640.

7. **Poirier G., Dussauze M., Rodriguez V., et al.**, Second harmonic generation in sodium tantalum germanate glasses by thermal poling, *J. Phys. Chem. C* 123 (43) (2019) 26528–26535.

8. **Maker P. D., Terhune R. W., Nisenoff M., Savage C. M.**, Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics, *Phys. Rev. Lett.* 8 (1) (1962) 21–23.

9. **Notake T., Takeda M., Okada S., et al.**, Characterization of all second-order nonlinear-optical coefficients of organic N-benzyl-2-methyl-4-nitroaniline crystal, *Sci. Rep.* 9 (1) (2019) 14853.

10. **Dussauze M., Fargin E., Lahaye M., et al.**, Large second-harmonic generation of thermally poled sodium borophosphate glasses, *Opt. Express* 13 (11) (2005) 4064.

11. **Karam L., Adamietz F., Rodriguez V., et al.**, The effect of the sodium content on the structure and the optical properties of thermally poled sodium and niobium borophosphate glasses, *J. Appl. Phys.* 128 (4) (2020) 043106.



12. **Shen Y.**, Optical second harmonic generation at interfaces, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 40 (1) (1989) 327–350.
13. **Sipe J. E.**, New Green-function formalism for surface optics, *J. Opt. Soc. Am. B.* 4 (4) (1987) 481.
14. **Zdanowicz M., Harra J., Mäkelä J. M., et al.**, Second-harmonic response of multilayer nanocomposites of silver-decorated nanoparticles and silica, *Sci. Rep.* 4 (1) (2014). 5745.
15. **Pakhomov A. V., Hammerschmidt M., Burger S., et al.**, Modeling of surface-induced second-harmonic generation from multilayer structures by the transfer matrix method, *Opt. Express.* 29 (6) (2021) 9098.
16. **Hermans A., Kieninger C., Koskinen K., et al.**, On the determination of $\chi^{(2)}$ in thin films: a comparison of one-beam second-harmonic generation measurement methodologies, *Sci. Rep.* 7 (1) (2017) 44581.
17. **Javůrek D., Peřina J.**, Analytical model of surface second-harmonic generation, *Sci. Rep.* 9 (1) (2019) 4679.
18. **Lasbrugnas C., Thomas P., Masson O., et al.**, Second harmonic generation of thermally poled tungsten tellurite glass, *Opt. Mater. (Elsevier)*. 31 (6) (2009) 775–780.
19. **Quiquempois Y., Kudlinski A., Martinelli G.**, Zero-potential condition in thermally poled silica samples: evidence of a negative electric field outside the depletion layer, *J. Opt. Soc. Am.* 22 (3) (2005) 598.
20. **Yang G., Dussauze M., Rodriguez V., et al.**, Large scale micro-structured optical second harmonic generation response imprinted on glass surface by thermal poling, *J. Appl. Phys.* 118 (4) (2015) 043105.
21. **Heinz T. F.**, Second-order nonlinear optical effects at surfaces and interfaces, *J. Mod. Opt.* 39 (7) (1991) 353–416.
22. **Butet J., Russier-Antoine I., Jonin C., et al.**, Nonlinear Mie theory for the second harmonic generation in metallic nanoshells, *J. Opt. Soc. Am. B.* 29 (8) (2012) 2213–2221.
23. **Kazansky P. G., Russel P. S. J.**, Thermally poled glass: frozen-in electric field or oriented dipoles? *Opt. Commun.* 110 (5–6) (1994) 611–614.
24. Agar Scientific, URL: <http://www.agarscientific.com/microscope-slides.html>, Accessed Aug. 14, 2021.
25. **Jafari S. H., Aljamimi S. M., Albert J., Smelser C. W.**, Maker fringe measurement of thermally poled thin-film layered silica structures, *Advanced Photonics*. 2018 (BGPP, IPR, NP, NOMA, Sensors, Networks, SPPCom, SOF), Washington, D.C.: OSA Technical Digest (online) (Optical Society of America), 2018. Part F108. Paper NpTh1C.7. <https://doi.org/10.1364/NP.2018.NpTh1C.7>
26. **Zdanowicz M., Mroczyński R., Szczepański P.**, Strong second-harmonic response from semiconductor–dielectric interfaces, *Appl. Opt.* 60 (5) (2021) 1132.
27. **Redkov A. V., Melehin V. G., Lipovskii A. A.**, How does thermal poling produce interstitial molecular oxygen in silicate glasses? *J. Phys. Chem. C.* 119 (30) (2015) 17298–17307.
28. **Anan'ev A. V., Lipovskii A. A., Tagantsev D. K.**, Is frozen space charge responsible for SHG in poled silicate glasses only? *J. Non-Cryst. Solids.* 458 (15 February) (2017) 118–120.
29. **Quiquempois Y., Martinelli G., Duthérage P., et al.**, Localisation of the induced second-order non-linearity within Infrasil and Suprasil thermally poled glasses, *Opt. Commun.* 176 (4–6) (2000) 479–487.
30. **Alejo-Molina A., Hardhienata H.**, The role of Kleinman symmetry in the simplified bond hyperpolarizability model, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 31 (1) (2016) 012020.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ЩЕРБАК Сергей Александрович — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Лаборатории оптики гетерогенных структур и оптических материалов Санкт-Петербургского академического университета имени Ж. И. Алферова Российской академии наук; доцент Высшей школы фундаментальных физических исследований Физико-механического института Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого; научный сотрудник Санкт-Петербургской школы физико-математических и компьютерных наук Высшей школы экономики, Санкт-Петербург, Россия.

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Хлопина, 8, к. 3
sergeygt@yandex.ru
ORCID: 0000-0002-0507-5621

РЕШЕТОВ Илья Валентинович — инженер Лаборатории оптики гетерогенных структур и оптических материалов Санкт-Петербургского академического университета имени Ж. И. Алферова Российской академии наук; инженер научно-исследовательской лаборатории «Многофункциональные стеклообразные материалы» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Хлопина, 8, к. 3
reshetov_iv@spbstu.ru
ORCID: 0000-0002-8661-3654

ЖУРИХИНА Валентина Владимировна — доктор физико-математических наук, профессор Высшей школы фундаментальных физических исследований Физико-механического института Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого; профессор кафедры физики и технологии наногетероструктур Санкт-Петербургского академического университета имени Ж. И. Алферова Российской академии наук; Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
jourikhina@mail.ru
ORCID: 0000-0003-0685-9409

ЛИПОВСКИЙ Андрей Александрович — доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики и технологии наногетероструктур Санкт-Петербургского академического университета имени Ж. И. Алферова Российской академии наук; профессор Высшей школы фундаментальных физических исследований Физико-механического института Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Хлопина, 8, к. 3
lipovskii@mail.ru
ORCID: 0000-0001-9472-9190

THE AUTHORS

SCHERBAK Sergey A.

Alferov University
8/3 Khlopina St., 194021, St. Petersburg, Russia
sergeygt@yandex.ru
ORCID: 0000-0002-0507-5621

RESHETOV Ilya V.

Alferov University
8/3 Khlopina St., 194021, St. Petersburg, Russia
reshetov_iv@spbstu.ru
ORCID: 0000-0002-8661-3654



ZHURIKHINA Valentina V.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., 195251, St. Petersburg, Russia
jourikhina@mail.ru
ORCID: 0000-0003-0685-9409

LIPOVSKII Andrey A.

Alferov University
8/3 Khlopina St., 194021, St. Petersburg, Russia
lipovskii@mail.ru
ORCID: 0000-0001-9472-9190

*Статья поступила в редакцию 14.08.2021; одобрена после рецензирования 24.08.2021;
принята к публикации 24.08.2021.*

Received 14.08.2021; approved after reviewing 24.08.2021; accepted 24.08.2021.

Научная статья

УДК 538.971, 539.26

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14408>

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОПОРИСТОГО СТЕКЛА С ИНТЕРФЕЙСОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ УГЛЕРОДОМ

С. А. Удовенко ¹ ✉, А. А. Набережнов ², С. А. Борисов ²,
А. А. Сысоева ², М. В. Томкович ², А. Х. Исламов ³, А. И. Куклин ³

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия;

² Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия;

³ Лаборатория нейтронной физики им. И. М. Франка Объединенного
института ядерных исследований, г. Дубна, Россия

✉ udovenko_sa@spbstu.ru

Аннотация. С целью создания нанокompозитных материалов на основе искусственных нанопористых матриц с модифицированным интерфейсом разработана процедура введения углерода С в каналы нанопористого натриево-боросиликатного стекла (PG6) со средним диаметром пор $6,0 \pm 0,5$ нм из водного раствора сахарозы с последующим ее термическим разложением. Образцы созданного материала PG6+С были исследованы методами адсорбционной порометрии азота (NAP), дифракции рентгеновского излучения (XRD) и малоуглового рассеяния нейтронов (SANS). В результате XRD-исследования были получены данные о состоянии углерода в порах (размер пор определяли методом NAP) созданной модифицированной матрицы, а метод SANS позволил выявить особенности внутреннего пространственного устройства данной матрицы и получить информацию о состоянии поверхности каналов в этих образцах. Совокупный анализ полученных результатов показал, что процесс термического разложения сахарозы в каналах приводит к формированию слоя аморфного углерода на внутренней поверхности каналов (пор) данного стекла, т. е. происходит модификация интерфейса «матрица – пора».

Ключевые слова: нанопористое боросиликатное стекло, модификация интерфейса, малоугловое рассеяние нейтронов, рентгеновская дифракция

Финансирование: В СПбПУ работы проводились при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (RFBR-BRICS грант № 19-52-80019).

Для цитирования: Удовенко С. А., Набережнов А. А., Борисов С. А., Сысоева А. А., Томкович М. В., Исламов А. Х., Куклин А. И. Структурные характеристики нанопористого стекла с интерфейсом, модифицированным углеродом // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2021. Т. 14. № 4. С. 114–125. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14408>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)



Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14408>

STRUCTURE CHARACTERISTICS OF NANOPOROUS GLASS WITH THE CARBON-MODIFIED INTERFACE

S. A. Udovenko ¹ ✉, A. A. Naberezhnov ², S. A. Borisov ²,
A. A. Sysoeva ², M. V. Tomkovich ², A. Kh. Islamov ³, A. I. Kuklin ³

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russian Federation

² Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia

³ Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia

✉ udovenko_sa@spbstu.ru

Abstract: Samples of porous matrices with the surface of channels (pores) modified with carbon were prepared on the basis of nanoporous sodium borosilicate glasses (SBS) with an average pore diameter of 6 ± 0.5 (PG6) nm. A procedure has been developed for introduction of carbon into the PG6 channels from an aqueous solution of sucrose with its subsequent thermal decomposition. X-ray diffraction studies of the state of carbon in the pores of the obtained modified matrix have been carried out. The small-angle neutron scattering method was used for study of internal spatial arrangement of these matrices and to obtain information concerning to the state of channel surfaces in these samples. A combined analysis of the data obtained by X-ray diffraction and from the results of small-angle neutron scattering showed that the process of thermal decomposition of sucrose in the channels led to the formation of amorphous carbon layers on the internal surface of the channels (pores) in these glasses, i.e. the "matrix-porous space" interface was being modified.

Keywords: nanoporous borosilicate glasses, modification of interface, small angle neutron scattering, X-ray diffraction

For citation: Udovenko S. A., Naberezhnov A. A., Borisov S. A., Sysoeva A. A., Tomkovich M. V., Islamov A. Kh., Kuklin A. I., Structure characteristics of nanoporous glass with the carbon-modified interface, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 14 (3) (2021) 114–125. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14408>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Влияние ограниченной геометрии и, в частности, размерного эффекта, на макроскопические физические свойства материалов сегодня активно изучается и является одной из наиболее актуальных проблем в современной физике конденсированного состояния, так как экспериментально и теоретически установлено, что в этом случае происходит существенная модификация таких свойств. В первую очередь интерес вызывают нанокompозитные материалы (НКМ) на основе природных и искусственных пористых матриц, в качестве которых активно используются пористые стекла, опалы, хризотилловые асбесты, молекулярные сита типа MCM-41(48), SBA-15 и т. п. Существующие методы создания НКМ позволяют получать материалы с магнетиками, сегнетоэлектриками, полупроводниками, металлами, жидкостями и прочими веществами, внедренными в поровое пространство, а современное экспериментальное оборудование — изучать влияние размерного эффекта и условий искусственно ограниченной геометрии на кристаллическую структуру, фазовые переходы (ФП), транспортные свойства и другие характеристики наноструктурированных веществ.

Следует отметить, что выбор типа матрицы и среднего диаметра каналов позволяет проследить связь размера наночастицы (а иногда и ее формы) со свойствами и оценить роль самой матрицы (в частности, интерфейса «матрица – внедренный материал») и ее топологии (пространственной организации) в формировании новых макроскопических физических свойств нанокompозитных материалов.

К сожалению, вопрос о влиянии интерфейса на свойства НКМ изучен мало, поэтому целью данной работы было создание нового типа пористых матриц на основе пористых стекол (Porous Glass (PG)) со средним диаметром пор 6 нм (PG6), в которых граница раздела «матрица – поровое пространство» (интерфейс) модифицирована путем ее покрытия углеродом.

Большинство исследованных ранее НКМ на основе пористых стекол было изготовлено с помощью введения материалов в поры либо из водного раствора, либо из расплава. Нанесение же углерода на поверхность наноканалов резко изменяет смачиваемость матрицы внедряемым водным раствором (расплавом) и может приводить к значительной трансформации пространственной организации наночастиц в этих нанокompозитах, а значит и физических характеристик (макроскопических свойств) НКМ. В данной работе мы планировали не только изготовить матрицы с модифицированным интерфейсом, но и провести сравнение их характеристик с аналогичными параметрами исходных пористых стекол PG6, а также получить информацию о состоянии углеродного покрытия в новых пористых стеклах. Для исследования свойств матриц мы использовали адсорбционную порометрию азота (*англ.* Nitrogen adsorption porometry (NAP)), дифракцию рентгеновского излучения и малоугловое рассеяние нейтронов (*англ.* X-ray diffraction (XRD) и Small angle neutron scattering (SANS)).

Изготовление образцов и экспериментальные методы

Для изготовления стекол с интерфейсом, модифицированным углеродом, были использованы пористые натриево-боросиликатные стекла (НБС) со средним диаметром пор $6,0 \pm 0,5$ нм (PG6); это так называемые микропористые стекла, получаемые после частичного удаления химически нестойкой фазы (ХНФ), которая образуется при проведении фазового расслоения [1]. Диаметр пор в исходных матрицах PG6 был определен методом ртутной порометрии, поры в этих стеклах образуют случайную сквозную 3D-систему взаимосвязанных каналов – дендритную структуру.

Пористые стекла были изготовлены по стандартной процедуре [1] в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе. На рис. 1 схематически представлена пространственная организация «пустого» стекла PG6. Поровое пространство в каналах между частицами вторичного кремнезема (в основном состоящего из диоксида кремния SiO_2 и образующегося после травления исходных стекол кислотой) и телом матрицы, состоящим из аморфного SiO_2 , как раз и формирует в данном стекле трехмерную случайную многосвязную систему наноканалов со средним диаметром около 6 нм.

Для проведения измерений изготавливались образцы в виде прямоугольных пластин микропористого НБС с размерами, не превосходящими $10,0 \times 4,0 \times 0,5$ мм (это диктовалось требованиями к образцам для измерений SANS на установке). Пористость данных стекол составляла примерно 23 % от общего объема образца. Масса образца незаполненного стекла PG6, на котором проводились измерения SANS, составляла 21,1 мг; масса образца незаполненного стекла PG6, использованного для заполнения углеродом, составляла 30,3 мг; масса углерода, введенного в этот образец, составляла 1,6 мг (около 5 %).

Обработка приготовленных стеклянных пластин велась следующим образом. Пустое пористое стекло предварительно отжигали на воздухе в течение суток при температуре 500 °С, затем его помещали в 15 %-й водный раствор сахарозы (марки ч.д.а.) и медленно нагревали до 200 °С. После начала разложения сахарозы температуру медленно поднимали до 300 °С, и при этой температуре образец выдерживали около 24 ч. В конце отжига температуру повышали до 350 °С на 30 мин. Степень заполнения пор определяли гравиметрическим методом, она составляла примерно $16,5 \pm 2,3$ % от исходного объема пор. Естественно, что заполнение пор углеродом должно было привести к уменьшению общего объема порового пространства и удельной площади поверхности каналов, поэтому на следующем этапе мы проводили измерение уменьшения этой площади

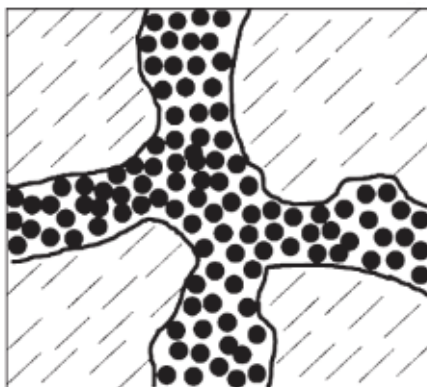


Рис. 1. Схема пространственной организации микроструктуры микропористых щелочно-боросиликатных стекол [1]:

каркас матрицы (штрихованные области) состоит в основном из SiO_2 ; в области химически нестойкой фазы (ХНФ, остальное пространство) после первого цикла травления кислотой формируется микропористая структура; вторичный кремнезем (черные кружки) имеет собственную внутреннюю структуру; поверхности каналов, в которых формируется ХНФ, показаны черными линиями

методом адсорбционной порометрии (БЭТ-метод, предложен Брунауэром, Эмметом и Теллером [2, 3]). Для исходного PG6 удельная поверхность составляла $68,27 \pm 0,14 \text{ м}^2/\text{г}$, а для стекла с углеродом – $49,58 \pm 0,48 \text{ м}^2/\text{г}$, т. е. заполнение углеродом действительно приводило к сокращению удельной поверхности, при этом общее изменение этого параметра составляло примерно 27 %, что достаточно хорошо согласуется с изменением объема порового пространства.

Дифракционные исследования проводились при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре “SuperNova Oxford diffraction” (в Санкт-Петербургском политехническом университете Петра Великого) на длине волны $0,7092 \text{ \AA}$ ($K_{\alpha 1} \text{ Mo}$), в режиме на прохождение; при этом падающий пучок фокусировался в узкое пятно на поверхностях образцов.

Внутреннюю пространственную организацию образцов исходных пористых стекол PG6 и образцов PG6 с углеродом (далее для этих стекол используется сокращение PG6+C) мы исследовали на установке для малоуглового рассеяния нейтронов “YuMO” [4 – 6], расположенной на импульсном реакторе ИБР-2 (Лаборатория нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований, г. Дубна Московской области, Россия).

Установка “YuMO” – это инструмент с двумя подвижными детекторными системами, с расстояниями «образец – детектор», равными 5,28 и 13,4 м, перекрывающими диапазон $0,006 - 0,500 \text{ \AA}^{-1}$ по переданному импульсу Q ; величина Q определяется следующим образом:

$$Q = (4\pi/\lambda) \cdot \sin (\theta/2),$$

где λ , $\text{\AA}$, – длина волны нейтронного излучения; θ – угол рассеяния.

Максимальный доступный диаметр образца в пучке нейтронов составлял 14 мм, т. е. в нашем случае образцы полностью находились в падающем пучке. Полученные спектры рассеянных нейтронов корректировали на прохождение и толщину образцов, фоновое рассеяние на использованных держателях (в нашем случае держателем служила тонкая липкая лента) и на ванадиевый калибровочный образец с использованием пакета SAS [7, 8]. В результате были получены зависимости $I(Q)$ – интенсивности рассеяния нейтронов I от переданного импульса Q (в абсолютных единицах см^{-1}).

Результаты и их обсуждение

На первом этапе исследований мы использовали дифракцию рентгеновского излучения для исследования состояния углерода, введенного в поры стекла PG6. На рис. 2

представлены дифрактограммы как для пустого стекла PG6, так и для PG6, заполненного углеродом. В обоих случаях не наблюдалось каких-либо явных дифракционных пиков, что хорошо видно из сравнения смоделированного спектра графита (рис. 2, вертикальные линии), ожидаемого для данной длины волны, с экспериментальным спектром для PG6+C (на том же рис. 2).

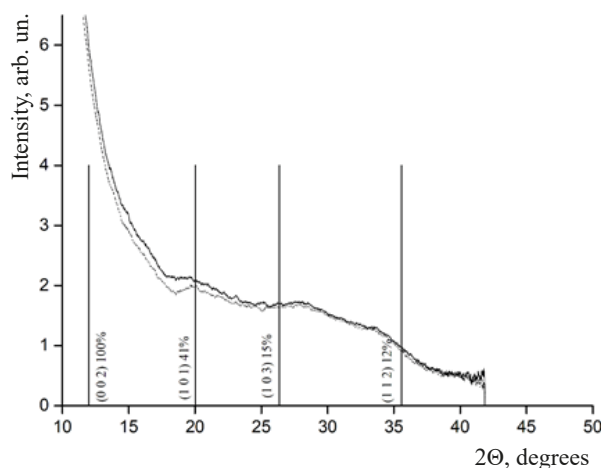


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы для пустого (пунктирная линия) и заполненного углеродом С (сплошная линия) образцов пористых стекол PG6.

Вертикальными линиями отмечены позиции наиболее интенсивных пиков графита С на данной длине волны (0,7092 Å); представлены процентные интенсивности каждого отражения относительно пика (002)

Образование каких-либо других кристаллических фаз углерода представляется нам маловероятным, если принять во внимание процедуру заполнения пор (см. выше). Известно, что в пустом образце стекла PG6 кремнезем SiO_2 находится в аморфном состоянии (то же можно заключить из анализа данных на рис. 2). Видно, что спектры для обоих типов стекол симбатны, поэтому из всего вышеизложенного мы можем с уверенностью сделать вывод о том, что в стекле PG6+C и углерод находится в аморфном состоянии.

Следует обратить внимание на взаимное расположение кривых: та, что соответствует рассеянию на PG6+C, лежит выше таковой для PG6. Поскольку площадь «засветки» образцов рентгеновским лучом в обоих случаях одна и та же (из геометрии эксперимента), толщина образцов практически одинакова и время экспозиции одно и то же, то появление дополнительного рассеяния связано с появлением дополнительных рассеивающих центров: атомов углерода, что в целом подтвердилось нашими расчетами.

В связи с тем, что наши исследования были направлены на выявление особенностей внутреннего устройства стекол PG6+C и сравнение с аналогичными параметрами для образцов PG6, в дальнейшем мы использовали метод SANS. Его преимущество как раз и состоит в возможности получать информацию о пространственной организации исследуемых объектов, в том числе о размерах частиц в стеклах и об их фрактальных характеристиках. Для интенсивности рассеяния нейтронов $I(Q)$ на пористых системах известно следующее соотношение [9]:

$$I(Q) \sim V_p^2 n_p^2 (\rho_p - \rho_s)^2 P(Q) S(Q), \quad (1)$$

где V_p , см^3 , – объем пор; n_p , см^{-3} , – их плотность в пространстве; ρ_p , ρ_s , см^{-2} , – величины плотности длин рассеяния на материале в порах и на матрице, соответственно; $P(Q)$ – форм-фактор для пор (либо частиц в матрице); $S(Q)$ – структурный фактор, определяемый пространственным упорядочением пор (он описывает интерференционные эффекты от рассеяния на контрасте пора – матрица); напомним, что Q , $\text{\AA}^{-1}$, – переданный импульс (см. выше).



В случае разупорядоченных систем, таких как пористые стекла, и при отсутствии сильной корреляции между неоднородностями (или флуктуаций в плотности длин рассеяния), а также при больших значениях Q принципиальную роль в формуле (1) играют структурный фактор $S(Q)$ и разность плотности длин рассеяния $(\Delta\rho)^2 = (\rho_p - \rho_s)^2$. Большими значениями Q считаются те, которые относятся к области Порода [10], где выполняется условие $QR_g \geq 1$ (R_g – радиус гирации, или среднеквадратичный радиус инерции рассеивающей частицы или поры).

С учетом приведенных условий соотношение (1) еще упрощается:

$$I(Q) = A \cdot Q^{-\alpha} + B, \quad (2)$$

где A, B – константы, причем B – это величина фона при больших значениях Q .

В работе [11] было показано, что для сильно разветвленных поверхностей (поверхностных фракталов с размерностью D_s в пределах $2 < D_s < 3$) значения показателя степени α лежат в интервале $3 < \alpha \leq 4$ и для интенсивности рассеяния справедливо следующее выражение:

$$I(Q) = A \cdot Q^{-(6 - D_s)} + B, \quad (3)$$

причем параметр $(\Delta\rho)^2$ неявно присутствует в константе A [11], т. е. величина $\Delta\rho$ (часто называемая контрастом) играет принципиальную роль в зависимости интенсивности I малоуглового рассеяния нейтронов от переданного импульса Q .

Теперь рассмотрим экспериментально полученные зависимости $I(Q)$ для стекол PG6 и PG6+C (рис. 3). Следует отметить, что все данные, приведенные на рис. 3 и 4, нормированы на массу образцов.

Принципиальное различие между стеклами состоит в том, что в пустом стекле PG6 имеется только один интерфейс «матрица – поровое пространство», который и определяет рассеяние. Поскольку поровое пространство заполнено воздухом, можно положить $\rho_p = 0$, и тогда все рассеяние определится величиной ρ_s , которая для кремнезема SiO_2 следует выражению

$$\rho_s = (b_{\text{Si}} + 2b_{\text{O}}) \cdot N_A \cdot d_s / M_{\text{mol}}, \quad (4)$$

где $b_{\text{Si}}, b_{\text{O}}$, см, – амплитуды рассеяния нейтронов на ядрах кремния и кислорода соответственно, $b_{\text{Si}} = 4,149 \cdot 10^{-12}$ см, $b_{\text{O}} = 5,803 \cdot 10^{-12}$ см [12]; N_A , моль⁻¹, – число Авогадро; d_s , г/см³, – физическая плотность стекла, $d_s = 2,12$ г/см³; M_{mol} , г/моль, – масса моля диоксида кремния SiO_2 , $M_{\text{mol}} = 60,084$ г/моль.

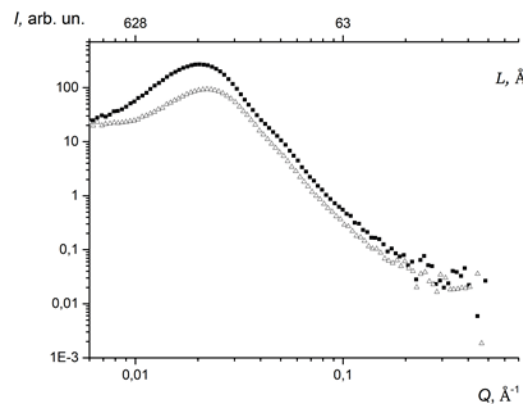


Рис. 3. Зависимости интенсивности малоуглового рассеяния нейтронов от переданного импульса для незаполненного пористого стекла PG6 (треугольники) и того же пористого стекла, заполненного углеродом, – PG6+C (квадраты).

Верхняя шкала соответствует пространственному масштабу L (Å) в прямом пространстве

После подстановки значений получаем значение ρ_s :

$$\rho_s(\text{SiO}_2) = 3,35 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}.$$

В образце стекла PG6+C существует три интерфейса: углерод – матрица, углерод – поровое пространство и матрица – поровое пространство. Для плотности длины рассеяния нейтронов на углероде (на графите в нашем случае $d_c = 2,15 \text{ г/см}^3$, $b_c = 6,64 \cdot 10^{-12} \text{ см}$), аналогичный расчет по формуле (4) дает значение $\rho(C) = 7,18 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Интенсивность рассеяния пропорциональна $(\Delta\rho)^2$, а в случае PG6+C на всех трех интерфейсах величины $(\Delta\rho)^2$ достаточно велики, причем даже для случая интерфейса углерод – матрица значение

$$\Delta\rho = (7,18 - 3,35) \cdot 10^{10} = 3,83 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$$

выше, чем таковое для интерфейса матрица – пустое пространство. И тогда следует ожидать резкого увеличения рассеяния на образце PG6+C, по сравнению с PG6, что и наблюдается в эксперименте (см. рис. 3). С другой стороны, относительная доля углерода по массе, как указано выше, составляет всего около 5 %, а рассеяние, как видно на рис. 3, возрастает в разы и даже на порядок в области $Q \approx 0,02 \text{ \AA}^{-1}$. Совершенно очевидно, что такой эффект возможен только для развитых интерфейсов, в образовании которых принимает участие углерод. На зависимостях $I(Q)$ наблюдаются также максимумы интенсивности при $Q_{\text{max1}} \approx 0,0222 \text{ \AA}^{-1}$ для PG6 и при $Q_{\text{max2}} \approx 0,0203 \text{ \AA}^{-1}$ для PG6+C. Хорошо известно, что в обычных пористых щелочно-боросиликатных стеклах типа Vycor [13, 14] существует модулированная структура (корреляционный пик) с характерным пространственным масштабом $L \sim 2\pi/Q_{\text{max}}$ со значением L около 30 – 45 нм, причем масштаб не зависит от среднего диаметра пор, а исключительно характеризует пористые матрицы этого типа. Заполнение части порового пространства углеродом приводит к небольшому (но явно видимому) сдвигу положения максимума Q_{max2} в сторону большего значения L (примерно 31 нм), по сравнению с соответствующим значением для PG6 (примерно 28 нм), причем сам пик становится существенно более выраженным, чем на кривой для PG6. Скорее всего, это связано с тем, что появляется некий новый, дополнительный пространственный масштаб, связанный с появлением областей локального упорядочения атомов углерода.

На следующем этапе исследований мы провели детальный анализ углов наклона зависимостей $I(Q)$ для образцов PG6 и PG6+C в области больших значений переданного импульса Q , где следовало бы ожидать выполнения закона Порода (рис. 4); согласно этому закону, $I(Q) \sim Q^{-4}$. Оказалось, что действительно в диапазоне значений Q от 0,03 до 0,10 $\text{\AA}^{-1}$ этот закон хорошо выполняется для обоих образцов, что свидетельствует о рассеянии на гладкой поверхности каналов (пор). При $Q \approx 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ (это соответствует пространственному масштабу около 6 нм, т. е. среднему диаметру каналов по данным ртутной порометрии, приведенным ранее) наблюдается кроссовер в поведении зависимостей $I(Q)$. Для пустого стекла PG6 в интервале $0,100 < Q < 0,178 \text{ \AA}^{-1}$ достаточно надежно выделяется участок, на котором $I(Q) \sim Q^{-3,1}$ (пунктирная прямая на рис. 4,а), что соответствует рассеянию на поверхности с развитой фрактальной структурой. Это либо рассеяние на особенностях внутренней структуры частиц вторичного кремнезема (см. рис. 1), либо на особенностях пространственной организации всей химически нестойкой фазы в целом. Заполнение пористого стекла PG6 углеродом приводит к резкому увеличению параметра α до 3,6 (см. рис. 4,б), т. е. убирается часть пространственной разветвленности в общей поверхности ХНФ, и значение этого параметра приближается к 4, к характерному для закона Порода ($\alpha \approx 4$). Если это так, то в результате должно наблюдаться уменьшение среднего диаметра пор. Мы проверили такую возможность с помощью метода адсорбционной порометрии азота и получили результаты, представленные в таблице.

Приведенные данные наглядно свидетельствуют, что заполнение стекла PG6 углеродом приводит к значительной модификации пространственной организации порового пространства полученной новой матрицы, т. е. углерод не только покрывает поверхность

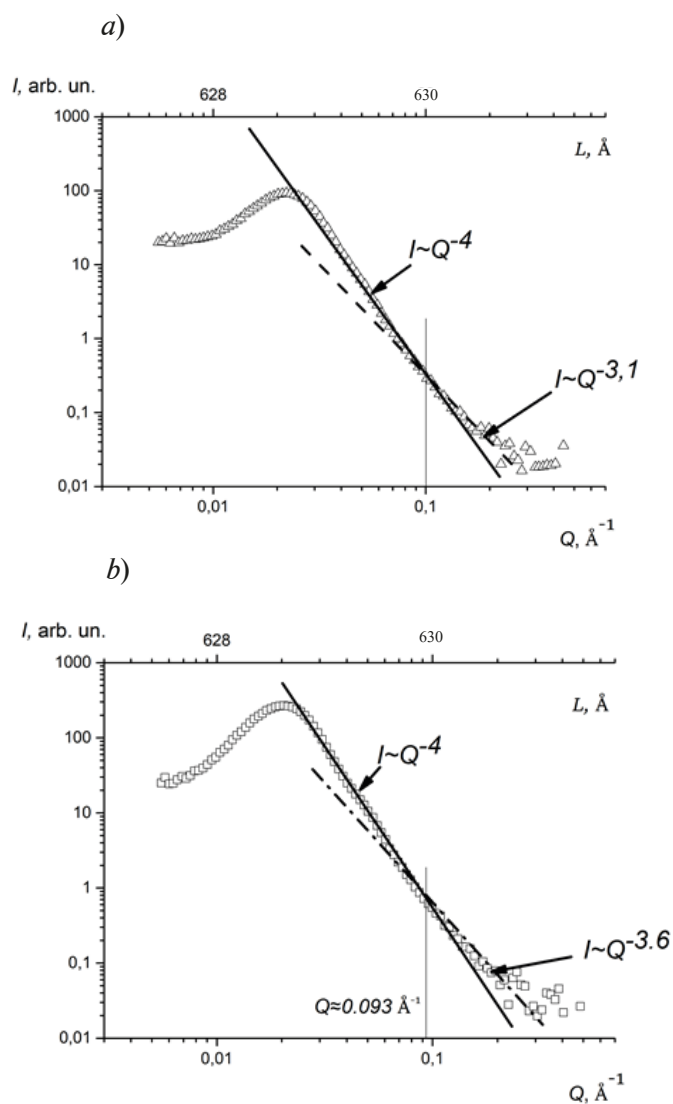


Рис. 4. Детальный анализ зависимостей для образцов PG6 (a) и PG6+C (b), приведенных на рис. 3, в области выполнения закона Порода $I(Q) \sim Q^{-4}$ (представлен прямыми сплошными линиями).

Верхние шкалы соответствуют пространственному масштабу L (Å) в прямом пространстве

Таблица

Данные адсорбционной порометрии азота для исследованных образцов стекол

Образец стекла	Средний диаметр пор, нм	
	при адсорбции	при десорбции
PG6	12,70	7,03
PG6+C	8,31	4,73

Обозначения. PG6 и PG6+C — это незаполненное натриево-боросиликатное пористое стекло (Porous Glass) со средним диаметром пор 6 нм и то же стекло, заполненное углеродом С.

каналов, в которых формируется ХНФ (см. рис. 1), но и самих частиц ХНФ; при этом частично уменьшается и сам средний диаметр каналов между указанными частицами.

Заключение

Из анализа рентгеновских дифракционных спектров и спектров SANS установлено, что при введении углерода С в поровое пространство исходного пористого натриево-боросиликатного стекла со средним диаметром пор 6 нм (PG6) происходит модификация внутренней структуры порового пространства. Показано, что введенный в поры (каналы) исходной матрицы углерод находится в аморфном состоянии и образует в этом пространстве слои как на поверхности каналов, в которых формируется химически нестойкая фаза (ХНФ), так и на самих частицах ХНФ. Об образовании развитых интерфейсов с участием углерода свидетельствует резкий рост интенсивности рассеяния $I(Q)$ на образце PG6+С, по сравнению с PG6, несмотря на малую массовую долю введенного в поры углерода. В области больших переданных импульсов Q интенсивность малоуглового рассеяния хорошо соответствует закону Порода, т. е. рассеянию на каналах с гладкой поверхностью.

Таким образом, в результате работы получены нанопористые матрицы с интерфейсом, модифицированным углеродом.

На основе этих матриц мы планируем создать новые наноккомпозитные материалы (НКМ), в поры которых предполагаем на первом этапе ввести сегнетоэлектрические материалы, свойства которых ранее исследовались только для обычных нанопористых ЩБС, и получить информацию о влиянии модифицированного интерфейса на макроскопические физические свойства НКМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мазурин О. В., Роскова Г. П., Аверьянов В. И., Антропова Т. В. Двухфазные стекла. Структура, свойства, применение. Под ред. Б. Г. Варшал. Ленинград: Наука, 1991. 276 с.
2. Lowell S., Shields J., Thomas M. A., Thommes M. Characterization of porous solids and powders: surface area, porosity, and density (Particle Technology Series. Vol. 16). Amsterdam, Berlin: Springer Netherlands, 2004. 350 p.
3. Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // Journal of the American Chemical Society. 1951. Vol. 73. No. 1. Pp. 373–380.
4. Ostanevich Yu. M. Time-of-flight small angle scattering spectrometers on pulsed neutron sources // Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia. 1988. Vol. 15. No. 1. Pp. 91–103.
5. Kuklin A. I., Islamov A. Kh., Gordeliy V. I. Two-detector system for small-angle neutron scattering instrument // Neutron News. 2005. Vol. 16. No. 3. Pp. 16–18.
6. Kuklin A. I., Soloviov D. V., Rogachev A. V., et al., New opportunities by modernized small-angle neutron scattering two-detector system instrument (YuMO) // Journal of Physics: Conference Series. 2011. Vol. 291. No. 1. P. 012013.
7. Соловьев А. Г., Соловьева Т. М., Стадник А. В., Исламов А. Х., Куклин А. И. SAS-программа для первичной обработки спектров малоуглового рассеяния. Версия 2.4. Описание и руководство пользователя // Сообщения Объединенного института ядерных исследований. Дубна. 2003. 086 (P10-2003-86) (2.337.706).
8. Soloviev A. G., Solovieva T. M., Ivankov O. I., Soloviov D. V., Rogachev A. V., Kuklin A. I. SAS program for two-detector system: seamless curve from both detectors // Journal of Physics: Conference Series. 2017. Vol. 848. P. 012020.
9. Ramsay J. D. F. Surface and pore structure characterization by neutron scattering techniques // Advances in Colloid and Interface Science. 1998. Vol. 76–77. 1 July. Pp. 13–37.
10. Teixeira J. Small-angle scattering by fractal systems // Journal of Applied Crystallography. 1988. Vol. 21. Part 6. December. Pp. 781–785.
11. Bale H. D., Schmidt P. W. Small-angle X-ray-scattering investigation of submicroscopic porosity with fractal properties // Physical Review Letters. 1984. Vol. 53. No. 6. Pp. 596–599.
12. Neutron diffraction commission. Coherent neutron scattering amplitudes // Acta Crystallographica. Section A. 1969. Vol. 25. Part 2. 1 March. Pp. 391–392.



13. Höhr A., Neumann H.-B., Schmidt P. W., Pfeifer P., Avnir D. Fractal surface and cluster structure of controlled-pore glasses and Vycor porous glass as revealed by small-angle X-ray and neutron scattering // *Physical Review B*. 1988. Vol. 38. No. 2. Pp. 1462–1467.

14. Levitz P., Ehret G., Sinha S. K., Drake G. M. Porous Vycor glass: The microstructure as probed by electron microscopy, direct energy transfer, small-angle scattering, and molecular adsorption // *The Journal of Chemical Physics*. 1991. Vol. 95. No. 8. Pp. 6151–6161.

REFERENCES

1. Mazurin O. V., Roskova G. P., Averyanov V. I., Antropova T. V., *Dvukhfaznyye stekla. Struktura, svoystva, primeneniye* [Two-phase glasses: structure, properties and applications], Ed. by B. G. Varshal, Nauka, Leningrad, 1991 (in Russian).

2. Lowell S., Shields J., Thomas M. A., Thommes M., *Characterization of porous solids and powders: surface area, porosity, and density* (Particle Technology Series, Vol. 16). Springer Netherlands, Amsterdam, Berlin, 2004.

3. Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. P., The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1) (1951) 373–380.

4. Ostanevich Yu. M., Time-of-flight small angle scattering spectrometers on pulsed neutron sources, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 15 (1) (1988) 91–103.

5. Kuklin A. I., Islamov A. Kh., Gordeliy V. I., Two-detector system for small-angle neutron scattering instrument, *Neutron News*. 16 (3) (2005) 16–18.

6. Kuklin A. I., Soloviev D. V., Rogachev A. V., et al., New opportunities by modernized small-angle neutron scattering two-detector system instrument (YuMO), *J. Phys. Conf. Ser.* 291 (1) (2011) 012013.

7. Soloviev A. G., Solovieva T. M., Stadnik A. V., et al., SAS, The package for small-angle neutron scattering data treatment, Version 2.4, Long Write-Up and User's Guide, JINR Communication, Dubna, 2003, 086 (P10-2003-86) (2.337.706).

8. Soloviev A. G., Solovieva T. M., Ivankov O. I., et al., SAS program for two-detector system: seamless curve from both detectors, *J. Phys. Conf. Ser.* 848 (2017) 012020.

9. Ramsay J. D. F. Surface and pore structure characterization by neutron scattering techniques, *Adv. Colloid Interface Sci.* 76–77 (1 July) (1998) 13–37.

10. Teixeira J., Small-angle scattering by fractal systems, *J. Appl. Crystallogr.* 21 (6) (1988) 781–785.

11. Bale H. D., Schmidt P. W., Small-angle X-ray-scattering investigation of submicroscopic porosity with fractal properties, *Phys. Rev. Lett.* 53 (6) (1984) 596–599.

12. Neutron diffraction commission, Coherent neutron scattering amplitudes, *Acta Crystallogr. Section A*. 25 (2) 391–392.

13. Höhr A., Neumann H.-B., Schmidt P. W., et al., Fractal surface and cluster structure of controlled-pore glasses and Vycor porous glass as revealed by small-angle X-ray and neutron scattering, *Phys. Rev. B*. 38 (2) (1988) 1462–1467.

14. Levitz P., Ehret G., Sinha S. K., Drake G. M., Porous Vycor glass: The microstructure as probed by electron microscopy, direct energy transfer, small-angle scattering, and molecular adsorption, *J. Chem. Phys.* 95 (8) (1991) 6151–6161.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

УДОВЕНКО Станислав Александрович — младший научный сотрудник Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

udovenko_sa@spbstu.ru

ORCID: 0000-0002-0364-0797

НАБЕРЕЖНОВ Александр Алексеевич — доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Физико-технического института имени А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия.

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

ORCID: 0000-0003-1929-032X

БОРИСОВ Сергей Аркадиевич — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Физико-технического института имени А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия.

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

sergey.borisov@mail.ioffe.ru

ORCID: 0000-0002-7486-0391

СЫСОЕВА Анна Августовна — научный сотрудник Физико-технического института имени А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия.

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

annasysoeva07@mail.ru

ORCID: 0000-0002-8876-9185

ТОМКОВИЧ Мария Вацлавовна — научный сотрудник Физико-технического института имени А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия.

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

marya.tom83@gmail.com

ORCID: 0000-0002-1537-4107

ИСЛАМОВ Ахмед Хусаинович — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Объединенного института ядерных исследований, г. Дубна Московской области, Россия.

141980, Россия, Московская область, г. Дубна, ул. Жолио Кюри, 6

islamov@nf.jinr.ru

ORCID: 0000-0003-3837-0093

КУКЛИН Александр Иванович — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Объединенного института ядерных исследований, г. Дубна Московской области, Россия.

141980, Россия, Московская область, г. Дубна, ул. Жолио Кюри, 6

alexander.iv.kuklin@gmail.com

ORCID: 0000-0002-4530-2980

THE AUTHORS

UDOVENKO Stanislav A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

udovenko_sa@spbstu.ru

ORCID: 0000-0002-0364-0797

NABEREZHNOV Aleksandr A.

Ioffe Institute of RAS

26 Polytekhnikeskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia

alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

ORCID: 0000-0003-1929-032X

**BORISOV Sergey A.***Ioffe Institute of RAS*

26 Politekhnikeskaya, St Petersburg 194021, Russia

sergey.borisov@mail.ioffe.ru

ORCID: 0000-0002-7486-0391

SYSOEVA Anna A.*Ioffe Institute of RAS*

26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia

annasysoeva07@mail.ru

ORCID: 0000-0002-8876-9185

TOMKOVICH Maria V.*Ioffe Institute of RAS*

26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia

marya.tom83@gmail.com

ORCID: 0000-0002-1537-4107

ISLAMOV Akhmed Kh.*Joint Institute for Nuclear Research*

6, Joliot Curie St., Dubna, Moscow Region, 141980, Russia

islamov@nf.jinr.ru

ORCID: 0000-0003-3837-0093

KUKLIN Alexander I.*Joint Institute for Nuclear Research*

6, Joliot Curie St., Dubna, Moscow Region, 141980, Russia

alexander.iv.kuklin@gmail.com

ORCID: 0000-0002-4530-2980

*Статья поступила в редакцию 08.10.2021. Одобрена после рецензирования 08.10.2021.
Принята 18.10.2021.*

Received 08.10.2021. Approved after reviewing 08.10.2021. Accepted 18.10.2021.

Original article

UDC 53.08, 538.9, 539.23

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14409>

POLARIZING PROPERTIES OF PERFLUOROSULFONIC MEMBRANES MODIFIED WITH TERBIUM

R. A. Castro, N. A. Lapatin ✉, **E. A. Karulina, T. V. Reztsov**

Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg

✉ NICOLJAPAT@mail.ru

Abstract. In order to determine the features of polarization and structural properties of perfluorosulfone membranes after their modification with Tb, MF-4SK membranes have been prepared and studied. The sorption properties of membranes were investigated by recording their optical absorption and transmission spectra in the visible and UV ranges in dynamics, as well as infrared reflection spectra. The temperature-frequency dependences of the main dielectric parameters of the objects under study, their spectra of complex conductivity were recorded and analyzed. As a result, it was found that the specific conductivity of terbium-modified perfluorosulfone membranes obeyed a power law. The presence of critical temperature of the system's transition from semiconductor conductivity to metallic one was revealed. A scheme for the ion-exchange mechanism of the sorption fixation of terbium ions in the membrane was put forward.

Keywords: composite material, perfluorosulfonic membrane, modification, sorption, polarization and structural properties

Funding: The research was supported by the Ministry of Education of Russian Federation as a part of a state task (project No. FSZN-2020-0026).

For citation: Castro R. A., Lapatin N. A., Karulina E. A., Reztsov T. V., Polarizing properties of perfluorosulfonic membranes modified with terbium, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 14 (4) (2021) 126–134. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14409>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Научная статья

УДК 53.08, 538.9

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14409>

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЕРФТОРСУЛЬФОНОВЫХ МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕРБИЕМ

Р. А. Кастро, Н. А. Лапатин ✉, **Е. А. Карулина, Т. В. Резцов**

Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена,
Санкт-Петербург, Россия

✉ NICOLJAPAT@mail.ru

Аннотация. Для определения особенностей поляризационных и структурных свойств пленок перфторсульфоновых мембран при их модифицировании Tb, были



подготовлены и исследованы мембраны MF-4SK. Сорбционные свойства мембран изучались путем динамической регистрации их спектров оптического поглощения и пропускания в видимой и ультрафиолетовой областях, а также инфракрасных спектров отражения. Регистрировались и анализировались температурно-частотные зависимости основных диэлектрических параметров указанных объектов, спектры комплексной проводимости. В итоге установлено, что удельная проводимость модифицированных перфторсульфоновых мембран подчиняется степенному закону. Выявлено наличие критической температуры перехода системы от полупроводниковой проводимости к металлической, и предложена схема ионно-обменного механизма сорбционного закрепления ионов тербия в мембране.

Ключевые слова: композитный материал, перфторсульфоновая мембрана, модификация, сорбция, структурные и поляризационные свойства

Финансирование: Работа выполнена в рамках государственного задания при финансовой поддержке Министерства просвещения Российской Федерации (проект № FSZN-2020-0026).

Для цитирования: Кастро Р. А., Лапатин Н. А., Карулина Е. А., Резцов Т. В. Поляризационные свойства перфторсульфоновых мембран, модифицированных тербием // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2021. Т. 14. № 4. С. 126–134. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14409>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Introduction

Composite materials based on ion-exchange perfluorosulfonic membranes (PFSM) are increasingly being used in various fields of science as a part of sensor devices, electrolyzers, and current sources. They are also used for energy generation and storage, catalysis, PD sensors (their signal is the Donnan Potential).

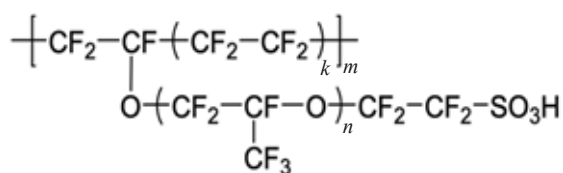
Such membranes have certain positive characteristics: a highly developed porous structure, a large surface area of about 130 m²/g, optical transparency in a wide spectral range and high sorption capacity. This combination of features determines the prospects for directed modification of membranes by substances of both inorganic and organic nature in order to obtain materials with ion-conducting, luminescent, sorption, sensory and catalytic properties. Nanoparticles, complex compounds of transition and rare earth elements, organic dyes, various dopants of inorganic nature, for example, silicon dioxide, zirconium dioxide, heteropoly acids, were all used as compounds introduced into the membrane matrix [1 – 4].

Depending on the method of membrane modification, the nature and concentration of the injected particles, their size and intrinsic characteristics, it is possible to obtain materials with different properties. Nevertheless, there is a limited number of research devoted to the study of sorption and luminescent, electrophysical properties of substances enclosed in the pore space of membranes as a result of sorption or their synthesis. The specificity of the substances' state in nanostructured pore space and the sorption, luminescence-spectral, dielectric properties determined by this distinctive nature of the state have not yet been revealed. At the same time, due to a wide selection of potentially suitable precursors, we are provided with opportunities for the obtainment of new optical and sorption film materials.

The aim of this work is to analyze the polarization and structural properties of perfluorosulfone membrane modified with terbium (III) chloride.

Research methods and materials

The objects of current studies were MF-4SK membranes (“PlastPolimer” LLC, St. Petersburg, Russia) being thin plates with a thickness of 220.0 ± 0.5 μm and an area of 1 – 2 cm. MF-4SK is the Russian equivalent of Nafion.



Chemical structure of the membrane of Nafion type

Previously, MF-4SK membranes were cleaned by boiling for 2 – 3 hours in concentrated nitric acid (65 % by mass) followed by washing with distilled water until there was no qualitative visual reaction to the residual nitrate ion. After that, the membranes were kept in a drying cabinet at a temperature of 90 °C until a constant mass was obtained. At a temperature of 90 °C, water was removed from the pore space but the porous structure was preserved.

The absorption spectra of the spent solutions and modified PFSM in the visible and UV ranges were taken in the transmission mode on the automatic spectrometer Shimadzu “UV-2550”.

The transmission spectra of the samples were obtained using a Fourier spectrometer “FSM 1202” with the prefix of multiple disturbed total internal reflection in the middle of IR range of 400 – 5000 cm⁻¹.

Measurements of dielectric spectra, such as temperature – frequency dependences of dielectric parameters, were carried out using a spectrometer “Concept-81” (Novocontrol Technologies GmbH & Co) over the frequency range $f = 1 - 10^7$ Hz and the temperature range $T = 293 - 403$ K (accuracy 0.5 K). The measuring voltage applied to the sample was 1.0 V.

The values of the imaginary and real parts of the impedance of the cell with the measured sample were collected as experimental data [9,10]:

$$Z^*(\omega) = R + \frac{1}{i\omega C} = Z' + iZ'' = \frac{U_0}{I^*(\omega)}, \quad (1)$$

where Z^* is the complex impedance; ω is the angle frequency; R is the resistance; C is the cell capacity; Z' , Z'' are real and imaginary parts of complex impedance; U_0 is the voltage amplitude; I^* is the complex current.

The complex conductivity spectra were calculated from the impedance spectra using the following formula:

$$\sigma^* = \sigma' - i\sigma'' = \frac{-i}{\omega Z^*(\omega)} \frac{S}{d}, \quad (2)$$

where σ^* is the complex conductivity; σ' , σ'' are real and imaginary parts of complex conductivity; S is the electrode area; d is the sample thickness.

Experimental results and discussion

To change the electrophysical properties of the membranes, ion-exchange modification of the initial samples with trivalent terbium salt was made by holding the samples for 1 h in the aqueous solution of 0.01 mole/L TbCl₃. The equilibrium state achievement time and the content of terbium cations in the membrane were determined by a decrease in the optical density of the water-salt solution at the maximum of the absorption band of terbium ions ($\lambda = 219$ nm).

The sorption was controlled by the spectrophotometric method based on the decrease in optical density D . Fig. 1,*a,b* shows the dynamics of the substance concentration decrease in solution (a decrease in the optical density D) and an increase in the amount-of-substance Q in the membrane over time.

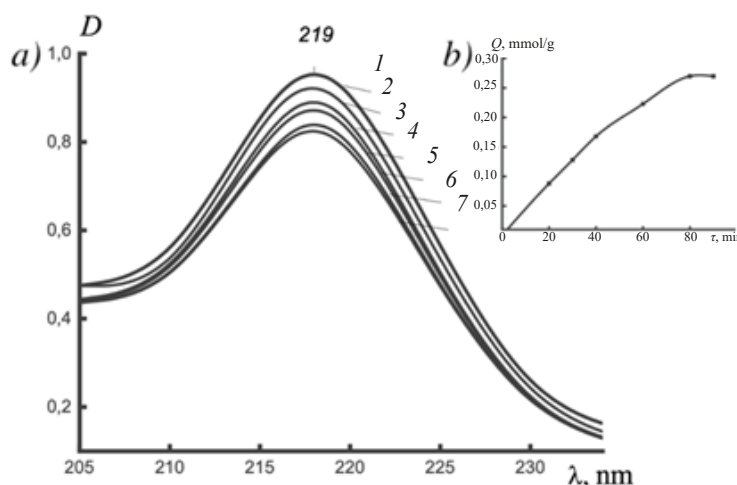


Fig. 1. Absorption spectra of TbCl_3 aqueous solution (30 ml ($1 \cdot 10^{-2}$ mol/L)) during membrane (0.06 g by weight) sorption (a) and a quantitative increase in the substance Q in the membrane over time (b).

The points of time, min: 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 (5), 60 (6), 70 (7) from the moment of membrane contact with salt solution

The sorption limit value ($Q = 0.27 \pm 0.05$ mmol/g) is steadily reproduced and corresponds to an almost ideal molar ratio $Q/[-\text{SO}_3\text{H}] \approx 1/3$.

The frequency dependence of the specific conductivity at different temperatures for samples modified with terbium is shown in Fig. 2, a. This is typical for many disordered systems [5, 6]. As follows from the figure, the variance σ' , in the studied frequency domain, obeys the power law:

$$\sigma'(\omega) \sim \omega^s, \quad (3)$$

where ω is the angle frequency, s is the exponent which decreases at low temperatures as the temperature increases (Fig. 2, b).

The relative error in determining the value of parameter s did not exceed 5 % for all temperatures.

The detected frequency dependence of conductivity, according to Eq. (3), and the decrease in the value of parameter s with an increase in temperature are probably due to the existence of a hopping conduction mechanism. According to the correlated barrier hopping model (CBH model) [7], electrons jump between energy states, overcoming a potential barrier. At the same time, to calculate the value of the specific conductivity at a certain temperature, the following equation can be applied [8]:

$$\sigma'(\omega) = \frac{\pi^3 N^2 \epsilon \epsilon_0 \omega R_\omega^6}{24}, \quad (4)$$

where N is the density of states between which charge carriers jump, ϵ is the dielectric permittivity, ϵ_0 is the dielectric constant, σ' , S/cm, is the real part of complex conductivity, R_ω is the hopping length.

According to the CBH model, the charge transfer mechanism can be described as follows: in the presence of an external electric field, charge carriers (electrons) make jumps while overcoming a potential barrier of height (W) between two localized states (equilibrium centers). The height of the potential barrier is contingent on the Coulomb interaction between neighboring defective states. Charged defects in the structure of the material, as well as other formations (impurities, etc.), can act as such states. In the former and the latter cases, the mentioned states form a dipole (quasi-dipole).

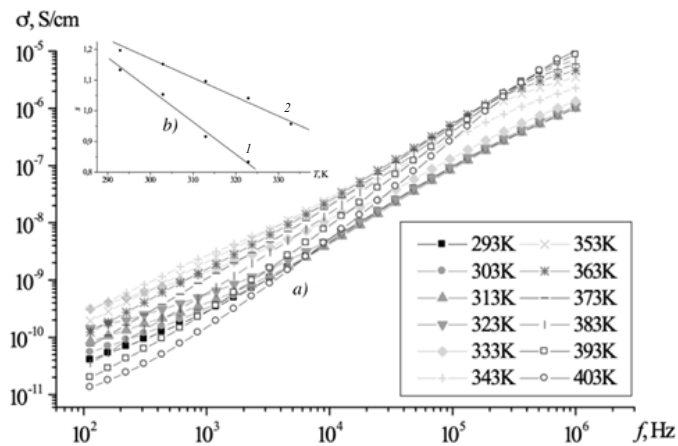


Fig. 2. Plots of the specific conductivity of MF-4SK+Tb samples vs. frequency at different temperatures (a) and of the exponent s vs. temperature for samples MF-4SK (1) and MF-4SK +Tb (2) (b)

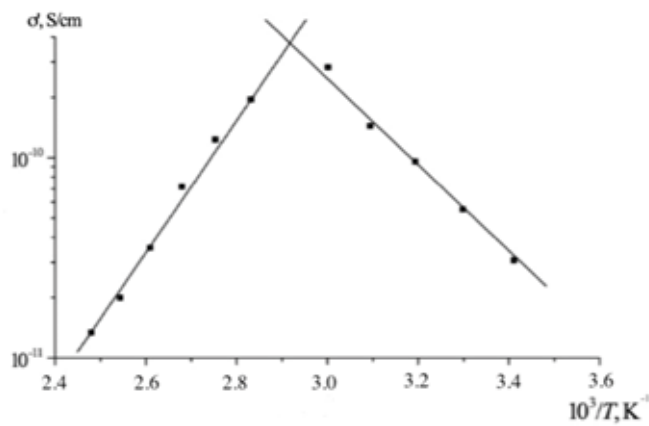


Fig. 3. Temperature dependence of the electrical conductivity of MF-4SK +Tb samples at $f = 1$ Hz

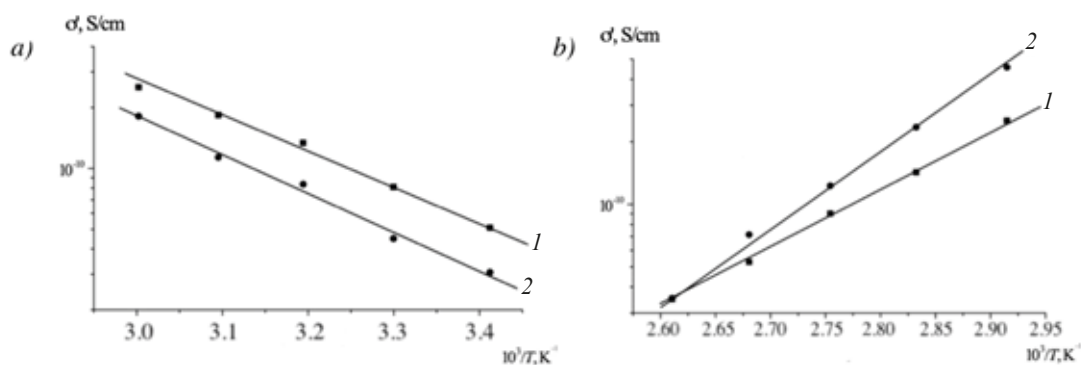


Fig. 4. Temperature dependences of the electricity (a) and specific (b) conductivities of the MF-4SK (1) and MF-4SK +Tb (2) samples on the semiconductor conduction band (a) and on the metal conductivity site (b).

The frequency of the measuring field is 1 Hz



The temperature dependence of the electrical conductivity σ' (Fig. 3 reveals the existence of two temperature regions with the presence of a certain critical temperature at which both systems switch from semiconductor to metallic conductivity.

It is notable that the conductivity of MF-4SK samples decreases when they are modified with terbium in the field of semiconductor conductivity (Fig. 4,a). At higher temperatures, the opposite effect is observed; that is, the conductivity of modified films becomes more significant than that of the original MF-4SK films (Fig. 4,b).

The spectra of frustrated total internal reflection were obtained for the structural identification of the initial membranes and their changes during the modification with terbium. In Fig. 4,b, the following absorption bands of characteristic vibrations can be distinguished in the spectrum:

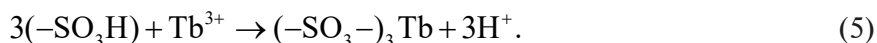
at 1140 cm^{-1} , valence vibrations $-\text{CF}_2$ -groups of the main perfluorinated polymer chain, as well as those at 2850 and 2920 cm^{-1} take place. They correspond to asymmetric and symmetric vibrations of the $-\text{CH}$ and $-\text{CH}_2$ groups;

at 1100 cm^{-1} , the band corresponds to symmetric vibrations of the $S = 0$ bonds of the dissociated sulfogroup $-\text{SO}_3^-$;

in addition, there is a peak of 1740 cm^{-1} related to deformation vibrations of water molecules (corresponds to the literature data).

As a result of the modification, the water content in the membranes decreased, which was confirmed by the absorption bands' weakening at the peak of 1740 cm^{-1} .

Based on the obtained data, it can be assumed that the decrease in the conductivity of the Nafion samples during their modification with terbium in the field of semiconductor conductivity can be explained by adsorption of water in the volume of the polymer matrix and a decrease in the number of protons due to their substitution with terbium ions according to the following scheme:



Until modification, the pores of membranes containing hydrophilic functional polar sulfogroups are easily filled with water. At the same time, the hydrophilicity of the membranes is so strong that even after drying at a temperature of $100 - 105^\circ\text{C}$, limiting temperature of preservation of the porous structure, each proton of the membrane binds two water molecules forming a hydrogen ion of the composition H_5O_2^+ [$\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^{2+}$], which, as it is known, exists in hydrates of strong acids [12].

An estimate of the value of the conditional area per one sulfogroup was made, amounting to $25\text{ \AA}^2$. Quantitative determination of the number of sulfonate groups in the membrane was obtained based on the results of acid-base titration with alkali using methyl orange as an indicator. The result was $0.84 \pm 0.05\text{ mol/g}$ of a membrane.

The topography of the distribution and the high activity of the membrane sorption centers determine the maximum filling of the membrane surface. At higher temperatures, the conductivity of the modified films becomes more significant than that of the original MF-4SK films. It can be explained by an increase in dissociation of protonated sulfogroups. In addition, as the membranes are heated above 110°C , the number of water molecules per sulfogroup decreases (from 21 to 11) [12]. All this leads to an increase in the concentration of hydrogen ions and an elevation in mobility as it heats up, and consequently, an increase in the conductivity of the membranes.

Summary

During the experiment, the temperature dependencies of the specific conductivity σ' was revealed. These dependencies correspond to the power law.

It varies in two temperature regions with the presence of a certain critical temperature at which both systems switch from semiconductor conductivity to metallic one.

A decrease in the conductivity of the samples was found when they were modified with terbium (III) chloride in the field of semiconductor conductivity. This is due to the adsorption of water in the volume of the polymer matrix and a decrease in the number of protons due to their replacement by terbium ions. At higher temperatures, the opposite effect was observed, namely, the conductivity of the modified films became more significant than that of the original

MF-4SK films, which indicated an increase in the dissociation of protonated sulfogroups.

For a quantitative assessment of sorption, the spectrophotometric control allowed to propose a scheme of the ion-exchange mechanism of sorption fixation of terbium ions in the membrane in a quantitative ratio of 1: 3 (see Eq. 5).

REFERENCES

1. Pak V. N., Kurova A. A., Shilov S. M., Benzene adsorption and protonation in perfluorosulfonic membrane, Russian Journal of General Chemistry. 82 (9) (2012) 1487–1489.
2. Kurova A. A., Borisov A. N., Shilov S. M., Pak V. N., Fluorescence of anthracene in a perfluorosulfone membrane, Optics and Spectroscopy. 109 (5) (2010) 738–741.
3. Pak V. N., Lapatin N. A., Borisov A. N., State features and fluorescence of N,N'-bis(5-bromosalicylidene)-1,3-propylenediamine in a perfluorosulfonic membrane, Russian Journal of General Chemistry. 88 (7) (2018) 1484–1487.
4. Lapatin N. A., Puzyk M. V., Pak V. N., Synthesis and spectral-luminescent properties of zinc sulfide nanoparticles in a perfluorosulfonic membrane, Russian Journal of General Chemistry. 88 (6) (2018) 1210–1212.
5. Mott N. F., Davis E. A., Electronic processes in non-crystalline solids, Clarendon, Oxford, 1979.
6. Solodukha A. M., Features of hopping electrical conductivity in thin tungsten oxide films, Vestnik VSU, Ser. Physics, Mathematics. (2) (2005) 70–76 (in Russian).
7. Elliott, S. R., A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors, Adv. Phys. 36 (2) (1987) 135–217.
8. Kastro R. A., Khanin S. D., Anisimova N. I., Grabko G. I., Hopping mechanism of charge transfer in the thin layers of a $\text{Ge}_{28.5}\text{Rb}_{15}\text{S}_{56.5}$ vitreous system, Glass Physics and Chemistry. 44 (5) (2018) 398–401.
9. Kastro R. A., Khanin S. D., Smirnov A. P., Kononov A. A., Charge transfer in gap structures based on chalcogenide system $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Bi}_x$, Semiconductors. 53 (12) (2019) 1646–1650.
10. Broadband dielectric spectroscopy, Kremer F., Schönhals A. (Eds.), Springer, Berlin, Heidelberg, 2003.
11. Hickner M. A., Ghassemi H., Kim Y. S., et al., Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs), Chem. Revs. 104 (10) (2004) 4587–4612.
12. Ivanchev S. S., Likhomanov V. S., Primachenko O. M., et al., Scientific principles of a new process for manufacturing perfluorinated polymer electrolytes for fuel cells, Petroleum Chemistry. 52 (7) (2012) 453 – 461.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пак В. Н., Курова А. А., Шилов С. М. Адсорбция и протонирование бензола в перфторсульфоновой мембране // Журнал общей химии. 2012. Т. 82. № 9. С. 1487–1489.
2. Курова А. А., Борисов А. Н., Шилов С. М., Пак В. Н. Флуоресценция антрацена в перфторсульфоновой мембране // Оптика и спектроскопия. 2010. Т. 109. № 5. С. 799–802.
3. Пак В. Н., Лапатин Н. А., Борисов А. Н. Особенности состояния и флуоресценция N,N'-бис(5-бромсалицилиден)-1,3-пропилендиамин в перфторсульфоновой мембране // Журнал общей химии. 2018. Т. 88. № 7. С. 1194–1197.
4. Лапатин Н. А., Пузык М. В., Пак В. Н. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства наночастиц сульфида цинка в перфторсульфоновой мембране // Журнал общей химии. 2018. Т. 88. № 6. С. 1033–1036.
5. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. Пер. с англ. М.: Мир, 1974. 472 с.
6. Солодуха А. М. Особенности прыжковой электропроводности в тонких слоях триоксида вольфрама // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Физика. Математика. 2005. № 2. С. 70–76.
7. Elliott S. R. A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors // Advances in Physics. 1987. Vol. 36. No. 2. Pp. 135–217.
8. Кастро Р. А., Ханин С. Д., Анисимова Н. И., Грабко Г. И. Прыжковый механизм переноса заряда в тонких слоях стеклообразной системы $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$ // Физика и химия стекла.

2019. Т. 45. № 2. С. 130–136.

9. Кастро Р. А., Ханин С. Д., Смирнов А. П., Кононов А. А. Перенос заряда в планарных структурах на основе халькогенидной системы $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Bi}_x$ // Физика и техника полупроводников. 2019. Т. 53. № 12. С. 1664 – 1668.

10. Broadband dielectric spectroscopy. Kremer F., Schönhals A. (Eds.). Berlin, Heidelberg: Springer, 2003. 729 p.

11. Hickner M. A., Ghassemi H., Kim Y. S., Einsla B. R., McGrath J. E. Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs) // Chemical Reviews. 2004. Vol. 104. No. 10. Pp. 4587–4612.

12. Иванчев С. С., Лихоманов В. С., Примаченко О. Н., Хайкин С. Я., Барабанов В. Г., Корнилов В. В., Одинокоев А. С., Кульвелис Ю. В., Лебедев В. Т., Трунов В. А. Научные основы новой технологии получения перфторированного полимерного электролита для топливных элементов // Мембраны и мембранные технологии. 2012. Т. 2. № 1. С. 3–12.

THE AUTHORS

CASTRO Arata Rene Alejandro

Herzen State Pedagogical University of Russia

48 Moyka Emb., St. Petersburg, 191186, Russia

recastro@mail.ru

ORCID: 0000-0002-1902-5801

LAPATIN Nikolay A.

Herzen State Pedagogical University of Russia

48 Moyka Emb., St. Petersburg, 191186, Russia

NICOLJAPAT@mail.ru

ORCID: 0000-0002-6306-2968

KARULINA Elena A.

Herzen State Pedagogical University of Russia

48 Moyka Emb., St. Petersburg, 191186, Russia

karulina@mail.ru

ORCID: 0000-0001-9604-4769

REZTSOV Tikhon V.

Herzen State Pedagogical University of Russia

48 Moyka Emb., St. Petersburg, 191186, Russia

sunnyundeadjuvati@icloud.com

ORCID: 0000-0003-2025-0579

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

КАСТРО Арата Рене Алехандро — доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник отдела физики конденсированного состояния научно-исследовательского института физики Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия.

191186, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48

recastro@mail.ru

ORCID: 0000-0002-1902-5801

ЛАПАТИН Николай Анатольевич — кандидат химических наук, научный сотрудник отдела физики конденсированного состояния научно-исследовательского института физики Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия.

191186, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48

NICOLJAPAT@mail.ru
ORCID: 0000-0002-6306-2968

КАРУЛИНА Елена Анатольевна — кандидат физико-математических наук, доцент института физики Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия.

191186, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48
karulina@mail.ru
ORCID: 0000-0001-9604-4769

РЕЗЦОВ Тихон Вадимович — студент Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия.

191186, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48
sunnyundeajuvati@icloud.com
ORCID: 0000-0003-2025-0579

Received 02.12.2021. Approved after reviewing 07.12.2021. Accepted 07.12.2021.

Статья поступила в редакцию 02.12.2021. Одобрена после рецензирования 07.12.2021. Принята 07.12.2021.

Физика молекул

Научная статья

УДК 53.093, 53.096, 57.031, 57.033, 57.038

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14410>

КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ РЕЛАКСАЦИИ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛ ГЛИЦИНА, ТРИПТОФАНА И АЛЬБУМИНА В ИОНИЗОВАННОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ

М. А. Баранов ✉, О. Ю. Цыбин, Е. Н. Величко

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

Санкт-Петербург, Россия

✉ baranovma1993@gmail.com

Аннотация. Методом компьютерного молекулярного моделирования осуществлен сравнительный анализ динамики свободной энергии аминокислот аланина, триптофана и белка альбумина в водных растворах хлорида натрия различной концентрации (степени ионизации). Получены зависимости динамических сценариев поведения указанной энергии от концентрации ионизирующего реагента (диссоциирующей соли) в растворах. Такие сведения можно использовать при разработке гибридных микро- и наноэлектронных устройств с встроенными биомолекулярными объектами, например биохимических сенсоров, приборов с микропотоками жидкостей, технологии приготовления молекулярных пленок и т. п.

Ключевые слова: белки, пептиды, гибридная биомолекулярная электроника, компьютерное моделирование

Финансирование: работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта «Суперкомпьютерное моделирование и технология биомолекулярных пленочных структур» № 21-72-20029.

Для цитирования: Баранов М. А., Цыбин О. Ю., Величко Е. Н. Компьютерный анализ релаксации свободной энергии молекул глицина, триптофана и альбумина в ионизованном водном растворе // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2021. Т. 14. № 4. С. 135–146. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14410>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14410>

FREE ENERGY RELAXATION OF GLYCINE, TRIPTOFAN AND ALBUMIN MOLECULES IN THE IONIZED AQUEOUS SOLUTION: COMPUTER ANALYSIS

М. А. Baranov ✉, O. Yu. Tsybin, E. N. Velichko

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

✉ baranovma1993@gmail.com

Abstract: A comparative analysis of the free energy of alanine, tryptophan and albumin protein amino acids in the aqueous solutions of sodium chloride with different concentrations (ionization degree) has been carried out using the molecular computer modeling method. Some dependences of dynamic scenarios of the behavior of the mentioned energy on the concentration of ionizing reagent (the dissociating salt) in the solutions were obtained. Such information can be applied when designing the hybrid micro and nanoelectronic devices with built-in biomolecular objects, e. g. biochemical sensors, devices with microflow of liquids, for the molecular film preparation technology, etc.

Keywords: proteins, peptides, hybrid biomolecular electronics, computer modeling

Funding: the work was done with financial support of The Russian Science Foundation within the framework of a science project “Supercomputer simulation and biomolecular film structure technology” (subject code 21-72-20029).

For citation: Baranov M. A., Tsybin O. Yu., Velichko E. N., Free energy relaxation of glycine, tryptophan and albumin molecules in the ionized aqueous solution: Computer analysis, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 14 (3) (2021) 135–146. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14410>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Характеристики гибридных микро- и нанoeлектронных устройств с встроенными биомолекулярными объектами определяются, подобно живым системам, специфическими реализациями структуры, динамики и функции молекул и их ансамблей. Ключевое значение имеют, в частности, биомолекулярные конформация, энергия, дипольный момент и их эволюция для частиц, например белков и пептидов, связанных с твердыми телами и растворами. Сведения о диссипации энергии молекул в ионизованных растворах требуются для разработки электронных приборов с микропотоками жидкостей, биохимических сенсоров, технологии приготовления молекулярных пленок и т. п. Компьютерное моделирование и вычисление значений свободной энергии молекул используются для многих актуальных исследований, в частности, прогнозе вероятности установления определенной конформации и ее динамики [1 – 3]. При конформационных вариациях происходят коррелированные изменения дипольного момента и полной энергии молекулы или молекулярного кластера [4 – 6].

Амплитудно-временные зависимости значений свободной энергии биомолекул и биомолекулярных кластеров при их спонтанной релаксации в водном растворе требуются для параметризации состояний органических объектов, встроенных в гибридные электронные приборы [7]. Подобные данные были получены, например, для спонтанной колебательной субпикосекундной динамики дипольного момента некоторых полипептидов [6, 8, 9]. Однако не было найдено связи дипольных колебаний молекул с их полной свободной энергией, а такая связь имеет фундаментальное значение. Свободная энергия выступает наиболее важной термодинамической величиной, потому что ее изменение, связанное с молекулярным процессом, указывает на возможность (или ее отсутствие) спонтанного протекания процесса при заданных термодинамических граничных условиях. На практике значения свободной энергии позволяют сопоставлять результаты экспериментальных исследований с данными компьютерного моделирования [10 – 12]. Для получения наиболее полной информации о структуре и свойствах молекулярных ансамблей актуальным является изучение динамической релаксации свободной энергии биомолекул и их кластеров в водной среде [13, 14].

В данной работе выбор молекул и молекулярных кластеров пептидов глицина, триптофана и белка альбумина для исследований был основан на анализе подобных сведений, имеющих в литературе и подходящих для сравнительного анализа, а также на информации об известных перспективных практических применениях в гибридных электронных устройствах. Например, в статьях [15, 16] описываются исследования пептида глицина для различных приложений, в том числе биомедицинских. В работе



[17] представлены механизмы проводимости ионов в органических соединениях, в том числе альбумина. По мнению авторов указанной работы, альбумин представляет собой перспективный материал для разработки устройств биомолекулярной электроники. В работах [18, 19] показано, что допирование триптофаном заметно увеличивает электропроводимость молекулы аланина, что заставляет считать триптофан одним из перспективных материалов для биомолекулярной электроники.

В данной работе путем компьютерных численных расчетов получены и проанализированы амплитудно-временные зависимости значений свободной энергии молекул и молекулярных кластеров глицина, триптофана и альбумина в водных растворах с различной концентрацией ионизирующих диссоциирующих солей. Достигнутые при этом данные позволили развить соответствующие модельные представления.

Полученные результаты можно использовать при разработке гибридных микро- и наноэлектронных устройств с встроенными биомолекулярными объектами, например биохимических сенсоров, приборов с микропотоками жидкостей, технологии приготовления молекулярных пленок и т. п.

Модели компьютерного исследования

Для создания молекулярных моделей была использована программа Visual Molecular Dynamics (VMD). Это компьютерная программа, предназначенная для молекулярного моделирования и визуализации молекулярных систем. Ее также применяют для компьютерного исследования свободной энергии крупных конформационно-подвижных молекул.

Модель молекулы или кластера для каждого пептида и белка из экспериментального набора состояла из одной или четырех молекул, помещенных в периодическую ячейку в виде водного куба. Размер такого куба варьировался от 50 до 120 Å (в зависимости от размеров молекул белков и их количества). Во всех расчетных системах расстояние от крайней молекулы до границы куба составляло 15 Å. Для моделирования растворения молекул была использована модель воды TIP3W, соответствующая трем атомам молекулы воды в трех точках взаимодействия с молекулой. Подобные модели обеспечивают высокую вычислительную эффективность и применяются в многих приложениях молекулярной динамики. Однако использованная нами модель воды была реализована еще и в силовом поле CHARMM. Разница заключалась в применении параметров Леннарда – Джонса: в отличие от TIP3, версия модели CHARMM присваивает указанные параметры атомам водорода в дополнение к параметрам кислорода в молекуле воды [20, 21]. Такую модель воды используют авторы большинства подобных (известных нам) публикаций.

Расчет значения свободной энергии молекулы или кластера в водном растворе выполнялся по алгоритму Free Energy Perturbation (FEP) в программе Visual Molecular Dynamics (VMD). Алгоритм FEP основан на законах статистической механики, он применяется в вычислительной химии для определения свободной энергии по данным, полученным методом молекулярной динамики. Указанный алгоритм основан на определении разности энергий между двумя состояниями системы в каждый момент времени, что позволяет строить динамический сценарий развития процессов, протекающих в системе. Поскольку расчеты производились при условии постоянства давления, свободная энергия ассоциируется с энергией Гиббса.

Для моделирования процедуры создания солевых растворов, в программе была использована функция добавления ионов, задающая их определенную концентрацию n (в моль/л) в водном кубе. Изменение концентрации n ионов в водных растворах достигалось компьютерным введением ионов соли NaCl с минимальной дистанцией между ионами – 5 Å. Подобные методы представлены в экспериментах, описанных в наших публикациях [8, 12]. При добавлении ионов Na^+ и Cl^- концентрацию водных растворов хлористого натрия изменяли в пределах от $1,71 \cdot 10^{-4}$ до 1,71 моль/л, что соответствовало диапазону 0,001 – 10 % м.д. При этом максимальное количество ионов на одну молекулу в водном кубе составляло около 3200. Поскольку молекула белка альбумина гораздо крупнее молекул триптофана или глицина, на нее приходилось сравнительно большее количество ионов соли в водном кубе.

Молекулярное моделирование проводилось при условии наложения силового поля CHARMM27 с использованием пакета NAMD (Nanoscale Molecular Dynamics). Послед-

ний выполняет программу для молекулярной динамики, составленную с использованием модели параллельного программирования Charm++, обладающей высокой эффективностью распараллеливания и часто используемой для симуляции больших систем. Ставили периодические граничные условия, задавали значения радиуса отсечки (для несвязанных взаимодействий с функцией переключения), начиная с 9 Å и до 12 Å. Для моделирования момента установления равновесия в системе ставились условия минимизации энергии и стабилизации конформационного состояния молекул. В результате минимизации энергии получали стабильные конформационные состояния молекул, необходимые для дальнейшего исследования при их «помещении в раствор».

При минимизации энергии и вычислении релаксации молекулярных объектов использовали уравнение Ланжевена:

$$m_i \frac{d^2 x_i(t)}{dt^2} = F_i \{x_i(t)\} - \gamma_i \frac{dx_i(t)}{dt} m_i + R_i(t), \quad (1)$$

где x_i , м, — координата объекта; t , с, — время; γ_i — коэффициент трения; m_i , г, — масса частицы; $\gamma_i m_i$, г, — коэффициент демпфирования системы; F_i , Н, — сила, которую испытывает частица, если она подвергается воздействию электрического поля (например, создаваемого ионами); R_i , Н, — случайные силы, которые действуют на частицу.

Метод Ланжевена позволил вычислять кинетическую энергию системы при одновременном контроле температуры молекулярного объекта и давления окружающей среды.

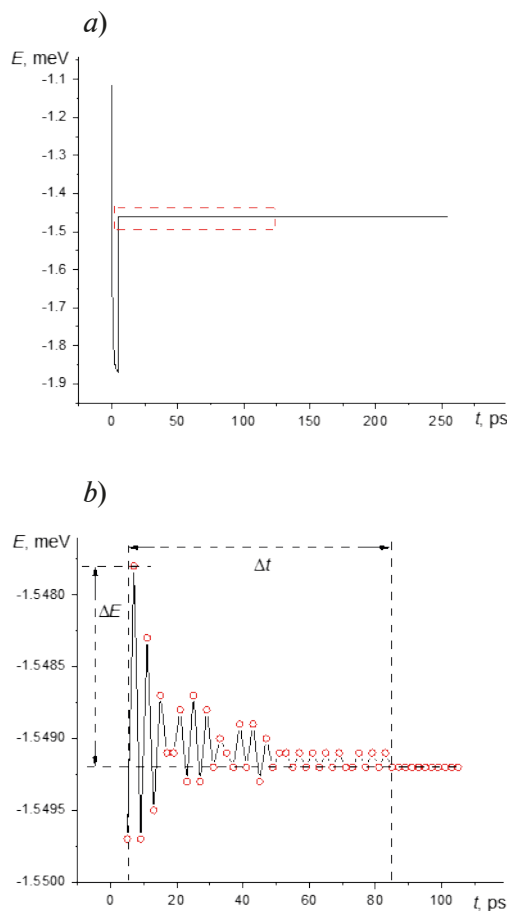


Рис. 1. Динамика полной энергии молекулы альбумина в водном растворе NaCl с концентрацией 0,15 моль/л на временных интервалах 300 пс (а) и 110 пс (б).

График *b* соответствует области, ограниченной на рис. *a* прямоугольником (процесс релаксации энергии); ΔE — исходная избыточная энергия молекулы, Δt — временной интервал выхода энергии на стационарный уровень

На рис. 1 показана зависимость от времени полной энергии молекулы альбумина в водно-солевом растворе с концентрацией хлорида натрия 0,15 моль/л. Процесс минимизации энергии молекулы реализован на начальном участке длительностью около 5 пс (рис. 1, б). Видно, что процесс релаксации энергии начинается сразу после старта минимизации энергии. Предполагается, что на данном участке происходят осцилляции молекулярного кластера, когда энергия возбуждения молекул передается раствору.

Энергия выходит на стационарный (в среднем) уровень за время Δt ; при этом происходит релаксация начальной избыточной энергии молекулы на величину ΔE , приблизительно равную разности двух значений энергии: конечного установившегося и начального.

Полная энергия молекулы представляет собой сумму кинетической и потенциальной энергии:

$$H(p, r) = K(p) + V(r), \quad (3)$$

где p — полный импульс, r — обобщенные координаты.

Кинетическая энергия следует выражению

$$K(p) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i}, \quad (4)$$

где p_i — импульсы частиц, N — их количество.

Кинетическая энергия представлена преимущественно вращением пептидных групп, а потенциальная является суммой различных компонент.

Наибольший вклад в потенциальную энергию вносит электростатический потенциал

$$U_{elec} = \varepsilon_{14} \frac{C q_i q_j}{\varepsilon_0 r_{ij}}, \quad (6)$$

где $r_{ij} = \|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i\|$, м, — расстояние между парой атомов; q_i, q_j , Кл, — заряды на соответствующих атомах; ε_{14} — безразмерный масштабный коэффициент, $\varepsilon_{14} = 1$ (за редким исключением, см. далее); C — кулоновская постоянная, $C = 8,988 \cdot 10^9 \text{ Н} \cdot \text{м}^2 / \text{Кл}^2$; ε_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость, $\varepsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$.

Величины C и ε_0 фиксированы для всех электростатических взаимодействий. Значение параметра ε_{14} равно 1, за исключением модифицированного взаимодействия «1 — 4», где пара атомов разделена последовательностью из трех ковалентных связей (в итоге атомы также могут участвовать во взаимодействии с торсионным углом); в этом случае $\varepsilon_{14} = \varepsilon_0$ для фиксированной величины относительной диэлектрической проницаемости в диапазоне $0 \leq \varepsilon \leq 1$ [24].

Концентрацию соли варьировали в пределах от 0,001 до 10 %, что соответствует диапазону значений $1,71 \cdot 10^{-4} - 1,71$ моль/л.

Полученные амплитудно-временные зависимости энергии молекул и кластеров обрабатывали методом быстрого преобразования Фурье для получения спектров частот.

Результаты и их обсуждение

В амплитудно-временных зависимостях наблюдались участки начальной релаксации от величины ΔE (см. рис. 1, б) в виде колебаний спадающей амплитуды на протяжении временного промежутка до 250 пс (приблизительно) и квазигармонических колебаний малой амплитуды на временном интервале большей протяженности (до 10 нс и более). Амплитуда таких квазигармонических колебаний была много меньше значений полной энергии, что позволило рассматривать закономерности для установившихся равновесных (средних) значений.

Изменение концентрации ионов в растворе приводило к изменению времени релаксации. На рис. 2 представлены обзорные зависимости установившихся значений полной энергии молекул триптофана, глицина и альбумина от концентрации соли NaCl в

растворе в момент времени 3 нс. Видно, что при увеличении концентрации соли полная установившаяся энергия молекулы снижается (уточненные характеристики показаны ниже на рис. 3).

На рис. 3 показаны примеры амплитудно-временных зависимостей энергии молекул трех типов на временных интервалах 0 – 0,1 и 3,00 – 3,01 нс. Видно, что для начального процесса релаксации энергии характерны затухающие колебания, а для квазигармонических колебаний малой амплитуды – частотные биения.

С целью Фурье-анализа (использовали программу OriginPro) рассматриваемых амплитудно-временных зависимостей энергии были вычислены длительные сценарии их поведения на протяжении 100 нс с шагом дискретизации 1 пс. В качестве примера на рис. 4 показан Фурье-спектр такой амплитудно-временной реализации энергии молекулы глицина в водном растворе хлорида натрия с концентрацией 1,25 % на временном интервале от 5 до 65 нс. В представленном спектре обнаружен участок с повышенной спектральной плотностью вблизи частоты 0,44 ТГц (выделен красным прямоугольником), что примерно соответствует зависимости на рис. 3,с.

В других случаях, т. е. при меньших и больших концентрациях хлорида натрия, для глицина и других молекул частотные спектры имели более сложный вид. Выявленные особенности требуют дополнительного анализа, что выходит за рамки данной статьи.

На рис. 5, а,б показаны зависимости установившихся значений энергии от концентрации соли в системах, содержащих как одну молекулу, так и кластер из четырех таких молекул. Видно, что поведение представленных зависимостей практически одинаково, т. е. система не чувствительна к кластеризации молекул.

Зависимости времени релаксации энергии (рис. 5,с,д) можно аппроксимировать прямыми линиями, что позволяет констатировать экспоненциальный характер спада амплитуды. Показатели же экспонент, как видно, различны для разных типов молекул и их кластеров.

Как показали расчеты, величины начальной неравновесной свободной энергии единичной молекулы и молекулярного кластера снижаются колебательным образом в течение времени диссипации, т. е. за временной интервал, когда происходят основные потери энергии кластера через релаксацию в раствор; затем значения энергии выходят на квазистационарный уровень, т. е. устанавливается баланс потоков энергии из кластера в раствор и обратно.

Энергия колебаний молекул либо кластеров перекачивается в колебания ионов, образующихся при диссоциации соли. Полная энергия кластера значительно превосходит энергию релаксации, таким образом, речь идет о кинетической компоненте энергии.

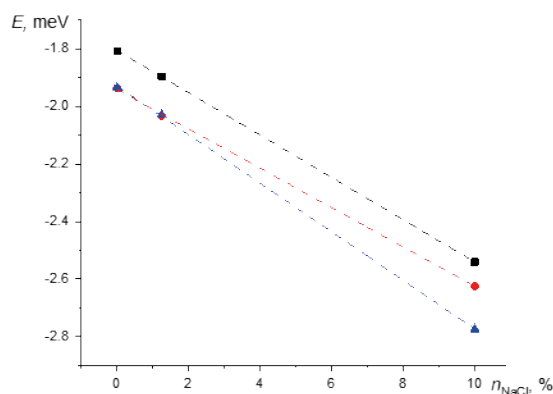


Рис. 2. Зависимости значений энергии молекул триптофана, глицина и альбумина (синяя, красная и черная линии соответственно) от концентрации водно-солевого раствора в момент времени $t_0 = 3$ нс

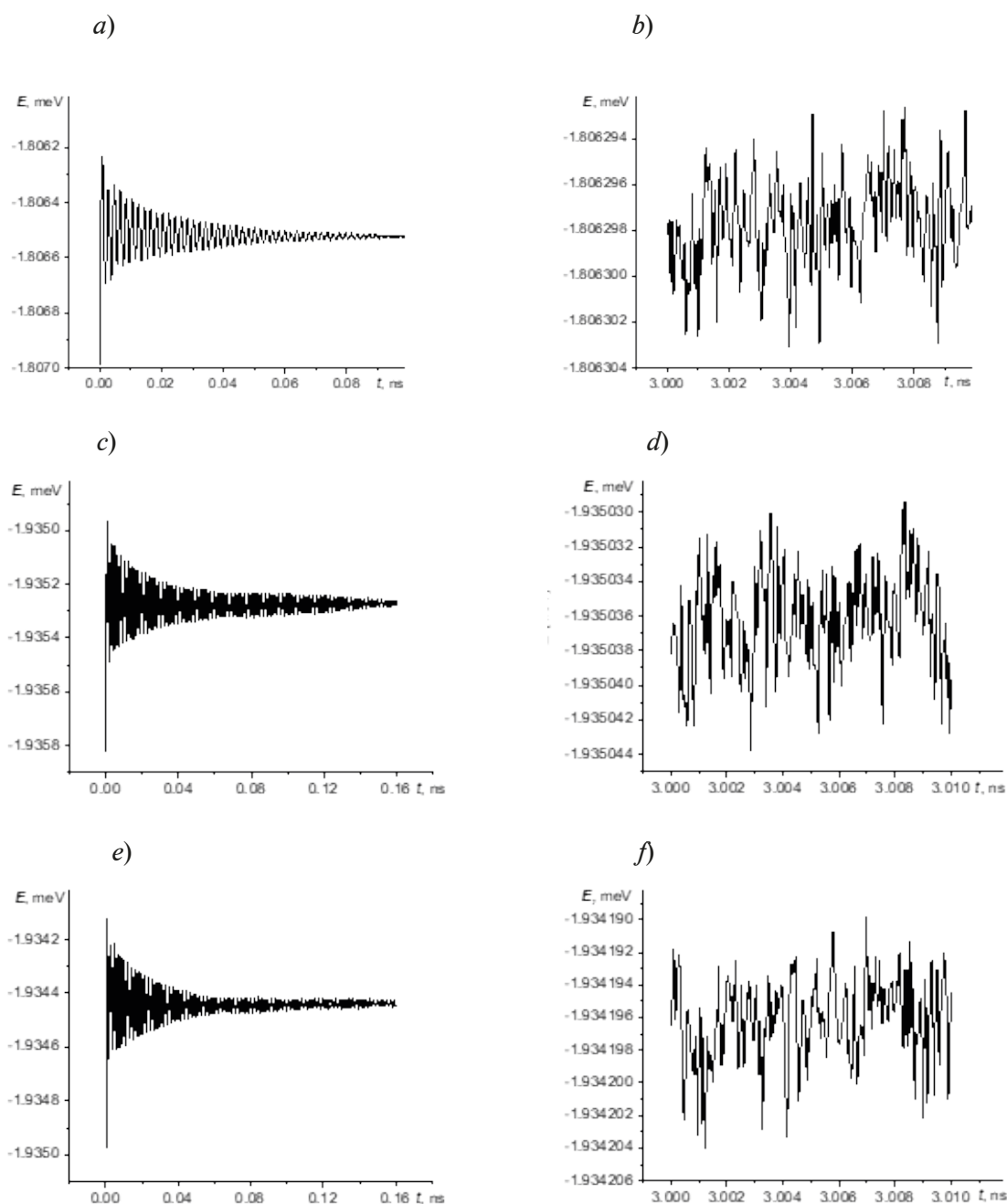


Рис. 3. Динамика энергии молекул альбумина (*a*, *b*), глицина (*c*, *d*) и триптофана (*e*, *f*) в водно-солевых растворах с концентрацией 0,001 % на двух временных интервалах

Время релаксации энергии до квазистационарного состояния зависит от концентрации водно-солевого раствора. По мере ее увеличения потери энергии молекулы происходили быстрее, чем при исходной низкой концентрации. Релаксация энергии, происходящая с медленными аperiодическими колебаниями, аналогична релаксации диссипативной динамической системы с низкой электропроводностью и повышенным «трением».

Наблюдаемый эффект соответствовал, по-видимому, снижению напряженности электрического поля над поверхностью каждой молекулы вследствие смещения водородного показателя pH в щелочную сторону и соответствующего повышения электропроводности водно-солевого раствора.

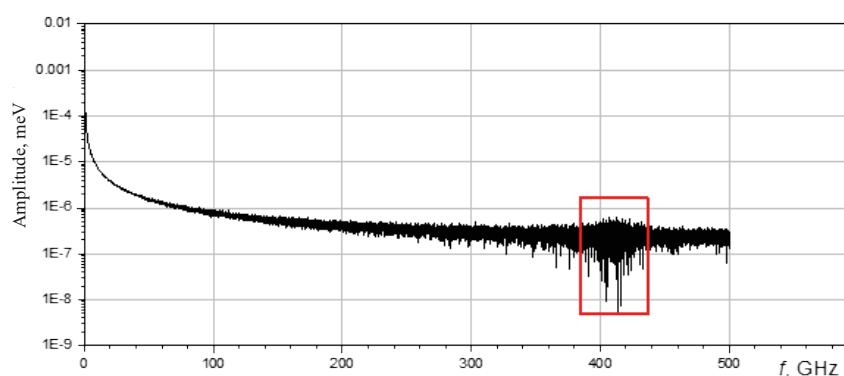


Рис. 4. Фурье-спектр частоты колебаний молекулы глицина в водно-солевом растворе с концентрацией 1,25 %. Выделен участок с повышенной спектральной плотностью вблизи частоты 440 ГГц

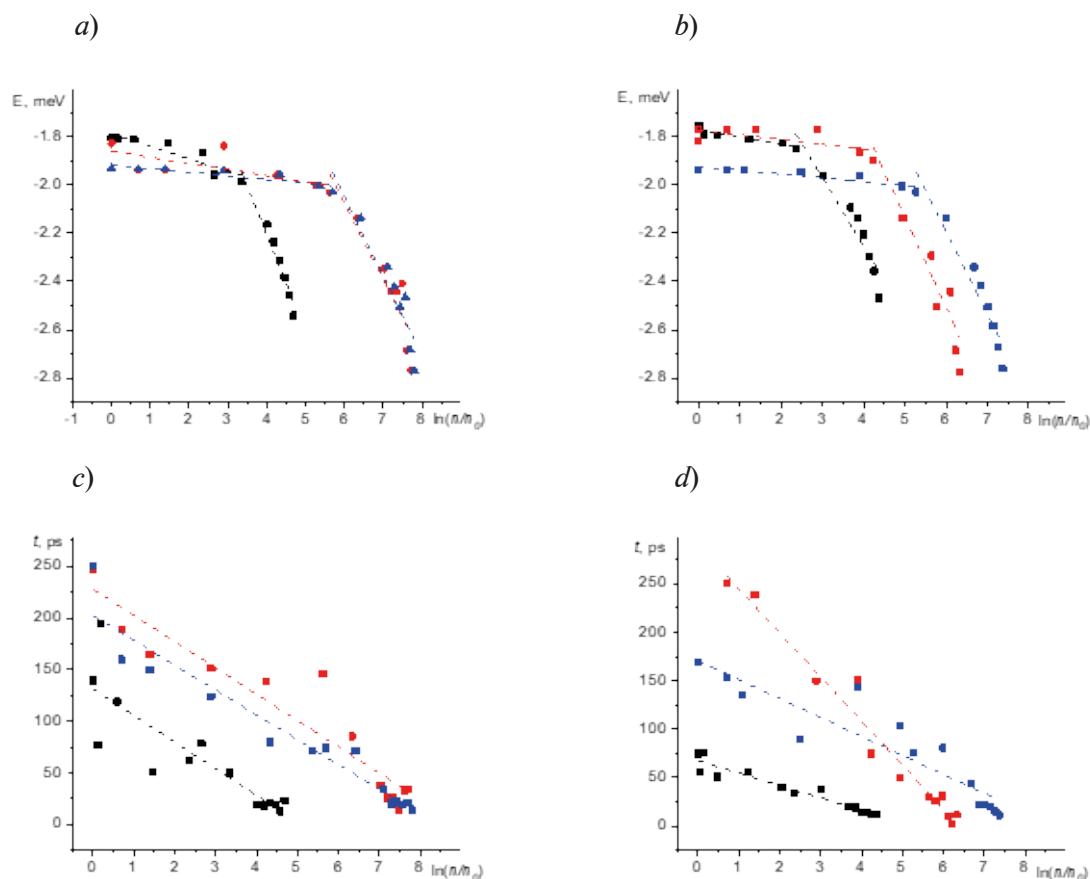


Рис. 5. Зависимости энергии (*a,b*) и времени релаксации (*c,d*) единичных молекул триптофана, альбумина и глицина (*a,c*), и кластеров из 4 молекул (*b,d*) от концентрации водно-солевого раствора NaCl.

Цвета линий соответствуют таковым на рис. 2

Выявленная релаксация свободной энергии молекулярного кластера указывает на то, что электродинамические факторы играют значительную роль в рассматриваемых биомолекулярных процессах.

Заключение

Методом компьютерного молекулярного моделирования, использующего программные расчеты и вычисления, осуществлен сравнительный анализ динамики свободной энергии

аминокислот аланина, триптофана и белка альбумина в водно-солевых растворах с различной концентрацией (степенью ионизации). Получены данные о зависимости динамических сценариев поведения свободной энергии и времени ее релаксации от концентрации ионизирующих агентов диссоциирующих солей в растворе. Показано, что энергетическими и спектральными характеристиками молекул, находящихся в водно-солевых растворах, можно управлять путем изменения степени ионизации растворов. Такие сведения можно использовать при разработке гибридных микро- и наноэлектронных устройств с встроенными биомолекулярными объектами, например биохимических сенсоров, приборов с микропотоками жидкостей, технологии приготовления молекулярных пленок и т. п.

Результаты работы были получены с использованием вычислительных ресурсов суперкомпьютерного центра Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (www.scc.spbstu.ru).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y., Harrison C. B., Schulten K., McCammon J. A. Implementation of accelerated molecular dynamics in NAMD // *Computational Science & Discovery*. 2011. Vol. 4. No. 1. P. 015002.
2. Mohan A., Rajendran S. R. C. K., He Q. S., Bazinet L., Udenigwe C. C. Encapsulation of food protein hydrolysates and peptides: a review // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. No. 97. Pp. 79270–79278.
3. Pirsä S., Sharifi K. A. A review of the applications of bioproteins in the preparation of biodegradable films and polymers // *Journal of Chemistry Letters*. 2020. Vol. 1. No. 2. Pp. 47–58.
4. Xiao B.-L., Ning Y.-N., Niu N.-N., Li D., Moosavi-Movahedi A. A., Hong J. Steered molecular dynamic simulations of conformational lock of Cu, Zn-superoxide dismutase // *Scientific Reports*. 2019. Vol. 9. No. 1. P. 4353.
5. Баранов М. А., Величко Е. Н., Розов С. В. Структурные свойства дегидратированных пленок белковых растворов // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. 2019. Т. 12. № 4. С. 25–37.
6. Rakos B. Modeling of dipole–dipole-coupled, electric field-driven, protein-based computing architectures // *International Journal of Circuit Theory and Applications*. 2013. Vol. 43. No. 1. Pp. 60–72.
7. Wang N., Yang A., Fu Y., Li Y., Yan F. Functionalized organic thin film transistors for biosensing // *Accounts of Chemical Research*. 2019. Vol. 52. No. 2. Pp. 277–287.
8. Velichko E., Zezina T., Baranov M., Nepomnyashchaya E., Tsybin O. Dynamics of polypeptide cluster dipole moment for nano communication applications // “Internet of Things, Smart Spaces, and Next Generation Networks and Systems”, Proceedings of the 18-th International Conference, NEW2AN, and 11-th Conference, ruSMART 2018, St. Petersburg, Russia, August 27–29, 2018. Edited by O. Galinina, S. Andreev, S. Balandin, E. Koucheryavy. Switzerland: Springer, Cham, 2018. Lecture Notes in Computer Science (including subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics). Springer Verlag, 2018. Vol. 11118 LNCS. Pp. 675–682.
9. Silaghi S. D., Zahn D. R. T. Monitoring the ordering in biomolecular films on vicinal silicon surfaces by reflectance difference/anisotropy spectroscopy // *Applied Surface Science*. 2006. Vol. 252. No. 15. Pp. 5462–5465.
10. Ytreberg F. M., Zuckerman D. M. Simple estimation of absolute free energies for biomolecules // *The Journal of Chemical Physics*. 2006. Vol. 124. No. 10. P. 104105.
11. Liu X., Fu T., Ward J., Gao H., Yin B., Woodard T., Lovley D. R., Yao J. Multifunctional protein nanowire humidity sensors for green wearable electronics // *Advanced Electronic Materials*. 2020. Vol. 6. No. 9. P. 2000721.
12. Баранов М. А., Цыбин О. Ю., Величко Е. Н. Структурированные биомолекулярные пленки для микроэлектроники // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. 2021. Т. 14. № 1. С. 85–99.
13. Taylor P., Jayaraman A. Molecular modeling and simulations of peptide-polymer conjugates // *Annual Review of Chemistry and Biomolecular Engineering*. 2020. Vol. 11. Pp. 257–276.
14. Lagerwall J. P. F., Scalia G. A new era for liquid crystal research: applications of liquid crystals

in soft matter nano-, bio- and microtechnology // *Current Applied Physics*. 2012. Vol. 12. No. 6. Pp. 1387–1412.

15. **Larijani H. T., Jahanshahi M., Ganji M. D., Kiani M. H.** Computational studies on the interactions of glycine amino acid with graphene, h-BN and h-SiC monolayers // *Physical Chemistry, Chemical Physics*. 2017. Vol. 19. No. 3. Pp. 1896–1908.

16. **Campo M. G.** Molecular dynamics simulation of glycine zwitterion in aqueous solution // *The Journal of Chemical Physics*. 2006. Vol. 125. No. 11. P. 114511.

17. **Amdursky N., Glowacki E. D., Meredith P.** Macroscale biomolecular electronics and ionics // *Advanced Materials*. 2018. Vol. 31. No. 3. P. 1802221.

18. **Schosser W. M., Zotti L. A., Cuevas J. C., Pauly F.** Doping hepta-alanine with tryptophan: a theoretical study of its effect on the electrical conductance of peptide-based single-molecule junctions // *The Journal of Chemical Physics*. 2019. Vol. 150. No. 17. P. 174705.

19. **Guo C., Yu X., Refaely-Abramson S., Sepunaru L., Bendikov T., Pecht I., Kronik L., Vilan A., Sheves M., Cahen D.** Tuning electronic transport via hepta-alanine peptides junction by tryptophan doping // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*. 2016. Vol. 113. No. 39. Pp. 10785–10790.

20. **MacKerell A. D. Jr., Bashford D., Bellott M., et al.** All-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins // *The Journal of Physical Chemistry. B*. 1998. Vol. 102. No. 18. Pp. 3586–3616.

21. **Mao Y., Zhang Y.** Thermal conductivity, shear viscosity and specific heat of rigid water models // *Chemical Physics Letters*. 2012. Vol. 542. 23 July. Pp. 37–41.

22. **Christ C. D., Mark A. E., Van Gunsteren W. F.** Basic ingredients of free energy calculations: a review // *Journal of Computational Chemistry*. 2010. Vol. 31. No. 8. Pp. 1569–1582.

REFERENCES

1. **Wang Y., Harrison C. B., Schulten K., McCammon J. A.**, Implementation of accelerated molecular dynamics in NAMD, *Comput. Sci. Disc.* 4 (1) (2011) 015002.

2. **Mohan A., Rajendran S. R. C. K., He Q. S., et al.**, Encapsulation of food protein hydrolysates and peptides: a review, *RSC Adv.* 5 (97) (2015) 79270–79278.

3. **Pirsa S., Sharifi K. A.**, A review of the applications of bioproteins in the preparation of biodegradable films and polymers, *J. Chem. Lett.* 1 (2) (2020) 47–58.

4. **Xiao B.-L., Ning Y.-N., Niu N.-N., et al.**, Steered molecular dynamic simulations of conformational lock of Cu, Zn-superoxide dismutase, *Sci. Rep.* 9 (1) (2019) 4353.

5. **Baranov M. A., Velichko E. N., Rozov S. V.**, Dehydrated films of protein solutions: structural properties, *St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics*. 12 (4) (2019) 25–37.

6. **Rakos B.**, Modeling of dipole–dipole-coupled, electric field-driven, protein-based computing architectures, *Int. J. Circ. Theor. Appl.* 43 (1) (2013) 60–72.

7. **Wang N., Yang A., Fu Y., et al.**, Functionalized organic thin film transistors for biosensing, *Acc. Chem. Res.* 52 (2) (2019) 277–287.

8. **Velichko E., Zezina T., Baranov M., et al.**, Dynamics of polypeptide cluster dipole moment for nano communication applications, In: “Internet of Things, Smart Spaces, and Next Generation Networks and Systems”, *Proc. 18-th Intern. Conf., NEW2AN, and 11-th Conf. ruSMART 2018*, St. Petersburg, Russia, August 27–29, 2018. Ed. by O. Galinina, S. Andreev, S. Balandin, E. Koucheryavy, Cham, Switzerland, 2018; *Lecture Notes in Computer Science (including subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics)*. Springer Verlag, Vol. 11118 LNCS (2018) 675–682.

9. **Silaghi S. D., Zahn D. R. T.**, Monitoring the ordering in biomolecular films on vicinal silicon surfaces by reflectance difference/anisotropy spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 252 (15) (2006) 5462–5465.

10. **Ytreberg F. M., Zuckerman D. M.**, Simple estimation of absolute free energies for biomolecules, *J. Chem. Phys.* 124 (10) (2006) 104105.

11. **Liu X., Fu T., Ward J., et al.**, Multifunctional protein nanowire humidity sensors for green wearable electronics, *Adv. Electron. Mater.* 6 (9) (2020) 2000721.

12. **Baranov M. A., Tsybin O. Yu., Velichko E. N.**, Structured biomolecular films for microelectronics, *St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics*. 14 (1) (2021) 85–99.

13. Taylor P., Jayaraman A., Molecular modeling and simulations of peptide-polymer conjugates, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 11 (2020) 257–276.
14. Lagerwall J. P. F., Scalia G., A new era for liquid crystal research: applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio- and microtechnology, *Curr. Appl. Phys.* 12 (6) (2012) 1387–1412.
15. Larijani H. T., Jahanshahi M., Ganji M. D., Kiani M. H., Computational studies on the interactions of glycine amino acid with graphene, h-BN and h-SiC monolayers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (3) (2017) 1896–1908.
16. Campo M. G., Molecular dynamics simulation of glycine zwitterion in aqueous solution, *J. Chem. Phys.* 125 (11) (2006) 114511.
17. Amdursky N., Glowacki E. D., Meredith P., Macroscale biomolecular electronics and ionics, *Adv. Mater.* 31 (3) (2018) 1802221.
18. Schosser W. M., Zotti L. A., Cuevas J. C., Pauly F., Doping hepta-alanine with tryptophan: a theoretical study of its effect on the electrical conductance of peptide-based single-molecule junctions, *J. Chem. Phys.* 150 (17) (2019) 174705.
19. Guo C., Yu X., Refaely-Abramson S., et al., Tuning electronic transport via hepta-alanine peptides junction by tryptophan doping, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 113 (39) (2016) 10785–10790.
20. MacKerell A. D. Jr., Bashford D., Bellott M., et al., All-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins, *J. Phys. Chem. B.* 102 (18) (1998) 3586–3616.
21. Mao Y., Zhang Y., Thermal conductivity, shear viscosity and specific heat of rigid water models, *Chem. Phys. Lett.* 542 (23 July) (2012) 37–41.
22. Christ C. D., Mark A. E., Van Gunsteren W. F., Basic ingredients of free energy calculations: a review, *J. Comput. Chem.* 31 (8) (2010) 1569–1582.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

БАРАНОВ Максим Александрович — ассистент Высшей школы прикладной физики и космических технологий Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
 baranovma1993@gmail.com
 ORCID: 0000-0003-4555-0009

ЦЫБИН Олег Юрьевич — доктор физико-математических наук, профессор Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
 oleg.tsybin@gmail.com
 ORCID: 0000-0002-8308-059X

ВЕЛИЧКО Елена Николаевна — доктор физико-математических наук, доцент Высшей школы прикладной физики и космических технологий Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

ORCID: 0000-0001-8983-3719

THE AUTHORS

BARANOV Maksim A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
 29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
 baranovma1993@gmail.com
 ORCID: 0000-0003-4555-0009

TSYBIN Oleg Yu.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

oleg.tsybin@gmail.com

ORCID: 0000-0002-8308-059X

VELICHKO Elena N.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

ORCID: 0000-0001-8983-3719

*Статья поступила в редакцию 30.09.2021. Одобрена после рецензирования 04.10.2021.
Принята 04.10.2021.*

Received 30.09.2021. Approved after reviewing 04.10.2021. Accepted 04.10.2021.

Научная статья

УДК 631.396.67

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14411>

АНТЕННЫЕ РЕШЕТКИ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЕК ГОЛОМБА ИЗ МЕДНЫХ И СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

М. П. Фараджева ¹ ✉, А. В. Приходько ¹, О. И. Коньков ²

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия;

² Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

✉ faradzheva_mp@spbstu.ru

Аннотация. Исследованы особенности поведения амплитуды электромагнитных волн (профиля стоячей волны), отраженных антенными решетками, которые представляют собой линейки Голомба разных порядков, изготовленные из меди и ВТСП-структур. Измерены зависимости указанной амплитуды от расположения отражающих антенных решеток по отношению к источнику возбуждения волн и приемному устройству, а также от температуры. Анализ полученных данных выявил отсутствие провалов в профиле амплитуды стоячей волны для линеек Голомба 3-го и 4-го порядков. Показано, что для линеек Голомба на основе ВТСП-структур наблюдаемое увеличение амплитуды принимаемого сигнала при их охлаждении связано с переходом таких структур в сверхпроводящее состояние.

Ключевые слова: линейка Голомба, антенная решетка, наноструктура, высокотемпературный сверхпроводник

Для цитирования: Фараджева М. П., Приходько А. В., Коньков О. И. Антенные решетки на основе линеек Голомба из медных и сверхпроводящих элементов // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2021. Т. 14. № 4. С. 147–157. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14411>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14411>

ANTENNA ARRAYS BASED ON THE GOLOMB RULERS MADE OF COPPER AND SUPERCONDUCTING ELEMENTS

M. P. Faradzheva ¹ ✉, A. V. Prikhod'ko ¹, O. I. Kon'kov ²

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia;

² Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia

✉ faradzheva_mp@spbstu.ru

Abstract: The features of the amplitude behavior of the electromagnetic waves (the profile of a standing wave) reflected by antenna arrays have been studied. These arrays are Golomb rulers of different orders made of copper and HTSC structures. The dependences of the amplitude on

the array's arrangement with respect to the excitation source and the receiving device, as well as on the temperature. An analysis of obtained results revealed no dips in the standing wave amplitude profile for the 3rd and 4th order Golomb rulers. It was shown that for the Golomb rulers based on HTSC structures, an observed increase in the amplitude of the received signal on their cooling was associated with the transition to the superconducting state.

Keywords: Golomb ruler, antenna array, nanostructure, high temperature superconductor

For citation: Faradzheva M. P., Prikhod'ko A. V., Kon'kov O. I. Antenna arrays based on Golomb rulers made of copper and superconducting elements, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 14 (4) (2021) 147–157. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14411>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Интерес, проявляемый в настоящее время к структуре электромагнитного поля в промежуточной и ближней зонах излучающих устройств, связан с решением целого комплекса вопросов, например, «провалы» сигналов сотовой и аналогичной связи в ближней зоне, электромагнитная экология с расчетом геометрии санитарно-защитных зон и зон ограничения застройки вблизи передающих центров. Возникают проблемы как повышения эффективности передающих, так и чувствительности приемных устройств [1].

Однако получить четкий ответ на вопрос, как с расстоянием r меняются электромагнитные поля произвольных излучателей, пока не удастся. Известны лишь общие соображения [2], в частности, что в зоне Френеля (ближняя зона) на монотонное убывание амплитуды волны по закону $U \sim 1/r$ накладывается осциллирующее затухающее колебание. Ближняя зона антенны представляет собой область, в которой еще не сформировано поле излучения и не установлен баланс энергий электрического и магнитного полей. С другой стороны, ближняя зона антенны с большой апертурой (зона дифракции Френеля) определяется зависимостью амплитуды волны U от расстояния, отличной от $U \sim 1/r$, и возможностью фокусировки излучения на заданном расстоянии [3]. Измерение в поле ближней зоны оказывается довольно трудным, поскольку не создан эталонный метод калибровки. Международная электротехническая комиссия в настоящее время работает над изданием стандарта по измерению электромагнитных полей высокой частоты (от 9 кГц до 300 ГГц), особенно в поле ближней зоны [4].

В последнее время возник интерес к использованию неэквидистантных активных фазированных антенных решеток (АР) [5, 6].

Неэквидистантные линейные АР уменьшают количество элементов антенны без заметной потери разрешения и в то же время поддерживают низкий уровень боковых лепестков. Один из возможных вариантов неэквидистантной линейной АР — это линейка Голомба [7]. Антенны в виде линеек Голомба с определенной конфигурацией можно встретить, например, на базовых станциях сотовой связи стандарта CDMA и в радиотелескопах [8, 9].

Качественный скачок обеспечивается созданием СВЧ-устройств на основе высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Согласно проведенным оценкам, только использование пассивных сверхвысокочастотных устройств на основе ВТСП позволяет снизить шумовую температуру на два порядка, а значит поднять чувствительность и селективность при уменьшении мощности сигнала и уменьшении искажений [10, 11].

Использование ВТСП-материалов, обладающих очень низким поверхностным сопротивлением, низкими потерями, приводящее к повышению эффективности антенн, стимулировало в последнее время исследования электрически малых пассивных антенн (ЭСА, *англ.* Electrical Small Antenna (ESA)). Такие антенны требуют наличия внешнего облучателя, по сути представляют собой отражающий экран и обычно используются в сочетании с линзами или отражателями. Основы функционирования пассивных малых антенн, в том



числе сверхпроводящих, представлены в работе [12].

Подробное описание современного состояния сверхпроводящей электроники применительно к отражающим и поглощающим экранам отражено в работе [13].

Целью данной работы является разработка новых методов построения неэквидистантных пассивных антенных решеток на основе ВТСП-наноструктур в различных конфигурациях (порядках) линейки Голомба.

Методика измерений

В связи с указанной выше целью, нами проведены исследования амплитуды электромагнитной волны (профиля стоячей волны) в зависимости от расположения отражающей антенной решетки относительно источника волнового возбуждения и приемного устройства. Детали технической части эксперимента с применением микроволнового источника возбуждения описаны в статье [14], представлены на рис. 1 и доказали свою эффективность при анализе результатов микроволновых исследований [15, 16].

Экспериментальный метод основан на измерении относительной мощности электромагнитного поля в ближней и средней зонах для отражающего элемента – образца 3 (см. рис. 1, *a*) в зависимости от координаты x отражающей АР по отношению к источнику возбуждения волн и приемному устройству. Исследовали профили стоячих волн с интерференцией прямых и отраженных от поверхностей образцов сигналов; последние посылались от излучающей щели в волноводе на частоте 45,26 ГГц.

Установка для проведения микроволновых исследований в 8-миллиметровом диапазоне длин волн (45,26 ГГц) состоит из волновода 1, кремниевой антенны 2, повышающей эффективность излучающей щели ($0,5 \times 10$ мм) в стенке волновода, держателя с образцом 3 и рупорной антенны 4. Смещение образца, расположенного на держателе, по координате x вдоль источника 1 возбуждающего электромагнитного поля осуществляется с шагом 1 мм. Рупорная антенна 4 расположена против щели на расстоянии 150 мм. Образцы устанавливали в держатель нормально к оси x и перемещали вдоль этой оси.

Исследованные неэквидистантные линейные антенные решетки с пространственным возбуждением [32] выполнены в виде линеек Голомба различных порядков (см. рис.1, *b*, поз. 3-1 – 3-5) [17]. Это были линейки Голомба 1-го – 4-го порядков с наибольшим расстоянием между крайними элементами решетки: длиной 0, 1, 3 и 6 линейных размера элемента (далее используется сокращение л.р.э.) соответственно. Для линейки 4-го порядка 3-5 применялись промежутки между элементами (в л.р.э.): 1, 3 и 2. Исследовали

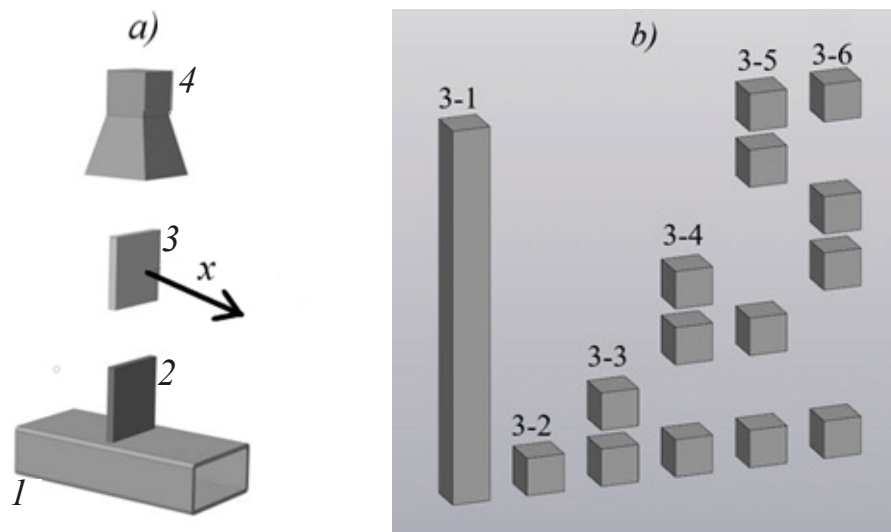


Рис.1. Блок-схема эксперимента (*a*) и использованные образцы 3 (*b*):

1 – волновод, 2 – кремниевая антенна, 3 – образец, 4 – приемный рупор; 3-1 – сплошная стержневая антенна, 3-2 – 3-5 – линейки Голомба 1-го, 2-го, 3-го и 4-го порядков соответственно, 3-6 – неэквидистантная стержневая антенна (не является линейкой Голомба, см. пояснение в тексте);
 x – координата смещения образца

также неэквидистантную линейную антенну 3-6 с промежутками 2, 1 и 3 л.р.э., которая не является линейкой Голомба, так как имеет равные расстояния между первым и третьим, а также между третьим и четвертым элементами. В качестве эталона использовали линейный вибратор – вертикальную стержневую антенну (см. рис. 1, *b*, поз. 3-1), составленную из 6 элементов, а также медный экран размером 24×24 мм.

Исследуемые решетки составлялись следующим образом: основу конструкции антенн составлял базовый элемент – куб размером $4 \times 4 \times 4$ мм; линейный вибратор – прямоугольный параллелепипед размером $24 \times 4 \times 4$ мм, составленный из 6 базовых элементов. Антенны в виде линеек Голомба также составлялись из таких элементов, в соответствии с порядком линеек от 2-го до 4-го. Например, антенна в виде линейки Голомба 4-го порядка длиной 6 л.р.э. с промежутками в 1, 3 и 2 л.р.э. представляла собой линейную структуру, составленную из 4 элементов, расстояния между которыми составляли 4, 12 и 8 мм (соответственно 1, 3 и 2 л.р.э.).

Антенна в виде линейки Голомба 1-го порядка длиной 1 л.р.э. представляла собой одиночный базовый элемент.

Базовые элементы конструкции АР изготавливались из меди, прессовались из ВТСП-порошка состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и из нанопорошка того же состава (наноВТСП).

Образцы ВТСП-порошка указанного состава 1-2-3 изготавливались по стандартной керамической технологии. Образцы наноВТСП состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ формовались из нанопорошка, синтезированного глицин-нитратным методом, описанным в работах [19]. Преимуществами предлагаемого метода синтеза являются возможность приготовления $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в виде наноструктурированных порошков с различным соотношением размеров частиц и получение из них высокотемпературной сверхпроводящей керамики, обладающей рядом позитивных характеристик:

- образцы оптимально насыщены кислородом;
- имеют примерно заданную плотность;
- готовы в один этап спекания;
- не требуют высоких энерго- и трудозатрат.

Для фиксации элементов в составе антенны их приклеивали клеем БФ-2 к полоске из пенопласта.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены результаты измерения профиля стоячей волны при комнатной температуре для эталонного медного экрана. При $x = 0$ амплитуда принимаемого сигнала близка к нулевой, что согласуется с данными по диаграмме направленности отражающей плоскости (приведены нормированные значения амплитуды измеряемого сигнала).

Для медного экрана, при увеличении расстояния x от источника, амплитуда сигнала сначала резко возрастает, а далее в целом снижается по закону более слабому, чем $1/x$; при этом наблюдаются осцилляции амплитуды с периодом 12 – 13 мм.

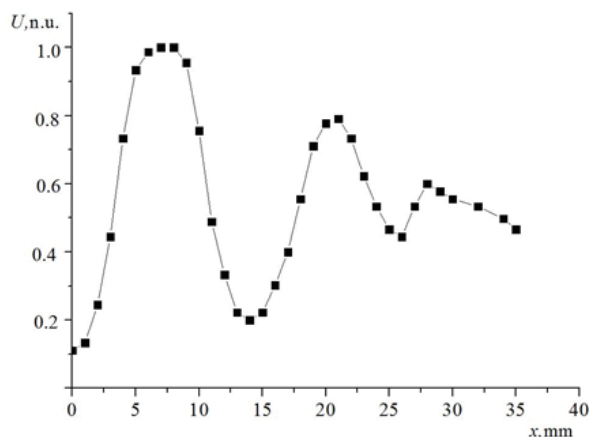


Рис. 2. Профиль стоячей волны медного экрана при комнатной температуре (экспериментальная зависимость нормированных значений амплитуды сигнала от расстояния до волнового источника)

Такое поведение амплитуды противоречит общепринятому положению о резком спаде амплитуды электромагнитного поля в ближней зоне, но согласуется с рассчитанной в работе [20] зависимостью амплитуды от расстояния в ближней зоне по закону более слабому, чем $U \sim 1/x$.

Осцилляции, наблюдаемые в нашем эксперименте, объясняются интерференцией волн, излучаемых источником возбуждения антенны (облучателем) и самой антенной в месте расположения приемного устройства.

На рис. 3 представлено сравнение полученных результатов измерения профиля стоячей волны для линейного вибратора и линеек Голомба на основе ВТСП-материалов (температура комнатная); амплитуды нормированы. Профили стоячей волны линеек Голомба на основе меди имеют те же особенности, за исключением того, что амплитуда сигнала примерно в 1,5 раза выше. Это связано с тем, что при комнатной температуре удельное сопротивление меди ($1,7 \cdot 10^{-6}$ Ом·см) меньше, чем у используемого ВТСП — порядка $5 \cdot 10^{-5}$ Ом·см.

Анализ рис. 3 показывает следующее:

для сплошной стержневой антенны наблюдается ярко выраженная интерференционная картина, аналогичная картине медного экрана, но падения амплитуды сигнала при увеличении расстояния не наблюдается;

для антенн в виде линеек Голомба, по мере увеличения порядка линейки, наблюдается изменение профиля стоячей волны, амплитуда интерференции уменьшается, а затем и вовсе пропадает для линеек 3-го и 4-го порядков в используемых условиях эксперимента;

для неэквидистантной стержневой антенны, не являющейся линейкой Голомба, интерференционная картина (хотя и довольно слабая) сохраняется;

для всех антенн наблюдаются интерференционные минимумы при $x = 0$, 12 – 15 и 22 – 25 мм; эти минимумы возникают при взаимодействии волн, распространяющихся прямо от излучателя к рупору и отраженных от образцов (в применяемой геометрии эксперимента).

При $x = 0$ амплитуда принимаемого сигнала во всех рассмотренных случаях (отражающий экран, базовый элемент и линейки Голомба из меди и ВТСП), близка к нулевой, что согласуется с данными по диаграмме направленности отражающей плоскости и стержневой антенны.

Обнаруженное отсутствие осцилляций амплитуды принимаемого сигнала линеек Голомба 3-го и 4-го порядков (см. рис. 3) связано со сложной интерференцией полей, излучаемых каждым из элементов антенны. Наличие неэквидистантности расположения элементов антенны, когда расстояние между элементами никогда не повторяется, как раз и приводит к необнаружению явной интерференционной картины. В то же время для неэквидистантной стержневой антенны, которая не является линейкой Голомба, интерференционная картина обнаруживается.

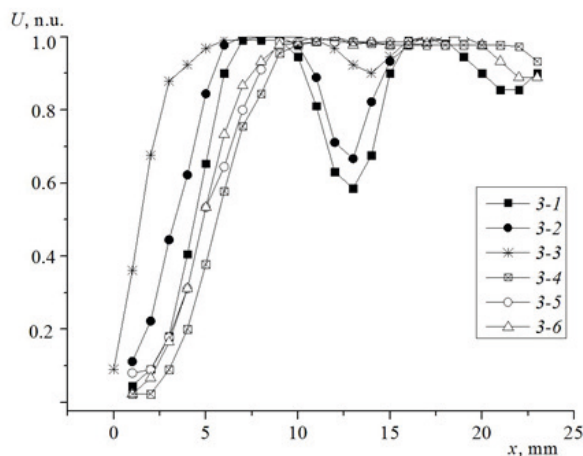


Рис. 3. Профили амплитуды стоячей волны для исследованных образцов (номера кривых соответствуют номерам позиций на рис. 1, б)

Для наших экспериментальных условий расчет параметров диаграммы направленности сложной антенны, составленной из кубических элементов, при наличии неэквидистантности расположения элементов антенны, представляет собой весьма сложную задачу и выходит за рамки данной статьи.

На рис. 4 приведены экспериментальные данные по температурной зависимости профиля стоячей волны антенны в виде линейки Голомба 4-го порядка, изготовленной из различных материалов. Для линеек Голомба других порядков результаты аналогичны.

Измерения выполнены для линеек Голомба 4-го порядка в точке, расположенной в зоне наибольшей амплитуды U принимаемого сигнала (при $x = 5$ мм). Наблюдается слабый рост интенсивности принимаемого сигнала со снижением температуры для элемента, изготовленного из меди, что согласуется с ростом проводимости металлов при охлаждении.

Для элемента, изготовленного из ВТСП-порошка состава 1-2-3, наблюдается зависимость $U(T)$, характерная для таких материалов. При высоких температурах, выше точки сверхпроводящего перехода, как уже указано, удельное сопротивление используемого ВТСП выше, чем у меди; соответственно, и амплитуда отраженного сигнала меньше. При охлаждении наблюдается достаточно резкий рост интенсивности принимаемого сигнала в температурном диапазоне перехода ВТСП в сверхпроводящее состояние (98 – 82 К) [21]. При температурах ниже 82 К уровень принимаемого сигнала уже не зависит от температуры.

Для элемента, изготовленного из порошка наноВТСП, наблюдается в целом аналогичная зависимость, но с некоторыми особенностями. Сверхпроводящий переход растянут, и на кривой $U(T)$, в области этого перехода, наблюдается два участка: на интервале 98 – 95 К и при температуре ниже 80 К, что может быть связано с двухфазностью отожженного порошка наноВТСП [22]. Увеличение температуры перехода этих керамيك в сверхпроводящее состояние приблизительно до 96 К, по-видимому, связано с уменьшением размера частиц (примерно в двадцать раз), по сравнению с таковым для керамик, изготовленных по обычной керамической технологии.

В нашем эксперименте наблюдается рост амплитуды принимаемого сигнала примерно в 10 раз при охлаждении и переходе в сверхпроводящее состояние. Это гораздо меньше, чем снижение удельного сопротивления материала при таком переходе (более, чем в 10^5 раз [23]). Такое различие можно объяснить фактическими условиями эксперимента, а именно – использованием органического связующего при изготовлении из порошка базового кубического элемента. Связующее не только уменьшает объемную долю сверхпроводящей фазы, которая в исходном порошке составляет порядка 80 %, но

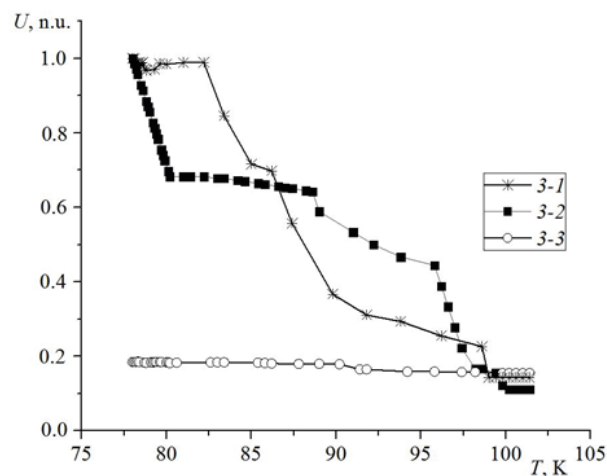


Рис. 4. Температурные зависимости амплитуды принимаемого сигнала для антенн в виде линеек Голомба 4-го порядка, изготовленных из стандартного порошка ВТСП 1-2-3 (3-1), наноВТСП (3-2) и меди (3-3) в области перехода используемых ВТСП в сверхпроводящее состояние (75 – 105 К)



и обволакивает гранулы сверхпроводящего порошка, что уменьшает размеры однородных связанных сверхпроводящих областей. Кроме того, поскольку мы исследуем отражение электромагнитной волны, в эксперименте проявляются свойства только тонкого поверхностного скин-слоя, толщина которого для условий сверхпроводимости вообще нулевая. В свою очередь, дефектность поверхности используемых элементов по отношению к объему повышена, а значит и сверхпроводящие свойства ухудшены [24].

При низких температурах, ниже 80 К, сопротивление материала в сверхпроводящем состоянии должно быть нулевым, но это выполняется только для постоянного тока. В случае же микроволнового поля, использованного в эксперименте, сопротивление материала отлично от нуля и зависит от частоты электромагнитных колебаний. Это объясняется существованием в материале, кроме электронов сверхпроводимости, еще и прочих носителей тока. Эти носители под действием микроволнового поля ускоряются и рассеивают энергию в виде джоулевого тепла. Соответственно, ухудшены и отражающие свойства, а это и наблюдается в эксперименте.

Заключение

В работе представлены результаты исследования амплитуды электромагнитных волн (профиля стоячей волны) в зависимости от расположения отражающей антенной решетки – линейки Голомба, изготовленной на основе меди и ВТСП-структур, относительно источника возбуждения и приемного устройства. Исследованы антенные решетки в виде линеек Голомба 1-го, 2-го, 3-го и 4-го порядков, длиной 0, 1, 3 и 6 линейных размеров элемента, изготовленных из кубических элементов на основе меди и прессованных порошков ВТСП.

Расчет параметров диаграммы направленности исследованных сложных антенн, составленных из кубических элементов, да еще и при наличии неэквидистантности расположения элементов антенны, представляет собой весьма сложную задачу, что подчеркивает необходимость проведения экспериментов.

Установленные в работе особенности поведения линеек Голомба, в том числе изготовленных на основе сверхпроводящих элементов, имеют большие перспективы для использования в микроволновой радиотехнике.

Отсутствие провалов в профиле амплитуды стоячей волны для линеек Голомба 3-го и 4-го порядков, и, скорее всего, также для линеек более высоких порядков, позволит создавать антенны с отсутствием провалов сигнала в ближней и средней зонах антенн в реальных условиях эксплуатации. Это указывает на преимущества использования массивов Голомба для изготовления антенн, обеспечивающих сохранение постоянства амплитуды сигнала в ближней зоне.

Как отсутствие провалов на профиле амплитуды стоячей волны для линейки Голомба 4-го порядка, так и одновременное наличие таких провалов на соответствующем профиле для неэквидистантной стержневой антенны (она не является линейкой Голомба, но имеет ту же длину и то же количество элементов, как линейка Голомба) и на профилях для линеек Голомба более низких порядков, позволят управлять отражательными свойствами антенн путем сдвига и переключения элементов антенн.

Использование сверхпроводящих элементов в конструкции позволит не только повысить эффективность антенны, но и управлять ее характеристиками за счет выбора температурного режима работы, а значит и удельного сопротивления составляющих элементов и их отражательных свойств.

Особенно актуальными будут такие свойства при разработке новых материалов, обладающих сверхпроводимостью при комнатной температуре [25, 26].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Скрынников В.** Научный обзор: проблемы обеспечения электромагнитной совместимости современных и перспективных радиосистем сотовой связи (Часть 2) // Технологии и средства связи. 2017. № 1 (118). С. 28–36.
2. **Марков Г. Т., Сазонов Д. М.** Антенны. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: «Энергия», 1975. 528 с.

3. **Фейнберг Е. Л.** Распространение радиоволн вдоль земной поверхности. 2-е изд. М.: Наука. Физматлит, 1999. 496 с.
4. IEC [6 October 2000] IEC Committee Draft (CD) 85/214/CD: Measurement and evaluation of high frequency (9 kHz to 300 GHz) electromagnetic fields with regard to human exposure. https://www.iec.ch/ords/f?p=103:38:516335895086782:::FSP_ORG_ID,FSP_APEX_PAGE,FSP_PROJECT_ID:1278,20,8559.
5. **Цян Г., Иян Л., Луценко В. И., Юн Д.** Неэквидистантные двумерные антенные решетки, синтезированные с использованием латинских квадратов и циклических разностных множеств // Радиофизика и электроника. 2019. Т. 24. № 1. С. 12–23.
6. **Бахрах Л. Д., Зайцев Д. Ф., Сигов А. С.** Новые аспекты применения нанотехнологии в аппаратуре АФАР: нанофотоника и опто-MEMS // Антенны. 2009. № 6 (145) С. 84–85.
7. **Wolfram S.** Idea makers: personal perspectives on the lives & ideas of some notable people. USA: Wolfram Media Inc., 2016. 250 p.
8. **Berngardt O. I., Voronov A. L., Grkovich K. V.** Optimal signals for spectral measurements at EKB SuperDARN radar: Theory and experiment // Radio Science. 2015. Vol. 50. No. 6. Pp. 486–500.
9. **Berngardt O. I., Voronov A. L., Grkovich K. V.** Optimal signals for spectral measurements at EKB SuperDARN radar: Theory and Experiment // arXiv.org > physics > arXiv:1409.6053, 1–21, DOI: 10.1002/2014RS005589.
10. **Черноплеков Н. А.** Сверхпроводниковые технологии: современное состояние и перспективы практического применения // Вестник Российской академии наук. 2001. Т. 71. № 4. С. 303–319.
11. **Мухортов Вл. М., Следков В. А., Мухторов Вас. М.** Высокотемпературные сверхпроводники в современной аппаратуре связи (перспективы применения и состояния исследований). Часть 2 // Микросистемная техника. 2002. № 9. С. 11–18.
12. **Hansen R. C., Collin R. E.** Small antenna handbook. USA, Canada: John Wiley & Sons, Inc., 2011. 346 p.
13. **Braginski A. I.** Superconductor electronics: Status and outlook // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. 2019. Vol. 32. No. 1. Pp. 23–44.
14. **Коньков О. И., Приходько А. В.** Микроволновые исследования отражающих экранов на основе массивов Костаса // Письма в Журнал технической физики. 2000. Т. 26. № 6. С. 27–31.
15. **Мастеров В. Ф., Приходько А. В., Коньков О. И., Теруков Е. И.** СВЧ свойства системы Cu – C // Письма в Журнал технической физики. 1995. Т. 21. № 1. С. 66–71.
16. **Prichodko A. V., Shatkovski E. V., Yastrebov S. G.** The studies of the effect of photostimulated changes in thin carbon films // International Journal of Infrared and Millimeter Waves. 1994. Vol. 15. No. 3. Pp. 579–584.
17. Проблемно-ориентированная информационно вычислительная система, <http://poivs.tsput.ru/ru/Math/NumberTheory/Different/RulerGolomb>.
18. **Киселев А. А.** Высокотемпературная сверхпроводимость. Фундаментальные и прикладные исследования. Выпуск 1. Ленинград: Машиностроение, 1990. 686 с.
19. **Faradzheva M. P., Prikhodko A. V., Konkov O. I., Faradzhev Sh. P.** The nanosecond studies of granular carbon nanostructures based on high temperature superconductors // Journal of Physics: Conference Series. 2018. Vol. 1124. P. 081004.
20. **Ерохин Г. А., Кочержевский В. Г., Петровский А. А.** Структура ближнего поля проволочных антенн // Журнал радиоэлектроники. 1999. № 3. С. 2–2.
21. **Flores-Livas J. A., Boeri L., Sanna A., Profeta G., Arita R.** A perspective on conventional high-temperature superconductors at high pressure: Methods and materials // Physics Reports. 2020. Vol. 856. 29 April. Pp. 1–78.
22. **Гаджимагомедов С. Х., Палчаев Д. К., Рабаданов М. Х., Шабанов Н. С., Палчаев Н. А., Мурлиев Э. К., Эмиров Р. М., Мурлиева Ж. Х.** Керамические материалы на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученные из нанопорошков // Письма в Журнал технической физики. 2016. Т. 42. № 1. С. 9–16.
23. **Palchayev D. K., Gadzhimagomedov S. Kh., Murlieva Zh. Kh., Rabadanov M. Kh., Emirov R. M.** Structure and conductivity of nanostructured YBCO ceramics // Journal of Physics: Conference Series. 2017. Vol. 941. P. 012076.
24. **Мейлихов Е. З.** Структурные особенности ВТСП-керамик и их критический ток и вольт-амперная характеристика // Успехи физических наук. 1993. Т. 163. Вып. 3. С. 27–54.



25. Snider E., Dasenbrock-Gammon N., McBride R., Debessai M., Vindana H., Ven-Catasamy K., Lawler K. V., Salamat A., Dias R. P. Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride // *Nature*. 2020. Vol. 586. No. 7829. Pp. 373–377.

26. Drozdov A. P., Kong P. P., Minkov V. S., et al. Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures // *Nature*. 2019. Vol. 569. No. 7757. Pp. 528–531.

REFERENCES

1. Skrynnikov V., Scientific review: Problems of ensuring electromagnetic compatibility of modern and perspective cellular radio systems (Part 2), *Tekhnologii i sredstva svyazi* [Technologies and Communication Facilities]. (1(118)) (2017) 28–36 (in Russian).

2. Markov G. T., Sazonov D. M., *Antennы* [Antennas], 2nd edition., revised and enlarged, “Energiya” Publishing, Moscow, 1975.

3. Feinberg E. L., *Rasprostraneniye radiovoln vdol zemnoy poverkhnosti*. 2-ye izd. [Radiowave propagation along the Earth’s surface, 2nd edition], Nauka, Fizmatlit, Moscow, 1999 (in Russian).

4. IIEC [6 October 2000] IEC Committee Draft (CD) 85/214/CD: Measurement and evaluation of high frequency (9 kHz to 300 GHz) electromagnetic fields with regard to human exposure. https://www.iec.ch/ords/f?p=103:38:516335895086782:::FSP_ORG_ID,FSP_APEX_PAGE,FSP_PROJECT_ID:1278,20,8559.

5. Tsyun G., Iyan L., Lutsenko V. I., Yun D., Nonequidistant two-dimensional antenna arrays synthesized using Latin squares and cyclic difference sets, *Radiofizika i Elektronika*. 24 (1) (2019) 12–23 (in Russian).

6. Bakhrakh L. D., Zaytsev D. F., Sigov A. S., *Novyye aspekty primeneniya nanotekhnologii v apparature AFAR: nanofotonika i opto-MEMS* [New aspects of using nanotechnology in the active phased arrays equipment: Nanophotonics & Opto-MEMS], *Antennas*. 6 (145) (2009) 84–85 (in Russian).

7. Wolfram S., *Idea makers: personal perspectives on the lives & ideas of some notable people*, Wolfram Media Inc., USA, 2016.

8. Berngardt O. I., Voronov A. L., Grkovich K. V., Optimal signals for spectral measurements at EKB SuperDARN radar: Theory and experiment, *Radio Science*. 50 (6) (2015) 486–500.

9. Berngardt O. I., Voronov A. L., Grkovich K. V., Optimal signals for spectral measurements at EKB SuperDARN radar: Theory and Experiment // *arXiv.org > physics > arXiv:1409.6053*, 1–21, DOI: 10.1002/2014RS005589.

10. Chernoplekov N. A., Superconducting technologies: Current state and prospects of practical application, *Bulletin of the RAS*. 71 (4) (2001) 303–319 (in Russian).

11. Muhortov V. I., Sledkov V. A., Muhortov V. S., High temperature superconductivity for wireless communication application. Part II, *Mikrosistemnaya tekhnika* [Microsystems Engineering]. (9) (2002) 11–18 (in Russian).

12. Hansen R. C., Collin R. E., *Small antenna handbook*, John Wiley & Sons, Inc., USA, Canada, 2011.

13. Braginski A. I., Superconductor electronics: Status and outlook, *J. Supercond. Nov. Magn.* 32 (1) (2019) 23–44.

14. Kon’kov O. I., Prikhod’ko A. V., Microwave experiment on a Costas-array reflecting screen, *Tech. Phys. Lett.* 26 (3) (2000) 236–238.

15. Masterov V. F., Prikhod’ko A. V., Kon’kov O. I., Terukov E. I., Microwave properties of the Cu – C system, *Tech. Phys. Lett.* 21 (1) (1995) 30–32.

16. Prikhodko A. V., Shatkovski E. V., Yastrebov S. G., The studies of the effect of photostimulated changes in thin carbon films, *Int. J. Infrared Milli. Waves*, 15 (3) (1994) 579–584.

17. Problem Oriented Data Processing System. <http://poivs.tsput.ru/ru/Math/> Number Theory/ Different/ RulerGolomb.

18. Kiselev A. A., *Vysokotemperaturnaya sverkhprovodimost. Fundamentalnyye i prikladnyye issledovaniya* [High temperature superconductivity. Fundamental & applied research], Mashinostroyeniye, Leningrad, 1990 (in Russian).

19. Faradzheva M. P., Prikhodko A. V., Konkov O. I., Faradzhev Sh. P., The nanosecond studies of granular carbon nanostructures based on high temperature superconductors, *J. Phys. Conf. Ser.* 1124

(2018) 081004.

20. Erokhin G. A., Kocherzhevsky V. G., Petrovsky A. A., Struktura blizhnego polya provolochnykh antenn [The structure of wire antennas' nearfield], Zhurnal Radioelektroniki [Journal of Radio Electronics]. (3) (1999) 2 (in Russian).

21. Flores-Livas J. A., Boeri L., Sanna A., et al., A perspective on conventional high-temperature superconductors at high pressure: Methods and materials, Phys. Rep. 856 (29 April) (2020) 1–78.

22. Gadzhimagomedov S. K., Palchayev D. K., Rabadanov M. K., et al., $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -based materials manufactured from nanopowders, J. Tech. Phys. Lett. 42 (1) (2016) 4–7.

23. Palchayev D. K., Gadzhimagomedov S. Kh., Murlieva Zh. Kh., et al., Structure and conductivity of nanostructured YBCO ceramics, J. Phys. Conf. Ser. 941 (2017) 012076.

24. Meilikhov E. Z., Structural features, critical currents and current-voltage characteristics of high temperature superconducting ceramics, Phys. Usp. 36 (3) (1993) 129–151.

25. Snider E., Dasenbrock-Gammon N., McBride R., et al., Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride, Nature. 586 (7829) (2020) 373–377.

26. Drozdov A. P., Kong P. P., Minkov V. S., et al., Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures, Nature. 569 (7757) (2019) 528–531.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ФАРАДЖЕВА Мислимат Пиралиевна — кандидат технических наук, доцент кафедры физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

faradzheva_mp@spbstu.ru

ORCID: 0000-0001-9754-3965

ПРИХОДЬКО Александр Владимирович — доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

aleks@physics.spbstu.ru

ORCID: 0000-0002-9015-4251

КОНЬКОВ Олег Игоревич — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия.

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

oleg-1705@yandex.ru

ORCID: 0000-0002-2223-1067

THE AUTHORS

FARADZHEVA Mislimat P.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

faradzheva_mp@spbstu.ru

ORCID: 0000-0001-9754-3965

PRIKHOD'KO Aleksandr V.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

aleks@physics.spbstu.ru

ORCID: 0000-0002-9015-4251

KON'KOV Oleg I.

Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences

26, Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia

oleg-1705@yandex.ru

ORCID: 0000-0002-2223-1067

*Статья поступила в редакцию 30.09.2021. Одобрена после рецензирования 25.11.2021.
Принята 25.11.2021.*

Received 30.09.2021. Approved after reviewing 25.11.2021. Accepted 25.11.2021.

Научная статья

УДК 612.15

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14412>

ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АРТЕРИАЛЬНОЙ СЕТИ ЧЕЛОВЕКА НА ОЦЕНКУ ЗАДЕРЖКИ ПУЛЬСОВОЙ ВОЛНЫ

Н. А. Ушаков ✉, Е. А. Сёмина, А. А. Маркварт, Л. Б. Лиокумович

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

✉ n.ushakoff@spbstu.ru

Аннотация. В статье рассмотрено влияние частотно-зависимых свойств артериальной сети человека на искажение сигнала пульсовой волны (ПВ) и результирующее временное смещение склона и систолического пика сигнала ПВ. При анализе функционирования сердечно-сосудистой системы участок артериальной сети моделировали эквивалентной RC -цепью, представляющей собой фильтр нижних частот. В результате моделирования получены аналитические выражения, позволяющие найти время распространения сигнала ПВ от сердца до точки измерения ПВ. Корректность полученных выражений подтверждена численным моделированием и экспериментальными измерениями.

Ключевые слова: пульсовая волна, передаточная характеристика, сердечно-сосудистая система, задержка пульсовой волны

Финансирование: Исследование поддержано стипендией Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики на 2021 – 2023 годы. Стипендия № СП-5631.2021.4.

Для цитирования: Ушаков Н. А., Сёмина Е. А., Маркварт А. А., Лиокумович Л. Б. Влияние частотных характеристик артериальной сети человека на оценку задержки пульсовой волны // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2021. Т. 14. № 4. С. 158–171. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14412>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14412>

THE INFLUENCE OF HUMAN ARTERIAL NETWORK'S FREQUENCY CHARACTERISTICS ON A PULSE WAVE DELAY ESTIMATION

N. A. Ushakov ✉, E. A. Semina, A. A. Markvart, L. B. Liokumovich

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

✉ n.ushakoff@spbstu.ru

Abstract: The article has examined the influence of frequency-dependent properties of a human arterial network on the distortion of a pulse wave (PW) signal and a resulting temporary displacement of the slope and systolic peak of the PW signal. When analyzing the operation of a cardiovascular system, a section of the arterial network was simulated by an equivalent RC circuit being a low-pass filter. As a result of the simulation, analytical expressions were obtained that allowed to determine the time of the PW signal propagation from a heart to a measuring



point. The correctness of the expressions obtained was confirmed by numerical simulation and experimental measurements.

Keywords: pulse wave, transfer function, cardiovascular system, pulse wave delay

Funding: The research was supported by the scholarship of the President of the Russian Federation for young scientists and postgraduates carrying out advanced research and development in priority areas of modernization of the Russian economy for 2021 – 2023. Scholarship No. SP-5631.2021.4.

For citation: Ushakov N. A., Semina E. A., Markvart A. A., Liokumovich L. B. The influence of human arterial network's frequency characteristics on a pulse wave delay estimation, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 14 (3) (2021) 158–171. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14412>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Согласно данным Министерства здравоохранения Российской Федерации, сердечно-сосудистые заболевания (ССЗ) и вызванные ими осложнения являются основной причиной смертности в России, составляя почти половину регистрируемых смертей. При этом около 20 % летальных исходов от ССЗ приходится на трудоспособное население. Регулярная диагностика состояния сердечно-сосудистой системы (ССС) и соответственно ранняя диагностика возможных проблем, наряду со здоровым питанием и правильным образом жизни, является важной составляющей профилактики ССЗ и улучшения качества жизни населения.

Большинство ССЗ связаны с изменением механических свойств сердечной и сосудистой тканей, а именно, снижением их эластичности. По этой причине при перемещении одного и того же объема крови происходит меньшее изменение объема сосудов, что приводит к повышению артериального давления и, следовательно, нагрузки на сердце. Таким образом, если отслеживать изменение жесткости сосудов, то можно диагностировать многие ССЗ и предотвращать их тяжелое течение. При этом важно, чтобы методика диагностики была широко доступной, безболезненной, неинвазивной и в то же время высоконадежной и точной. Одним из наиболее часто используемых подходов, отвечающих вышеуказанным требованиям, служит регистрация и анализ сигналов пульсовой волны (ПВ). Среди легко интерпретируемых свойств пульсовой волны можно выделить ее скорость распространения по кровеносным сосудам (СРПВ). При повышении жесткости артериальных стенок эта скорость увеличивается, что отражается на снижении времени задержки между сигналами пульсовой волны, измеренными в разных точках. Чаще всего точками для измерения ПВ служат сонная и паховая артерии, поскольку, с одной стороны, они находятся близко к поверхности тела, а с другой, они непосредственно связаны с аортой, что делает такие измерения максимально репрезентативными.

Существует множество методов оценки времени задержки между сигналами пульсовой волны, причем метод пересекающейся касательной (*англ.* Intersecting tangent) [1] получил наибольшее признание в научном сообществе [2]; однако, как было нами показано в статье [3], он обладает крайне низкой устойчивостью к шумам сигнала, а из-за этого могут страдать точность измерений и достоверность диагноза.

Другая проблема, возникающая при оценке скорости ПВ и интерпретации ее значения, — это волновой и частотно-зависимый характер распространения сигнала ПВ по СССР [4 – 6]. Как следствие, результат оценки СРПВ зависит от частоты сердечных сокращений (ЧСС) и для корректных сравнений при отслеживании состояния здоровья в динамике необходимо проводить измерения при одной и той же ЧСС. Согласно методике измерений, обследование проводится для пациента в положении лежа и после 10-минутного (как минимум) отдыха. Однако даже в состоянии покоя, из-за вариабельности ЧСС [7], условия распространения ПВ изменяются в ходе измерения, что неизбежно приводит

к ошибкам определения СРПВ. Согласно исследованиям, метод пересекающейся касательной характеризуется малой чувствительностью к ЧСС, однако его подверженность шумам является его существенным недостатком. Кроме того, как будет показано в данной работе, значения времени задержки ПВ, найденные методом пересекающейся касательной, все же изменяются при изменении ЧСС в силу полуэмпирического характера метода.

В данной работе предложены усовершенствованные методы нахождения задержки ПВ, основанные на анализе физико-математических моделей сигнала ПВ и ССС. К достоинствам предложенных методов относятся низкая чувствительность к шумам и ЧСС, а также возможность оценки интегральных характеристик сердечно-сосудистой системы.

Физико-математическая модель сердечно-сосудистой системы и сигнала пульсовой волны

Поток крови в ССС обусловлен периодическими сокращениями сердечной мышцы, создающими повышенное давление в аорте и остальных артериях, отходящих от нее. Ввиду протяженности артерий имеет место волновой характер распространения области повышенного давления. Также из-за свойств инертности и растяжимости кровеносных сосудов возникает сдвиг по фазе между волной давления и волной потока крови. Кроме того, из-за трения крови со стенками кровеносных сосудов амплитуда волны давления снижается по мере распространения по артериям.

Как следует из гидродинамического рассмотрения движения жидкости по трубе с эластичными стенками, распространение пульсовой волны по ССС может быть однозначно описано эквивалентной электрической схемой [8, 9], где электрическое напряжение выступает эквивалентом давления крови, электрический ток — потока крови, электрическое сопротивление — гидродинамического сопротивления сосудов, электрическая емкость — эластичности сосудистых стенок, индуктивность — инертности потока крови. При этом все законы, справедливые для электрических цепей, будут верны и для такой эквивалентной цепи и могут быть использованы для моделирования ССС.

При численном моделировании работы ССС применяются различные эквивалентные модели, включающие десятки и даже сотни элементов [5, 10, 11]. Однако использование таких сложных моделей делает аналитическое рассмотрение ССС практически невозможным, вследствие чего мы будем использовать трехэлементную модель артериальной системы (рис. 1). Модель включает в себя такие параметры, как характеристическое сопротивление артериальной сети, артериальную эластичность и периферическое сопротивление. Такая модель, хотя и является сильно упрощенной, позволяет тем не менее получать предсказания сигнала пульсовой волны, хорошо соответствующие наблюдаемым экспериментально [12].

Поскольку в систоле сердечная мышца совершает изохорное сокращение, создавая при этом избыточное давление, в такой упрощенной модели сердце можно описать источником напряжения. В свою очередь, датчики пульсовой волны, сигналы которых интерпретируются для нахождения СРПВ, чаще всего строятся на основе измерителей биоимпе-

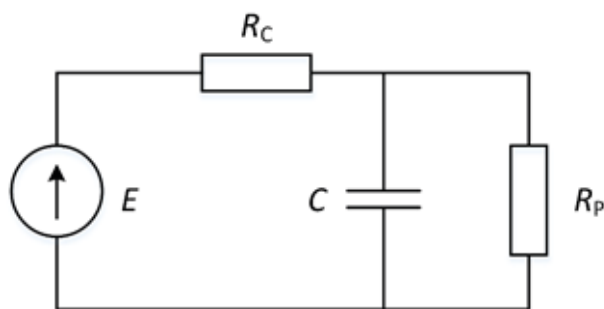


Рис. 1. Трехэлементная эквивалентная схема артериальной сети:

R_c , R_p — гидродинамические сопротивления сосудов сети и их периферической системы, соответственно; C — эластичность сосудистых стенок, E — артериальное давление, создаваемое сердечным сокращением



данса [13, 14], фотоплетизмографии [14, 15], а также пьезоэлектрических элементов [14, 16], и чаще всего устанавливаются на периферических артериях. Отклик таких датчиков формируется в ответ на изменение объема крови или окружающих кровеносный сосуд тканей; таким образом, в выбранной эквивалентной схеме необходимо анализировать ток, протекающий через периферическое сопротивление. Такой же вывод справедлив и для волоконно-оптических датчиков, применение которых для регистрации сигналов пульсовой волны весьма перспективно [3, 17 – 20].

Хотя в данной работе и используется эквивалентная модель с сосредоточенными параметрами, но, строго говоря, ССС представляет собой систему с распределенными параметрами, из-за чего помимо прямой волны, вызванной сердечным сокращением, имеют место вторичные, или отраженные волны. Вторичные волны, отраженные от точек разветвления артериальной сети (преимущественно отражение идет от ответвлений от аорты) имеют запаздывание относительно прямой волны и обуславливают сложный вид сигнала ПВ, имеющий несколько характерных пиков и перегибов (см. далее рис. 2,а).

При описании сигнала ПВ математическими моделями наибольшую точность обеспечивают те, которые учитывают наличие отраженных волн. Одной из самых точных моделей сигнала ПВ, описывающей сигнал с учетом наличия нескольких отраженных волн, является суперпозиция Гауссовых функций [17, 21]. При использовании этой модели сначала производится экстракция сигнальных признаков (систолических пиков и диастолических провалов), затем весь сигнал разбивается на отрезки, соответствующие одиночным сердечным сокращениям. Границами отрезков выступают диастолические провалы. Выделенные таким образом отрезки аппроксимируются функциями вида

$$s(t) = \sum_{i=1}^N a_i \cdot \exp\left(-\frac{(t - \tau_{Ai})^2}{\tau_{li}^2}\right), \quad (1)$$

где N – число Гауссовых функций (обычно оно варьируется от 3 до 6); параметры τ_{Ai} , τ_{li} и a_i отвечают за задержку по времени, ширину и амплитуду i -го слагаемого.

На рис. 2,а приведено сравнение отрезка сигнала пульсовой волны и его аппроксимации моделью (1) с шестью Гауссовыми функциями.

В большинстве работ по моделированию ССС она предполагается линейной системой. Хотя на практике это предположение не совсем корректно, в данной работе мы также будем считать эту систему линейной. Таким образом, благодаря свойству аддитивности, можно рассматривать отклик системы на различные участки возмущающего воздействия (сокращения сердечной мышцы) по отдельности. Для упрощения аналитических

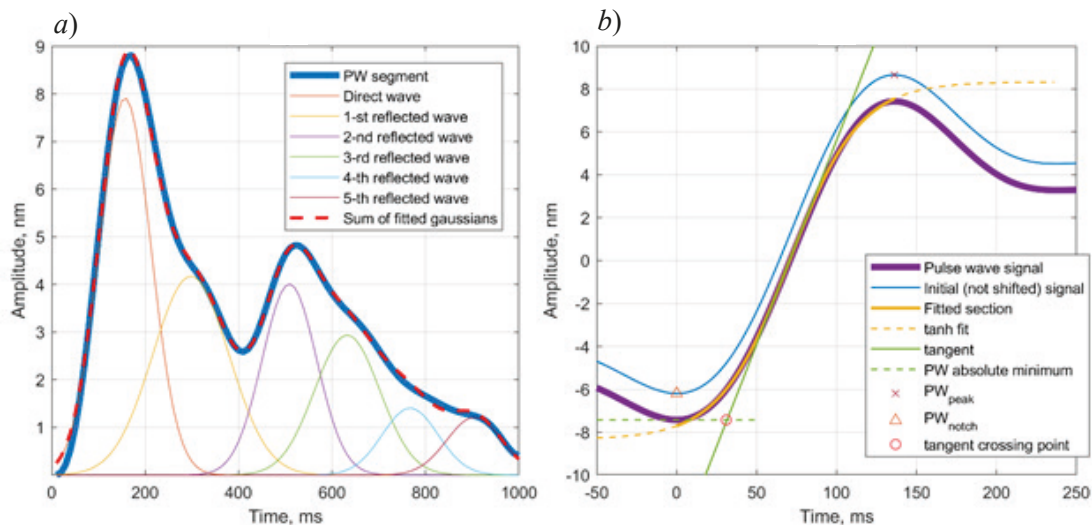


Рис. 2. Примеры аппроксимаций отрезка сигнала пульсовой волны мультигауссовой моделью (а) и систолического пика этого сигнала функцией гиперболического тангенса (б)

выкладок, в данной работе будет рассматриваться только область нарастающего склона систолического пика, поскольку в данном участке пульсовой волны имеет место только прямая волна, вызванная непосредственно сокращением сердечной мышцы. Это делает нарастающий склон систолического пика крайне интересным для анализа, поскольку на данном отрезке сигнала ПВ можно не учитывать волновой характер распространения возмущения артериальных стенок [22]. Тем не менее, ввиду частотно-зависимых свойств ССС, при прохождении нарастающего склона систолического пика через часть артериальной сети, его форма будет меняться, причем характер изменения непосредственно связан со свойствами артериальной сети.

В данной работе изменение давления крови во время систолы будет описываться, как часто делается в научной литературе (см., например, статьи [3, 23]), функцией гиперболического тангенса $\tanh$:

$$s(t) = a \cdot \tanh\left(\frac{t - \tau_A}{\tau_I}\right), \quad (2)$$

где параметры τ_A , τ_I и a соответственно отвечают за задержку по времени, временной масштаб и амплитуду воздействия.

На рис. 2, *b* приведено сравнение области систолического пика сигнала пульсовой волны и аппроксимации его нарастающего склона моделью (2).

Для описания с помощью моделей (1) или (2) пропускания сигналов артериальной сетью необходимо найти импульсную ($h(t)$) и передаточную ($H(\omega)$) функции эквивалентной электрической цепи, изображенной на рис. 1.

Применяя правила сложения сопротивлений при последовательном и параллельном соединении, а также учитывая, что импеданс емкостного элемента равен $1/j\omega t$ (ω — круговая частота), мы можем записать передаточную функцию эквивалентной цепи в виде

$$H(\omega) = \frac{R_p}{R_p + R_c + j\omega C R_p R_c}. \quad (3)$$

Применяя к функции (3) обратное преобразование Фурье, находим импульсную характеристику эквивалентной цепи в виде

$$h(t) = \frac{1}{C R_c} \exp\left(-\frac{t(R_p + R_c)}{C R_p R_c}\right). \quad (4)$$

Выражение (4) для функции $h(t)$ можно переписать в более абстрактном, но и более удобном для анализа виде:

$$h(t) = \begin{cases} 0, & t < 0; \\ b \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right), & t \geq 0, \end{cases} \quad (5)$$

где τ_D — постоянная времени артериальной сети, $\tau_D = (C \cdot R_p \cdot R_c) / (R_p + R_c)$; b — амплитудный масштабный множитель.

Далее сигнал пульсовой волны, измеренный датчиком, $x(t)$, может быть найден как свертка сигнала, описывающего воздействие с импульсной характеристикой $h(t)$. К сожалению, из-за искажения формы сигнала ПВ, задержка τ_A , найденная, например, при помощи аппроксимации склона сигнала по формуле (2), будет отличаться от истинной задержки. В следующем разделе мы найдем соответствующие поправки.

Аналитическое описание сигналов пульсовой волны

Вычисление интеграла свертки Гауссовой функции в формулах (1) и (5) приводит к следующему результату:



$$x(t) = \frac{\sqrt{\pi}A}{2} \cdot \exp\left(\frac{\tau_{li}^2}{4\tau_D^2} - \frac{t - \tau_{Ai}}{\tau_D}\right) \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{\tau_{li}^2 - 2t\tau_D + 2\tau_{Ai}\tau_D}{2\tau_D\tau_{li}}\right) \right], \quad (6)$$

где erfc – комплементарная функция ошибок, $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$; $A = a_i \cdot b$.

Считая, что рассматриваемая функция (1) описывает прямую волну, мы можем использовать выражение (6) для нахождения задержки сигнала ПВ, прошедшего через артериальную сеть.

В первую очередь необходимо помнить, что момент времени τ_{Ai} для сигнала (1) соответствует его максимуму (может быть найден как нуль первой производной сигнала (6)), в то время как момент времени τ_A для сигнала (2) соответствует точке перегиба, или середине нарастающего склона (может быть найден как нуль второй производной сигнала (6)).

Первая и вторая производные функции (6) следует записать в таком виде:

$$x'(t) = A \exp\left(-\left(\frac{t - \tau_{Ai}}{\tau_{li}}\right)^2\right) - \frac{\sqrt{\pi}A\tau_{li}}{\tau_D} \cdot \exp\left(\frac{\tau_{li}^2}{4\tau_D^2} - \frac{t - \tau_{Ai}}{\tau_D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\tau_{li}^2 - 2t\tau_D + 2\tau_{Ai}\tau_D}{2\tau_D\tau_{li}}\right); \quad (7)$$

$$x''(t) = A \exp\left(-\left(\frac{t - \tau_{Ai}}{\tau_{li}}\right)^2\right) \cdot \frac{2\tau_{Ai}\tau_D - \tau_{li}^2 - 2t\tau_D}{\tau_D\tau_{li}^2} + \frac{\sqrt{\pi}A\tau_{li}}{2\tau_D^2} \cdot \exp\left(\frac{\tau_{li}^2}{4\tau_D^2} - \frac{t - \tau_{Ai}}{\tau_D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\tau_{li}^2 - 2t\tau_D + 2\tau_{Ai}\tau_D}{2\tau_D\tau_{li}}\right). \quad (8)$$

Аналитическое нахождение корней функций (7) и (8) является невозможным, поэтому мы их разложили в ряд Тейлора по степеням t в окрестности точки τ_{Ai} . Для получения наиболее простого решения использовали разложение до линейного члена ряда включительно.

Результирующие линеаризованные функции имеют следующий вид:

$$x'_L(t) = \frac{A(\tau_D - t + \tau_{Ai})}{2\tau_D^2} \left[2\tau_D - \sqrt{\pi}\tau_{li} \cdot \exp\left(\frac{\tau_{li}^2}{4\tau_D^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\tau_{li}}{2\tau_D}\right) \right]; \quad (9)$$

$$x''_L(t) = \frac{A(t - \tau_D - \tau_{Ai})}{2\tau_D^3} \left[2\tau_D - \sqrt{\pi}\tau_{li} \cdot \exp\left(\frac{\tau_{li}^2}{4\tau_D^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\tau_{li}}{2\tau_D}\right) \right] - \frac{2A(t - \tau_{Ai})}{\tau_{li}^2} + \frac{A}{\tau_D}. \quad (10)$$

Решая уравнения

$$x'_L(t) = 0 \text{ и } x''_L(t) = 0,$$

получаем следующие выражения для позиций максимума сигнала τ'_{Ai} и точки перегиба τ'_A :

$$\tau'_{Ai} = \tau_{Ai} + \tau_D, \quad (11)$$

$$\tau'_A = \tau_{Ai} + \tau_D - \frac{4\tau_D^2}{4\tau_D^3 - 2\tau_D\tau_{li}^2 - \sqrt{\pi}\tau_{li}^3 \cdot \exp\left(\frac{\tau_{li}^2}{4\tau_D^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\tau_{li}}{2\tau_D}\right)}. \quad (12)$$

Таким образом, при помощи формул (11) и (12) можно точно найти истинное время прихода сигнала ПВ τ_{Ai} после нахождения его свойств и постоянной времени участка артериальной сети, соединяющего сердце и точку измерения пульсовой волны. Время прихода τ_{Ai} , найденное по формулам (11) и (12), соответствует пику волны, в то время как удобнее, как правило, оперировать позицией наиболее крутой части склона или основания волны. Если принять функцию $\tanh$ как более точно описывающую нарастающий склон систолического пика, то точка перегиба совпадет с серединой склона. Для Гауссовой функции эту точку можно найти из условия

$$\exp(-(t - \tau_{Ai})^2/\tau_I^2) = 1/2,$$

откуда получается следующее решение:

$$\tau_A = \tau_{Ai} - \sqrt{-\ln(1/2)}\tau_I. \quad (13)$$

К сожалению, интеграл свертки функций (2) и (5) нельзя взять аналитически, поэтому результат преобразования волны давления, описываемой уравнением (2) для сердечно-сосудистой системы с импульсной характеристикой (5), находили путем численных расчетов.

Численное моделирование сигнала пульсовой волны и нахождение его параметров

Все численные расчеты, выполненные в рамках данной работы, были выполнены в программном пакете MATLAB. Для моделирования сигнала пульсовой волны, измеренного датчиком $x(t)$, вначале вычисляли исходный сигнал $s(t_i)$ по формуле (2), со значениями параметров $\tau_A = 0$, $\tau_I = 1$ и $a = 1$ на интервале $-5 < t_i < 5$ с шагом дискретизации по времени $\delta t = t_{i+1} - t_i = 0,01$. Также вычисляли импульсные характеристики $h(t_i)$ по формуле (5) с параметрами $0,1 < \tau_D < 10$ и $b = 1$ на интервале $0 < t_i < 10$ с шагом дискретизации по времени $\delta t = 0,01$. Таким образом был вычислен массив значений функций $h(t_i)$, и каждому соответствовало свое значение τ_D . Сигнал пульсовой волны, измеренный датчиком, моделировали путем применения операции свертки к массивам воздействия и импульсных характеристик, и для каждого значения τ_D был вычислен соответствующий массив значений модельного сигнала пульсовой волны $x(t_i)$.

В связи с тем, что использованная модель ССС по сути представляет собой фильтр низких частот, сигнал $x(t_i)$ отличается по форме от исходного сигнала $s(t_i)$, причем степень различия растет по мере увеличения постоянной времени τ_D (эквивалентно уменьшению частоты среза фильтра при неизменной длительности склона сигнала). Поскольку основной целью работы является определение степени искажения, вносимого в сигнал артериальной сетью, и нахождение наиболее точного способа оценки времени прихода сигнала пульсовой волны τ_A , моделированные сигналы $x(t_i)$ мы аппроксимировали формулой (2) при помощи метода наименьших квадратов. В результате аппроксимации находили параметры моделированного сигнала пульсовой волны τ'_A , τ'_I и a' , а также среднеквадратическое отклонение (СКО) невязки σ_R .

В контексте данной работы основным интересующим нас параметром является время прихода измеренного сигнала ПВ τ'_A и его связь с истинным временем прихода τ_A . Относительная сложность поиска такой связи заключается в том, что неизвестны как параметры исходного сигнала, так и параметры артериальной сети. Для преодоления этой сложности в анализ был включен дополнительный параметр σ_R . Были проанализированы и аппроксимированы аналитическими выражениями зависимости найденных параметров сигнала ПВ τ_D , τ'_A и τ'_I от среднеквадратического отклонения невязки σ_R , нормированного на амплитуду a' . Полученные зависимости были аппроксимированы следующими аналитическими выражениями:



$$\tau_D = p_1 \sigma_R^{p_2} + p_3 \sigma_R^{p_4}, \quad (14)$$

$$\tau'_A = q_1 \sigma_R^{q_2} + q_3 \sigma_R^{q_4}, \quad (15)$$

$$\tau'_I = 1 + r_1 \sigma_R^{r_2} + r_3 \sigma_R^{r_4}, \quad (16)$$

где $p_1 = 11, p_2 = 0,52, p_3 = 8392, p_4 = 2,61; q_1 = 9,25, q_2 = 0,5, q_3 = 7964, q_4 = 2,66; r_1 = 30,81, r_2 = 0,9, r_3 = 18070, r_4 = 2,99$.

Почти полное соответствие аппроксимирующих кривых зависимостям, полученным в результате численного моделирования, подтверждается значениями коэффициентов детерминации R^2 , которые оказались равными 0,995, 0,997 и 0,994 для выражений (14), (15) и (16), соответственно.

Аргумент функции $\tanh$, которым аппроксимировали измеренный сигнал ПВ, имеет вид

$$t' = \frac{t - \tau'_A}{\tau'_I} = \frac{t - \tau_A - \delta\tau_A}{\tau_I \cdot k_t}. \quad (17)$$

Из условия равенства правой и левой частей уравнения (17), а также благодаря выбору значений параметров исходного сигнала $\tau_A = 0$ и $\tau_I = 1$, получаем следующую связь между параметрами исходного и измеренного сигналов:

$$\delta\tau_A = \tilde{\tau}_A \cdot \tau'_I, \quad \tilde{\tau}_I = k_t,$$

где параметры $\tilde{\tau}_A$ и $\tilde{\tau}_I$ можно найти из аппроксимационных моделей (15) и (16), если исходить из значения нормированного СКО невязки (σ_R/a') .

В результате истинное время прихода сигнала ПВ можно определить как

$$\tau_A = \tau'_A - \tilde{\tau}_A \cdot \tau'_I, \quad (18)$$

Другим параметром, интересным для анализа, является длительность нарастающего склона систолического пика τ_I , которую, в соответствии с формулой (17), можно выразить как

$$\tau_I = \frac{\tau'_I}{\tilde{\tau}_I}. \quad (19)$$

Таким образом, благодаря результатам проведенного моделирования сигналов ПВ, была найдена возможность определить постоянную времени участка артериальной сети и использовать эту информацию для коррекции времени прихода сигнала ПВ, найденного путем аппроксимации сигнала ПВ функциями Гауссова пика вида (1) и гиперболического тангенса вида (2).

Для проверки корректности проведенных выкладок и результатов численного моделирования были проведены дополнительные расчеты. Сигнал ПВ задавали в виде суперпозиции шести Гауссовых функций вида (1), при этом значения параметров τ_{Ai} , τ_{Ii} и a_i для $i = 1, 2, \dots, 6$ были получены аппроксимацией отрезка сигнала ПВ, измеренного на сонной артерии здорового добровольца, соответствующей моделью суперпозиции шести функций вида (1). Методика проведения измерений описана в нашей статье [3]. Для лучшего соответствия реальной ситуации мы промоделировали 100 отрезков сигнала ПВ, для каждого из которых значения параметров τ_{Ai} , τ_{Ii} и a_i получали от разных отрезков экспериментального сигнала ПВ, соответствующих отдельным сердечным сокращениям. Частота дискретизации моделированных сигналов составляла 1 кГц, длительность каждого отрезка сигнала выбиралась равной 1 с. К рассчитанным таким образом сигналам затем применяли фильтр низких частот с частотой среза, варьируемой от 500 до 10 Гц (этот интервал соответствует диапазону изменения постоянной времени фильтра

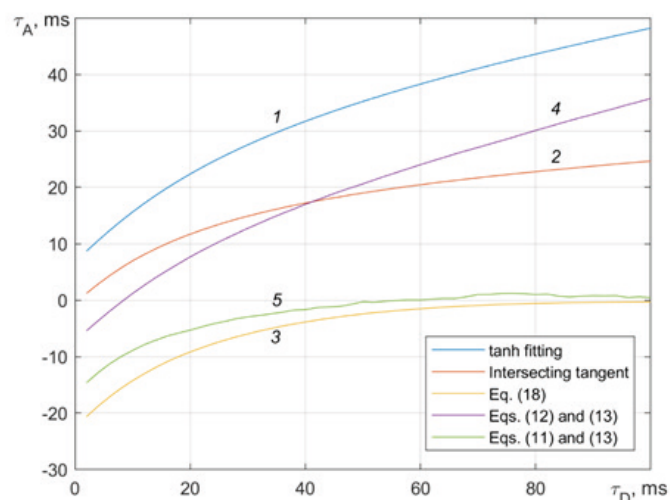


Рис. 3. Зависимости периода времени прихода сигнала ПВ, найденного разными способами, от постоянной времени нарастания импульсной характеристики артериальной сети.

Время прихода сигнала ПВ оценивалось аппроксимацией склонов функцией (2) (кривая 1); методом пересекающейся касательной (Intersecting tangent) (кривая 2); коррекциями значений кривой 1 по формуле (18) (кривая 3), по формулам (12) и (13) (кривая 4) и по формулам (11) и (13) (кривая 5)

от 2 до 100 мс). Для полученного набора отфильтрованных сигналов находили времена прихода τ'_A и τ'_{A1} путем аппроксимации склонов функциями (2) и полных отрезков сигналов функциями (1), соответственно. Аналогичным образом находили времена прихода исходного, нефильтованного сигнала τ_A , которые использовали в качестве опорных значений при проверке выбранных нами методов оценки времени прихода сигнала ПВ. На рис. 3 приведены зависимости времени прихода фильтрованного сигнала от постоянной времени фильтра для разных способов нахождения времени прихода сигнала ПВ. Видно, что полученные нами выражения (11), (12) и (18) для нахождения периода времени прихода в сочетании с оценкой постоянной времени фильтра (14) обеспечивают значительное снижение ошибки определения искомой величины, по сравнению с прямой оценкой τ'_A , а также имеют большую точность, чем общепринятый метод пересекающейся касательной.

Экспериментальная проверка предложенных методов нахождения задержки сигнала пульсовой волны

В дополнение к описанному выше численному моделированию, для проверки предложенных методов нахождения периода времени прихода сигнала пульсовой волны мы провели экспериментальные исследования. С этой целью мы привлекли двоих испытуемых, на которых проводили измерения пульсовой волны на их запястьях и лодыжках (на лучевых и больших большеберцовых артериях, соответственно). Измерения сигналов ПВ производили двумя мультиплексированными волоконно-оптическими интерферометрами Фабри – Перо. Под действием пульсовой волны разность оптических путей интерферометров изменялась, что мы фиксировали при помощи спектральной интерферометрии и соответствующих методов демодуляции сигнала. Подробное описание измерительной установки и методики измерений представлено в статье [3].

В качестве критерия корректности предлагаемых методов мы использовали задержку между сигналами ПВ, измеренными на разных артериях. В силу частотно-зависимого характера распространения ПВ в артериальной сети, в случае даже небольших изменений ЧСС, вызванных вариабельностью сердечного ритма, использование существующих методов нахождения задержки ПВ должно приводить к неточным показаниям, которые окажутся коррелированными с ЧСС. В то же время точные методы, когда

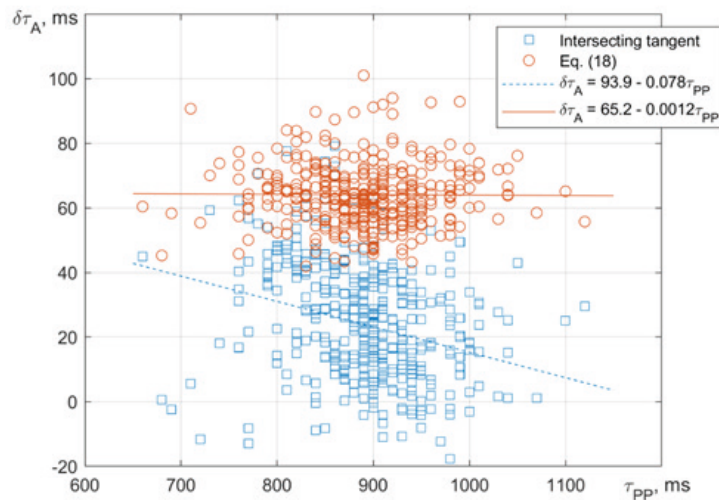


Рис. 4. Экспериментальные точки (маркеры) и аппроксимирующие прямые линии, отражающие зависимости задержки сигнала ПВ между запястьем и лодыжкой от промежутка времени между ударами сердца для двух методов обработки эксперимента: пересекающейся касательной (данные красного цвета) и нашего метода, использующего определение положения склонов с коррекцией по формуле (18) (данные синего цвета)

влияние частотного спектра сигнала ПВ на определение задержки нивелировано, должны обеспечивать показания задержки ПВ, не зависящие от ЧСС. На рис. 4 приведены зависимости задержки между сигналами пульсовой волны, измеренными на запястьях и на лодыжках, причем задержку оценивали при помощи методов пересекающейся касательной, аппроксимации систолического склона сигнала ПВ функцией (2) и коррекции последнего при помощи формулы (18).

Помимо этого, задержку между сигналами ПВ мы находили путем аппроксимации отрезков сигнала ПВ моделями вида (1) и последующей коррекции при помощи формул (11) и (13), однако, в силу крайне малых отклонений от значений, полученных при помощи выражения (18), мы их не приводим на графике. Значения, полученные путем аппроксимации склона ПВ формулой (2) без коррекции также не показаны (для удобства восприятия графиков), поскольку имеют еще более выраженную зависимость, чем значения, полученные методом пересекающейся касательной. Также представлены аппроксимации полученных зависимостей уравнениями прямых. На рис. 4 видна практически полная компенсация ошибок определения задержки сигнала ПВ при помощи предложенного метода, что позволит использовать разработанный физико-математический аппарат для высокоточной обработки сигналов ПВ в медицинской диагностике и научных исследованиях.

Заключение

В статье проведен теоретический анализ влияния частотных свойств артериальной сети на условия распространения пульсовой волны. Предложен метод оценки частотных свойств участка артериальной сети. Получены аналитические выражения, позволяющие находить время прихода сигнала ПВ при аппроксимации склонов систолических пиков функцией гиперболического тангенса ($\tanh$) и отрезков сигнала ПВ – мультигауссовой моделью. Высокая точность предложенных подходов нахождения периода времени прихода сигнала ПВ подтверждена при помощи численного моделирования и путем обработки экспериментальных сигналов ПВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hermeling E., Reesink K. D., Reneman R. S., Hoeks A. P. G. Measurement of local pulse wave velocity: effects of signal processing on precision // *Ultrasound Medicine and Biology*. 2007. Vol. 33. No. 5. Pp. 774–781.

2. **Wilkinson I. B., McEniery C., Schillaci G., Boutouyrie P., Segers P., Donald A., Chowienczyk Ph. J.** ARTERY Society guidelines for validation of non-invasive haemodynamic measurement devices: Part 1, Arterial pulse wave velocity // *Artery Research*. 2010. Vol. 4. No. 2. Pp. 34–40.
3. **Ushakov N. A., Markvart A. A., Liokumovich L. B.** Pulse wave velocity measurement with multiplexed fiber optic Fabry – Perot interferometric sensors // *IEEE Sensors Journal*. 2020. Vol. 20. No. 19. Pp. 11302–11312.
4. **Tan I., Butlin M., Spronck B., Xiao H., Avolio A.** Effect of heart rate on arterial stiffness as assessed by pulse wave velocity // *Current Hypertension Reviews*. 2018. Vol. 14. No. 2. Pp. 107–122.
5. **Xiao H., Butlin M., Tan I., Avolio A.** Effects of cardiac timing and peripheral resistance on measurement of pulse wave velocity for assessment of arterial stiffness // *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7. No. 1. Pp. 1–10.
6. **Papaioannou G., Oikonomou E., Lazaros G., et al.** The influence of resting heart rate on pulse wave velocity measurement is mediated by blood pressure and depends on aortic stiffness levels: Insights from the Corinthia study // *Physiological Measurement*. 2019. Vol. 40. No. 5. P. 055005.
7. **Malik M., Bigger J. T., Camm A. J., Kleiger R. E., Malliani A., Moss A. J., Schwartz P. J.** Heart rate variability: Standards of measurement, physiological interpretation, and clinical use // *Circulation*. 1996. Vol. 93. No. 5. Pp. 1043–1065.
8. **Westerhof N., Noordergraaf A.** Arterial viscoelasticity: A generalized model: Effect on input impedance and wave travel in the systematic tree // *Journal of Biomechanics*. 1970. Vol. 3. No. 3. Pp. 357–379.
9. **Jager G. N., Westerhof N., Noordergraaf A.** Oscillatory flow impedance in electrical analog of arterial system: Representation of sleeve effect and non-Newtonian properties of blood // *Circulation Research*. 1965. Vol. 16. No. 2. Pp. 121–133.
10. **Avolio A. P.** Multi-branched model of the human arterial system // *Medical & Biological Engineering & Computing*. 1980. Vol. 18. No. 6. Pp. 709–718.
11. **Heldt T., Mukkamala R., Moody G. B., Mark R. G.** CVSim: An open-source cardiovascular simulator for teaching and research // *The Open Pacing, Electrophysiology & Therapy Journal*. 2010. Vol. 3. January. Pp. 45–54.
12. **Stergiopoulos N., Westerhof B. E., Westerhof N.** Total arterial inertance as the fourth element of the windkessel model // *American Journal of Physiology – Heart and Circulatory Physiology*. 1999. Vol. 276. No. 1. Pp. H81–H88.
13. **Kusche R., Klimach P., Ryschka M.** A multichannel real-time bioimpedance measurement device for pulse wave analysis // *IEEE Transactions on Biomedical Circuits & Systems*. 2018. Vol. 12. No. 3. Pp. 614–622.
14. **Pielmuş A.-G., Osterland D., Klum M., et al.** Correlation of arterial blood pressure to synchronous piezo, impedance and photoplethysmographic signal features // *Current Directions in Biomedical Engineering*. 2017. Vol. 3. No. 2. Pp. 749–753.
15. **Moço A. V., Stuijk S., de Haan G.** New insights into the origin of remote PPG signals in visible light and infrared // *Scientific Reports*. 2018. Vol. 8. May 31. P. 8501.
16. **Vardoulis O., Saponas T. S., Morris D., Villar N., Smith G., Patel S., Desney T.** *In vivo* evaluation of a novel, wrist-mounted arterial pressure sensing device versus the traditional hand-held tonometer // *Medical Engineering & Physics*. 2016. Vol. 38. No. 10. Pp. 1063–1069.
17. **Ushakov N., Markvart A., Kulik D., Liokumovich L.** Comparison of pulse wave signal monitoring techniques with different fiber-optic interferometric sensing elements // *Photonics*. 2021. Vol. 8. No. 5. P. 142.
18. **Wang J., Liu K., Sun Q., Ni X., Ai F., Wang S., Yan Z., Liu D.** Diaphragm-based optical fiber sensor for pulse wave monitoring and cardiovascular diseases diagnosis // *Journal of Biophotonics*. 2019. Vol. 12. No. 10. P. e201900084.
19. **Domingues M. F., Tavares C., Alberto N., Radwan A., André P., Antunes P.** High rate dynamic monitoring with Fabry – Perot interferometric sensors: An alternative interrogation technique targeting biomedical applications // *Sensors*. 2019. Vol. 19. No. 21. P. 4744.
20. **Haseda Y., Bonafacino J., Tam H.-Y., Chino S., Koyama S., Ishizawa H.** Measurement of pulse wave signals and blood pressure by a plastic optical fiber FBG sensor // *Sensors*. 2019. Vol. 19. No. 23. P. 5088.



21. **Couceiro R., Carvalho P., Paiva R. P., et al.** Assessment of cardiovascular function from multi-Gaussian fitting of a finger photoplethysmogram // *Physiological Measurement*. 2015. Vol. 36. No. 9. Pp. 1801–1826.
22. **Li J. K. J.** Time domain resolution of forward and reflected waves in the aorta // *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*. 1986. Vol. BME-33. No. 8. Pp. 783–785.
23. **Solà J., Vetter R., Renevey P., Chételat O., Sartori C., Rimoldi S. F.** Parametric estimation of pulse arrival time: A robust approach to pulse wave velocity // *Physiological Measurement*. 2009. Vol. 30. No. 7. Pp. 603–615.

REFERENCES

1. **Hermeling E., Reesink K. D., Reneman R. S., Hoeks A. P. G.,** Measurement of local pulse wave velocity: effects of signal processing on precision, *Ultrasound Med. Biol.* 33 (5) (2007) 774–781.
2. **Wilkinson I. B., McEniery C., Schillaci G., et al.,** ARTERY Society guidelines for validation of non-invasive haemodynamic measurement devices: Part 1, Arterial pulse wave velocity, *Artery Res.* 4 (2) (2010) 34–40.
3. **Ushakov N. A., Markvart A. A., Liokumovich L. B.,** Pulse wave velocity measurement with multiplexed fiber optic Fabry – Perot interferometric sensors, *IEEE Sens. J.* 20 (19) (2020) 11302–11312.
4. **Tan I., Butlin M., Spronck B., et al.,** Effect of heart rate on arterial stiffness as assessed by pulse wave velocity, *Curr. Hypertens. Rev.* 14 (2) (2018) 107–122.
5. **Xiao H., Butlin M., Tan I., Avolio A.,** Effects of cardiac timing and peripheral resistance on measurement of pulse wave velocity for assessment of arterial stiffness, *Sci. Rep.* 7 (1) (2017) 1–10.
6. **Papaioannou G., Oikonomou E., Lazaros G., et al.,** The influence of resting heart rate on pulse wave velocity measurement is mediated by blood pressure and depends on aortic stiffness levels: Insights from the Corinthia study, *Physiol. Meas.* 40 (5) (2019) 055005.
7. **Malik M., Bigger J. T., Camm A. J., et al.,** Heart rate variability: Standards of measurement, physiological interpretation, and clinical use, *Circulation.* 93 (5) (1996) 1043–1065.
8. **Westerhof N., Noordergraaf A.,** Arterial viscoelasticity: A generalized model: Effect on input impedance and wave travel in the systematic tree, *J. Biomech.* 3 (3) (1970) 357–379.
9. **Jager G. N., Westerhof N., Noordergraaf A.,** Oscillatory flow impedance in electrical analog of arterial system: Representation of sleeve effect and non-Newtonian properties of blood, *Circ. Res.* 16 (2) (1965) 121–133.
10. **Avolio A. P.,** Multi-branched model of the human arterial system, *Med. Biol. Eng. Comput.* 18 (6) (1980) 709–718.
11. **Heldt T., Mukkamala R., Moody G. B., Mark R. G.,** CVSim: An open-source cardiovascular simulator for teaching and research, *Open Pacing, Electrophysiol. Ther. J.* 2010. Vol. 3 (January) (2010) 45–54.
12. **Stergiopoulos N., Westerhof B. E., Westerhof N.,** Total arterial inertance as the fourth element of the windkessel model, *Am. J. Physiol. Heart Circ. Physiol.* 276 (1) (1999) H81–H88.
13. **Kusche R., Klimach P., Ryschka M.,** A multichannel real-time bioimpedance measurement device for pulse wave analysis, *IEEE Trans. Biomed. Circuits Syst.* 12 (3) (2018) 614–622.
14. **Pielmuş A.-G., Osterland D., Klum M., et al.,** Correlation of arterial blood pressure to synchronous piezo, impedance and photoplethysmographic signal features, *Curr. Dir. Biomed. Eng.* 3 (2) (2017) 749–753.
15. **Moço A. V., Stuijk S., de Haan G.,** New insights into the origin of remote PPG signals in visible light and infrared, *Sci. Rep.* 8 (May 31) (2018) 8501.
16. **Vardoulis O., Saponas T. S., Morris D., et al.,** *In vivo* evaluation of a novel, wrist-mounted arterial pressure sensing device versus the traditional hand-held tonometer, *Med. Eng. Phys.* 38 (10) (2016) 1063–1069.
17. **Ushakov N., Markvart A., Kulik D., Liokumovich L.,** Comparison of pulse wave signal monitoring techniques with different fiber-optic interferometric sensing elements, *Photonics.* 8 (5) (2021) 142.
18. **Wang J., Liu K., Sun Q., et al.,** Diaphragm-based optical fiber sensor for pulse wave monitoring and cardiovascular diseases diagnosis, *J. Biophotonics.* 12 (10) (2019) e201900084.
19. **Domingues M. F., Tavares C., Alberto N., et al.,** High rate dynamic monitoring with Fabry – Perot interferometric sensors: An alternative interrogation technique targeting biomedical

applications, *Sensors*. 19 (21) (2019) 4744.

20. Haseda Y., Bonafacino J., Tam H.-Y., et al., Measurement of pulse wave signals and blood pressure by a plastic optical fiber FBG sensor, *Sensors*. 19 (23) (2019) 5088.

21. Couceiro R., Carvalho P., Paiva R. P., et al., Assessment of cardiovascular function from multi-Gaussian fitting of a finger photoplethysmogram, *Physiol. Meas.* 36 (9) (2015) 1801–1826.

22. Li J. K. J., Time domain resolution of forward and reflected waves in the aorta, *IEEE Trans. Biomed. Eng.* BME-33 (8) (1986) 783–785.

23. Solà J., Vetter R., Renevey P., et al., Parametric estimation of pulse arrival time: A robust approach to pulse wave velocity, *Physiol. Meas.* 30 (7) (2009) 603–615.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

УШАКОВ Николай Александрович — кандидат физико-математических наук, доцент Высшей школы прикладной физики и космических технологий Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

n.ushakoff@spbstu.ru

ORCID: 0000-0002-3480-2779

СЁМИНА Екатерина Александровна — инженер Высшей школы прикладной физики и космических технологий Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

feanaara@gmail.com

ORCID: 0000-0003-0389-5578

МАРКВАРТ Александр Александрович — ассистент Высшей школы прикладной физики и космических технологий Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

markvart_aa@spbstu.ru

ORCID: 0000-0001-8080-0830

ЛИОКУМОВИЧ Леонид Борисович — доктор физико-математических наук, профессор Высшей школы прикладной физики и космических технологий Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

leonid@spbstu.ru

ORCID: 0000-0001-5988-1429

THE AUTHORS

USHAKOV Nikolai A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

n.ushakoff@spbstu.ru

ORCID: 0000-0002-3480-2779

SEMINA Ekaterina A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

feanaara@gmail.com

ORCID: 0000-0003-0389-5578



MARKVART Aleksandr A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
markvart_aa@spbstu.ru
ORCID: 0000-0001-8080-0830

LIOKUMOVICH Leonid B.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
leonid@spbstu.ru
ORCID: 0000-0001-5988-1429

Статья поступила в редакцию 26.10.2021. Одобрена после рецензирования 14.11.2021.
Принята 14.11.21.
Received 26.10.2021. Approved after reviewing 14.11.2021. Accepted 14.11.21.

Научная статья

УДК 535.3, 535-15, 535.417

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14413>

СООТНОШЕНИЕ РАО – КРАМЕРА ДЛЯ ОЦЕНКИ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ С ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКИМ ИНТЕРФЕРОМЕТРОМ ФАБРИ – ПЕРО ПРОИЗВОЛЬНОЙ ДОБРОТНОСТИ

А. А. Маркварт ✉, **Л. Б. Ликумович**, **Н. А. Ушаков**

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

✉ markvart_aa@spbstu.ru

Аннотация. Работа посвящена получению аналитического соотношения для оценки разрешающей способности измерений с использованием внешнего волоконно-оптического интерферометра Фабри – Перо с произвольными коэффициентами отражения зеркал при его спектральном опросе. Разрешающую способность определяли в рамках формализма Рао – Крамера. Для аналитической оценки разрешения сначала находили предел Рао – Крамера, предполагая отсутствие расходимости света в зазоре интерферометра, которую затем учитывали через введение эффективного коэффициента отражения второго зеркала. Характеристики последнего определяли численными расчетами для широкого диапазона параметров интерферометра. Найденное итоговое соотношение связывает среднеквадратичное отклонение (СКО) измеренных величин зазора интерферометра с уровнем аддитивных шумов его спектрального сигнала и позволяет определять оптимальные параметры интерферометра, обеспечивающие его наилучшую разрешающую способность. Получены выражения для среднего уровня и СКО спектральной отражательной характеристики интерферометра.

Ключевые слова: интерферометр Фабри – Перо, волоконно-оптический, разрешающая способность, соотношение Рао – Крамера, расходимость

Финансирование: Исследование поддержано стипендией Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики на 2021 – 2023 годы. Стипендия № СП-5971.2021.4.

Для цитирования: Маркварт А. А., Ликумович Л. Б., Ушаков Н. А. Соотношение Рао – Крамера для оценки разрешающей способности измерений с волоконно-оптическим интерферометром Фабри – Перо произвольной добротности // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2021. Т. 14. № 4. С. 172–189. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14413>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14413>

ESTIMATING THE MEASUREMENT RESOLUTION OF AN ARBITRARY FINESSE FIBER-OPTIC FABRY – PEROT INTERFEROMETER VIA CRAMER – RAO BOUND

A. A. Markvart , L. B. Liokumovich, N. A. Ushakov

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

markvart_aa@spbstu.ru

Abstract: The work is devoted to obtaining an analytical ratio for estimating the resolution of measurements using a fiber-optic Fabry – Perot interferometer with an arbitrary mirrors' reflectivity and its spectral interrogation. For this purpose, we used the Rao – Cramer formalism. The corresponding analytical expression was first obtained under the assumption that there was no light divergence in the interferometer gap, and then the divergence was taken into account by introducing the effective reflection coefficient of the second mirror. Characteristics of the latter we found numerically for a wide range of interferometer parameters. The found relation connects the root-mean-square deviation of the measured values of the interferometer gap with the level of additive noise of the spectral signal of the interferometer and makes it possible to find the optimal parameters of the interferometer that provide the best resolution. Also, expressions for the mean level and standard deviation of the fiber-optic Fabry – Perot interferometer reflectivity characteristic were obtained.

Keywords: Fabry – Perot interferometer, fiber-optic, resolution, Cramer – Rao bound, divergence

Funding: The research was supported by the scholarship of the President of the Russian Federation for young scientists and postgraduates carrying out advanced research and development in priority areas of modernization of the Russian economy for 2021 – 2023. Scholarship No. SP-5971.2021.4.

For citation: Markvart A. A., Liokumovich L. B., Ushakov N. A., Estimating the measurement resolution of an arbitrary finesse fiber-optic Fabry – Perot interferometer via Cramer – Rao bound, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 14 (4) (2021) 172–189. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14413>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

На сегодняшний день волоконно-оптические измерения широко распространены в мировой практике [1]. Волоконное исполнение интерферометрических датчиков имеет ряд преимуществ перед электрическими аналогами. Среди них электромагнитная нейтральность, устойчивость к высоким перепадам температуры и давления, влажности, сопротивление химической коррозии, биологическая совместимость, электробезопасность, компактные размеры. Благодаря указанным свойствам, такие датчики особенно востребованы в пространствах с агрессивными условиями среды, а также с повышенными требованиями к электробезопасности и компактности датчиков, например, в нефтегазовой промышленности [2], мониторинге зданий и сооружений [3 – 5], контроле природных и техногенных объектов [6], в электроэнергетике [7], ядерной энергетике [8, 9], медицине [10 – 12] и других.

В связи с запросами конечных потребителей таких датчиков на постоянное улучшение точности измерений, ведутся широкие научные исследования волоконно-интерферометрических датчиков, направленные на оптимизацию их характеристик.

К одной из привлекательных и часто применяемых схем волоконно-интерферометрического датчика относится схема с так называемым внешним волоконным интерферометром Фабри – Перо (ВВИФП) [13]. Достоинствами последнего выступают относительная простота структуры и при этом возможность реализации датчиков различных физических величин: от измерителей микроперемещений до датчиков температуры [13 – 20]. Перспективным методом опроса ВВИФП считается спектральная интерферометрия, которая заключается в регистрации и обработке спектральной зависимости отражения либо пропускания интерферометра, т. е. зависимости относительного уровня интенсивности отраженного от ВВИФП или прошедшего через него света от длины волны [21]. Такой подход дает возможность проведения абсолютных измерений [21], обеспечивает широкий динамический диапазон, высокую разрешающую способность измерений, удобство мультиплексирования нескольких ВВИФП.

Аппаратура для регистрации может быть представлена в двух основных конфигурациях:

широкополосный источник света на входе и оптический спектрометр на выходе;
перестраиваемый во времени узкополосный лазер и фотоприемник [11, 21].

Обработка зарегистрированной спектральной зависимости позволяет определять значение длины интерферометра L , т. е. расстояния между отражающими поверхностями, которое они образуют. А изменения величины L , в свою очередь, могут быть пересчитаны в значение измеряемого воздействия на интерферометр [22].

Одной из основных характеристик любого датчика служит разрешающая способность измерений. В частности, для ВВИФП такой характеристикой является разрешение по измерению L , которое зависит от многих факторов [22, 23]. Это шумы измерительной аппаратуры, механические и терморелактивные шумы, а также устойчивость используемого алгоритма вычисления целевого параметра к искажениям интерференционного сигнала [24]. При этом в ходе разработки и тестирования датчика полезно иметь возможность оценить предельный достижимый уровень разрешения, ограниченный влиянием шумов измерительной аппаратуры. Это позволяет обоснованно выбирать необходимые параметры чувствительного элемента, формировать требования к уровню шумов в схеме, а также оценивать эффективность тех или иных способов обработки регистрируемых спектральных осцилляций отражения или пропускания интерферометра. Для определения данного предела разрешения удобно использовать известное соотношение Рао – Крамера [22, 25].

Ранее модель предела разрешающей способности определения L была построена для слабодобротного ВВИФП при спектральном интерферометрическом опросе с использованием интеррогатора со сканированием длины волны [22, 23] (слабодобротным считается ВВИФП, коэффициенты отражения зеркал которого много меньше единицы). В этом случае можно пренебречь многократными переотражениями и рассматривать двухлучевую схему. Такой вариант ВВИФП широко используется в интерферометрических измерениях при простом построении схемы, когда зеркалами выступают непосредственно торцы стеклянных волокон с коэффициентами отражения на границе с воздухом, равными 3,5 %. Однако можно значительно улучшить разрешение ВВИФП, если увеличивать коэффициент отражения второго зеркала [26]. Ясно, что для конкретной задачи и условий создания схемы можно попытаться отыскать оптимальные параметры, например коэффициенты отражения ВВИФП, которые бы обеспечивали наилучшую разрешающую способность измерений.

Настоящая работа нацелена на построение аналитической оценки разрешающей способности измерений значения L при спектральном интерферометрическом опросе ВВИФП с произвольными значениями коэффициентов отражения зеркал.

Спектральная зависимость отражения внешнего волоконного интерферометра Фабри – Перо и соотношение Рао – Крамера при оценке значения L

В данной работе анализируется схема внешнего волоконного интерферометра Фабри – Перо, который формируется между торцом подводящего одномодового оптического волокна с коэффициентом отражения R_1 и внешним зеркалом с коэффициентом



отражения R_2 , установленным параллельно торцу волокна на расстоянии L , называемом длиной или базой интерферометра. Зазор между зеркалами может быть воздушным либо заполненным диэлектрическим материалом с показателем преломления n . Коэффициент R_1 определяется либо различием значения n и показателя преломления сердцевины волокна, либо может дополнительно регулироваться нанесенным на торец диэлектрическим покрытием.

Схематичное изображение ВВИФП представлено на рис. 1. Рассмотрение такой схемы осложняется монотонной расходимостью пучка при прохождении внутри зазора интерферометра, что значительно затрудняет анализ характеристик интерференционного сигнала и оптимизацию основных параметров конструкции. Можно рассматривать варианты построения ВВИФП с коллимацией или фокусировкой пучка внутри интерферометра, например, с микролинзой между торцом волокна и внешним зеркалом, либо с применением града на выходе волокна [27, 28]. Однако в первом случае неизбежно существенное увеличение габаритов, в том числе увеличение расстояния L , что значительно ухудшает и качество измерений [22]. Применение града (второй случай), торец которого соответствует внутреннему зеркалу интерферометра, позволяет использовать малые значения L , но также неизбежно усложняет конструкцию и увеличивает ее габариты. Поэтому вариант ВВИФП, показанный на рис. 1, представляется привлекательным и во многих случаях предпочтительным, и мы выбрали и рассматриваем именно эту схему.

Спектральная зависимость отражения от ВВИФП S_{FP} определяется многолучевой интерференцией, обусловленной многократными переотражениями от зеркал интерферометра, и рассчитывается по следующей формуле [29]:

$$S_{FP}(L, \lambda) = \left| \sqrt{R_1} + \frac{T_1}{\sqrt{R_1}} \sum_{m=1}^{\infty} (R_1 R_2)^{\frac{m}{2}} \Lambda(mL, \lambda) e^{j\left(\frac{4\pi n m L}{\lambda} + \pi + \theta(mL, \lambda)\right)} \right|^2, \quad (1)$$

где λ — длина волны света; $T_1 = (1 - R_1)$ — коэффициент пропускания на торце подводящего волокна по мощности; $4\pi n m L / \lambda$, рад, — фазовый набег при m -кратном прохождении через зазор интерферометра; функции $\Lambda(mL, \lambda)$ и $\theta(mL, \lambda)$ учитывают эффективность и

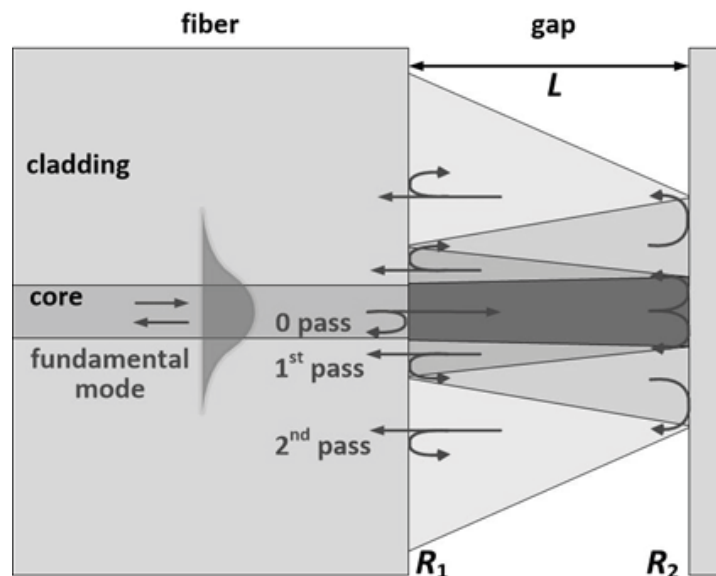


Рис. 1. Схематичное изображение ВВИФП:

торец подводящего одномодового оптического волокна (fiber), состоящего из сердцевины (core) и оболочки (cladding) с коэффициентом отражения R_1 , расположен на расстоянии L от внешнего зеркала с коэффициентом отражения R_2 ; стрелками показано прохождение (pass) основной моды волокна (fundamental mode) и световых волн в зазоре интерферометра

дополнительный фазовый набег при возбуждении поля моды волной, m -кратно отраженной от внешнего зеркала.

При записи выражения (1) мы полагаем спектральную плотность мощности источника излучения равномерной и единичной, т. е. рассматриваем S_{FP} как собственную нормированную характеристику интерферометра. В реальных условиях для получения S_{FP} необходимо предварительно измерять спектральную зависимость входного излучения интерферометра и производить соответствующую нормировку зарегистрированной зависимости отраженного от ВВИФП света. Выражение (1) можно представить в удобной для дальнейшего анализа форме [29]:

$$\begin{aligned} S_{\text{FP}}(L, \lambda) = & R_1 + \frac{T_1^2}{R_1} \sum_{m=1}^{\infty} (R_1 R_2)^m \Lambda^2(mL, \lambda) + \\ & + 2T_1 \sum_{m=1}^{\infty} (R_1 R_2)^{\frac{m}{2}} \Lambda(mL, \lambda) \cos\left(\frac{4\pi n mL}{\lambda} + \pi + \theta(mL, \lambda)\right) + \\ & + 2\frac{T_1^2}{R_1} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=k+1}^{\infty} (R_1 R_2)^{\frac{m+k}{2}} \Lambda(mL, \lambda) \Lambda(kL, \lambda) \cos\left(\frac{4\pi n(m-k)L}{\lambda} + \theta(mL, \lambda) - \theta(kL, \lambda)\right). \end{aligned} \quad (2)$$

Поскольку Λ изменяется с варьированием длины волны λ относительно слабо, средний уровень $\bar{S}$ осцилляций S_{FP} определим как первые два слагаемые в выражении (2), которые не содержат явных осцилляций от длины волны:

$$\bar{S}(R_1, R_2, L, \lambda) = R_1 + \frac{T_1^2}{R_1} \sum_{m=1}^{\infty} (R_1 R_2)^m \Lambda^2(mL, \lambda). \quad (3)$$

Отметим, что выражение (1) отличается от аналогичного выражения для интерферометра Фабри – Перо с коллимированным излучением между зеркалами наличием компонент $\Lambda(mL, \lambda)$, $\theta(mL, \lambda)$, учитывающих расходимость излучения при многократном прохождении через зазор интерферометра и нетривиально зависящих от длины m -го прохода и длины волны λ . Из-за этого, в отличие от традиционного выражения для интерферометра Фабри – Перо [13], ряды (1) или (2) не удастся свести к аналитическим выражениям, содержащим функцию Эйри, или подобным выражениям.

Поперечное распределение поля одномодового волокна близко к распределению Гаусса, поэтому распространение излучение в зазоре ВВИФП обычно рассматривают как гауссов пучок. В такой модели выражения для $\Lambda(mL, \lambda)$ и $\theta(mL, \lambda)$ можно записать в следующем виде [29]:

$$\begin{aligned} \Lambda(mL, \lambda) &= \frac{1}{\sqrt{1 + m^2 L^2 / z_R^2(\lambda)}}, \\ \theta(mL, \lambda) &= -\arctg(mL / z_R(\lambda)), \end{aligned} \quad (4)$$

где $z_R = \pi w_0^2 / \lambda$ – рэлеевская длина гауссова пучка; величина w_0 характеризует радиус гауссова пучка в перетяжке по уровню падения интенсивности в e^2 раз, т. е. соответствует радиусу модового пятна волокна.

На рис. 2 показаны примеры зависимостей, рассчитанных на основе формул (1) и (4), которые наглядно демонстрируют проявление характерных отличий этих зависимостей от традиционных функций $S_{\text{FP}}(L, \lambda)$ с ростом добротности интерферометра, например явную асимметрию формы зависимостей относительно экстремумов.

При практическом измерении спектральной передаточной функции ВВИФП современные системы опроса обычно регистрируют набор отсчетов $S_{\text{FP}i} = S_{\text{FP}}(L, \lambda_i)$, где i – но-



мер отсчета. Обычно используется равномерный шаг по длине волны $\Delta = \lambda_{i+1} - \lambda_i$, и можно записать $\lambda_i = \lambda_0 + \Delta \cdot i$, где λ_0 – центр диапазона сканирования длины волны, а номер отсчета меняется в пределах от $-(N-1)/2$ до $(N-1)/2$ (N – количество спектральных отсчетов). Общий спектральный интервал сканирования длины волны $\Delta\lambda = \Delta \cdot (N-1)$.

Далее учтем наличие аддитивного шума измерительной аппаратуры, который будем полагать белым и гауссовым. Тогда фактически регистрируемые отсчеты можно записать в виде $S'_i = S_{\text{FP}i} + \delta s_i$, где шумовые добавки δs_i будем полагать независимыми случайными величинами с одинаковым гауссовым распределением и дисперсией $\sigma_{\delta s}^2$.

В результате при нахождении значения L по отсчетам S'_i искомое выражение будет иметь дисперсию σ_L^2 не ниже значения, задаваемого пределом Рао – Крамера [22, 25]:

$$\sigma_L = \left[\frac{1}{\sigma_{\delta s}^2} \sqrt{\sum_{i=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \left(\frac{\partial S_{\text{FP}i}}{\partial L} \right)^2} \right]^{-1}. \quad (5)$$

На основе выражения (5), для модели (1) и (4) можно проводить численный расчет σ_L с учетом параметров n , R_1 , R_2 , w_0 , λ_0 и N (примеры получаемых зависимостей показаны далее в конце статьи). Анализ σ_L путем численного расчета при большом количестве параметров, многие из которых в разрабатываемой системе можно варьировать, вообще говоря, неудобен, и уверенный поиск оптимальной системы параметров становится трудоемким. Однако нахождение явного аналитического выражения для σ_L путем подстановки выражения (1) или (2) в формулу (5) вызывает затруднения, так как не удастся суммировать входящие в них ряды из-за наличия сложных и зависящих от m компонент $\Lambda(mL, \lambda)$ и $\theta(mL, \lambda)$.

Для получения относительно простого соотношения для σ_L в данном рассмотрении предлагается следующий подход. Сначала нужно получить выражения в пренебрежении расходимостью излучения в зазоре интерферометра, а затем учесть эту расходимость в уже полученном выражении. Этот искусственный прием, безусловно, не позволяет найти выражение, справедливое во всем диапазоне учитываемых параметров, поэтому требуется дополнительный анализ его применимости.

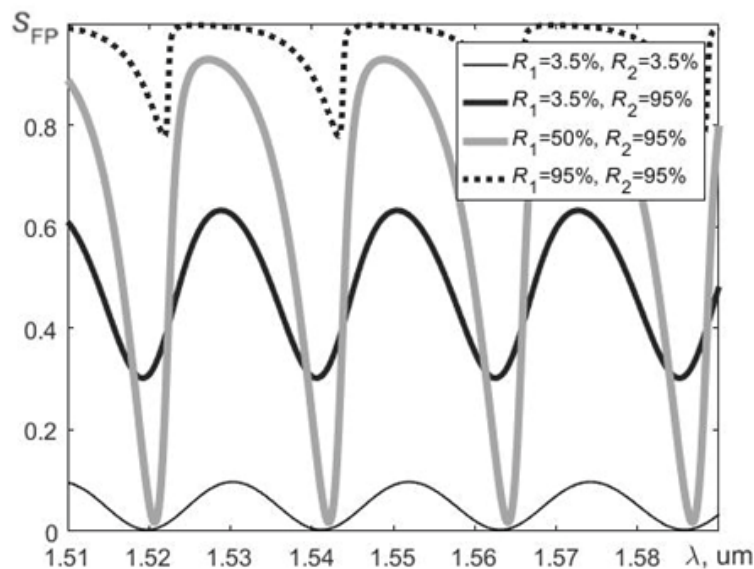


Рис. 2. Спектральная зависимость отражения $S_{\text{FP}}(L, \lambda)$ для ВВИФП с длиной $L = 100$ мкм и радиусом $w_0 = 5,2$ мкм при разных коэффициентах отражения R_1 , R_2 на границах зазора интерферометра

Согласно предложенному подходу, сначала будем полагать, что в формуле (2) множитель $\Lambda(mL, \lambda) = 1$ и фазовая добавка $\theta(mL, \lambda) = 0$. Тогда, если просуммировать геометрическую прогрессию, то можно переписать выражение (2) в более простом виде:

$$S_{\text{FP}}(L, \lambda) = \bar{S} + \sum_{m=1}^{\infty} S_m \cos\left(\frac{4\pi n mL}{\lambda}\right), \quad (6)$$

где средний уровень записывается как

$$\bar{S}(R_1, R_2) = \left[R_1 + \frac{T_1^2}{R_1} \sum_{m=1}^{\infty} (R_1 R_2)^m \right] = \frac{R_1 - 2R_1 R_2 + R_2}{1 - R_1 R_2}, \quad (7)$$

а амплитуды гармонических компонент S_m задаются выражением

$$S_m = \frac{2(1 - R_1)(R_2 - 1)}{1 - R_1 R_2} (R_1 R_2)^{\frac{m}{2}}. \quad (8)$$

Далее найдем формулу для дисперсии σ_s^2 отсчетов $S_{\text{FP}i}$. Слагаемые суммы в выражении (6) при условии $\Delta\lambda \ll \lambda_0$ являются квазигармоническими колебаниями с дисперсиями $\sigma_{S_m}^2 = S_m^2/2$. Поэтому дисперсия σ_s^2 определяется суммой дисперсий квазигармонических колебаний и может быть записана в следующем простом виде:

$$\sigma_s = \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)}{(1 - R_1 R_2)} \sqrt{\frac{2R_1 R_2}{1 - R_1 R_2}}. \quad (9)$$

Отношение дисперсии σ_s^2 регистрируемых колебаний S_{FP} от λ к дисперсии аддитивного шума σ_{ds}^2 логично обозначить как $\text{SNR} = \sigma_s^2 / \sigma_{\text{ds}}^2$.

Если использовать общее соотношение (5) для модели (6) и учесть введенные обозначения, то можно найти оценку значения σ_L . Преобразования, вынесенные в Приложение (см. в конце статьи), позволяют получить следующее выражение:

$$\sigma_L = \frac{1 - R_1 R_2}{\sqrt{1 + R_1 R_2}} \frac{\lambda_0}{4\pi n \sqrt{\text{SNR} \cdot N}}, \quad (10)$$

которое представляет собой предел Рао – Крамера для среднеквадратического отклонения (СКО) измеренного значения L при наличии аддитивного гауссова шума, найденное без учета расходимости излучения в зазоре интерферометра. Это выражение учитывает, кроме σ_{ds}^2 и N , такие ключевые параметры схемы, как n , R_1 , R_2 , и λ_0 .

Учет расходимости света через введение эффективного коэффициента отражения второго зеркала ВВИФП

При выводе выражения (10) мы пренебрегли расходимостью гауссовых пучков в зазоре ВВИФП. Можно предположить, что наличие расходимости излучения наиболее сильно проявляется в снижении эффективности возбуждения поля моды волокна излучением m -го прохода, а дополнительные фазовые набег не вносят вклада в эту дисперсию.

Тогда для учета расходимости введем эффективный коэффициент отражения второго зеркала $R_{2\text{eff}}$ в виде произведения коэффициента отражения R_2 и некоторого множителя η , который бы учитывал ослабление вклада излучения m -го прохода вследствие расходимости излучения и снижения доли мощности, вводимой в волокно. Введенный искусственно множитель η должен зависеть не только от L , но и от фактических коэффициентов отражения, поэтому $R_{2\text{eff}}(R_1, R_2, L, \lambda) = R_2 \cdot \eta(R_1, R_2, L, \lambda)$. Функцию η необ-



ходимо задать таким образом, чтобы при подстановке R_{2eff} вместо R_2 в выражения для параметров осцилляций S_{FP} от λ , и в выражение для σ_L , результат максимально совпадал с численным расчетом аналогичных параметров непосредственно из строгих выражений для спектрального отражения ВВИФП (1) или (2), а также численного расчета σ_L на основе формулы (5).

С учетом вида выражений (2), (3), (5) и (7), (9) и (10) для параметров осцилляций S_{FP} и оценки σ_L , рассчитанных точно и по модели с пренебрежением расходимостью излучения, поиск функции $\eta(R_1, R_2, L)$ удобно проводить, если взять за основу средний уровень осцилляций S_{FP} , определяемый выражениями (3) и (7). Чтобы найти функцию $\eta(R_1, R_2, L)$, поставим задачу минимизации функции $D_{\bar{S}}$ которая составлена на основе разности средних уровней, описываемых выражениями (3) и (7), подставив при этом R_{2eff} вместо R_2 :

$$D_{\bar{S}}(R_{12}, L, \lambda) = \left| \sum_{m=1}^{\infty} (R_{12})^m \Lambda^2(mL, \lambda) - \sum_{m=1}^{\infty} (R_{12} \eta(R_{12}, L, \lambda))^m \right|. \quad (11)$$

В разности (11) опущен общий множитель T_1^2 / R_1 , который неважен в контексте минимизации разности (3) и (7), а также введено обозначение $R_{12} = R_1 \cdot R_2$. Первую сумму в выражении (11) можно найти только с помощью численного расчета с учетом первых M слагаемых, которые характеризуют M переотраженных пучков в зазоре ВВИФП. Вторая сумма в (11) представляет собой геометрическую прогрессию. Для снижения числа переменных минимизации, удобно использовать длину зазора интерферометра, нормированную на рэлеевскую длину гауссова пучка: $L_n = L/z_R(\lambda)$. Таким образом, выражение (11) можно переписать в следующем виде:

$$D_{\bar{S}}(R_{12}, L_n) = |f_1(R_{12}, L_n) - f_2(R_{12}, L_n)|, \quad (12)$$

где

$$f_1(R_{12}, L_n) = \sum_{m=1}^M (R_{12})^m \Lambda^2(mL_n), \quad (13)$$

$$f_2(R_{12}, L_n) = \frac{1}{\frac{1}{R_{12} \eta(R_{12}, L_n)} - 1}. \quad (14)$$

Мы рассмотрели диапазон изменения длины L_n от 0,1 до 30. Выбор нижней границы обусловлен тем, что в типичных конструкциях ВВИФП величина L составляет от десятков микрометров до нескольких миллиметров, а рэлеевская длина пучка для стандартных одномодовых волокон в видимом и ИК диапазонах составляет от 10 до 100 мкм [30]. Выбор верхней границы обусловлен тем, что при такой длине доля мощности излучения первого прохода находится всего на уровне одной десятой процента.

Изменение произведения коэффициентов отражения зеркал R_{12} мы анализировали в диапазоне от 0,001 до 0,9. Нижнюю границу задавали коэффициентами отражения от границы кварц – воздух в 3,5 % (интерферометр формируется между торцами двух световодов), а верхняя предполагает формирование отражения в размере 95 % на торце световода и на поверхности зеркала. Количество слагаемых M в f_1 мы задавали равным 300, исходя из условия, что доля мощности M -го переотраженного пучка при минимальной нормированной базе $L_n = 0,1$ должна быть на уровне одной десятой процента.

Задачу минимизации разности (12) решали для дискретных значений переменной R_{12} из заданного диапазона ее изменения. При этом зависимость $f_1(R_{12}, L_n)$ для заданного значения R_{12} от L_n аппроксимировали выражением $f_2'(R_{12}, L_n)$ вида

$$f_2'(R_{12}, L_n) = \frac{c}{aL_n^2 + bL_n - c + 1}. \quad (15)$$

Такая функция была выбрана исходя из двух соображений: во-первых, она позволяла достаточно хорошо описать поведение функции $f_1(R_{12}, L_n)$ в заданных диапазонах параметров R_{12} и L_n . Это поясняет рис. 3, на котором представлены рассчитанные зависимости $f_1(R_{12}, L_n)$ и их аппроксимации функцией $f_2'(R_{12}, L_n)$ для разных значений R_{12} . Во-вторых, именно такая структура (15) является согласованной со структурой выражения (14) и позволяет получить искомую функцию $\eta(R_{12}, L_n)$ в виде

$$\eta(R_{12}, L_n) = \frac{c(R_{12})}{R_{12} [a(R_{12})L_n^2 + b(R_{12})L_n + 1]}. \quad (16)$$

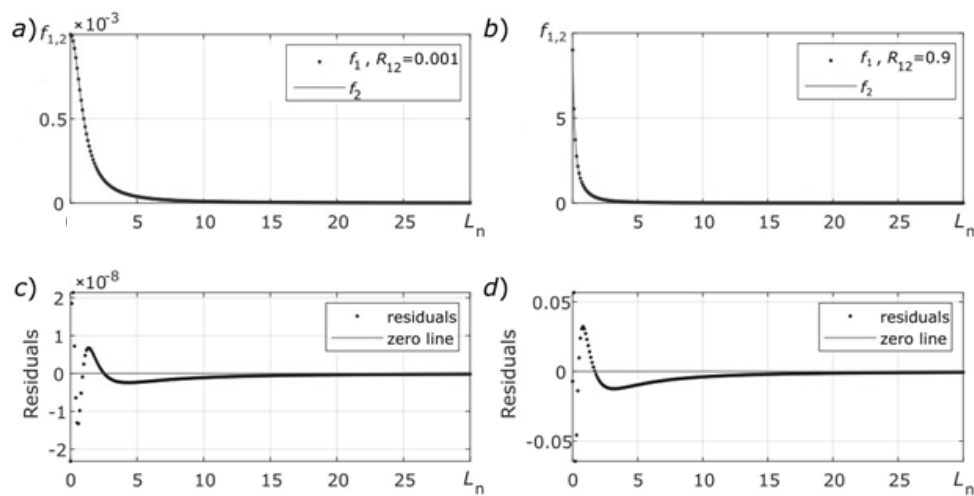


Рис. 3. Примеры рассчитанных зависимостей $f_1(R_{12}, L_n)$, аппроксимации $f_2'(R_{12}, L_n)$ и их невязок $f_1(R_{12}, L_n) - f_2'(R_{12}, L_n)$ для значений $R_{12} = 0,001$ (a, c) и $0,9$ (b, d)

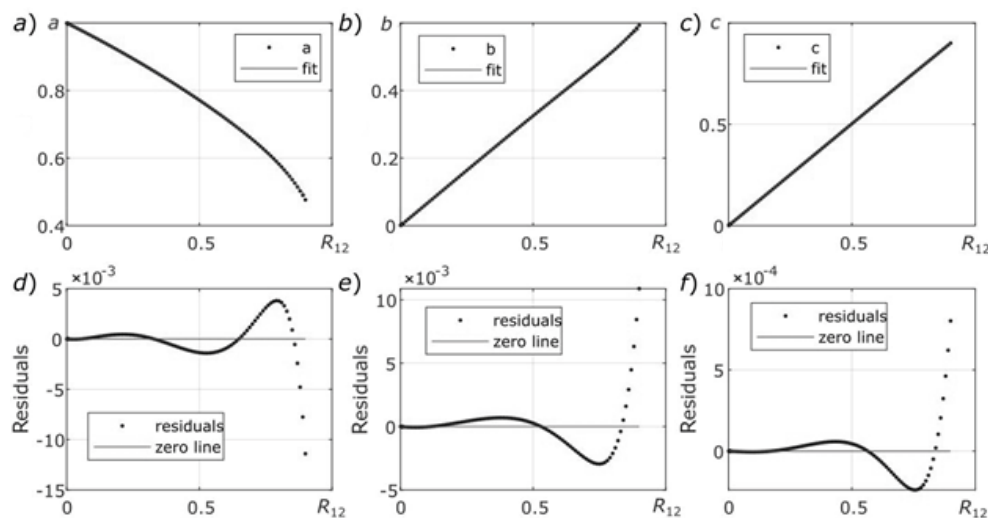


Рис. 4. Найденные зависимости $a(R_{12})$ (a), $b(R_{12})$ (b) и $c(R_{12})$ (c), их аппроксимации полиномиальными функциями (на тех же графиках) и соответствующие невязки (d – f)



После расчета коэффициентов a , b и c , для набора дискретных значений R_{12} были построены зависимости $a(R_{12})$, $b(R_{12})$, и $c(R_{12})$, которые затем аппроксимировали полиномиальными функциями с весовыми коэффициентами $1/L_n^2$ (рис. 4).

Таким образом, выражение для эффективного коэффициента отражения второго зеркала можно записать в следующем виде:

$$R_{2eff}(R_1, R_2, L_n) = \frac{R_2 c(R_{12})}{R_{12} (a(R_{12}) L_n^2 + b(R_{12}) L_n + 1)};$$

$$a(R_{12}) = -0,3289 R_{12}^4 + 0,2753 R_{12}^3 - 0,1766 R_{12}^2 - 0,3935 R_{12} + 1;$$

$$b(R_{12}) = 0,007938 R_{12}^3 - 0,01682 R_{12}^2 + 0,6557 R_{12} - 0,000004771;$$

$$c(R_{12}) = -0,027 R_{12}^3 + 0,02331 R_{12}^2 + R_{12} - 0,0000001505.$$
(17)

Таким образом, мы установили, что средний уровень и СКО осциллирующих ВВИФП, при наличии аддитивного гауссова шума и учете расходимости излучения в зазоре интерферометра, можно оценить на основе выражений

$$\bar{S}'(R_1, R_2, L_n) = \frac{R_1 - 2R_1 R_{2eff}(R_1, R_2, L_n) + R_{2eff}(R_1, R_2, L_n)}{1 - R_1 R_{2eff}(R_1, R_2, L_n)},$$
(18)

$$\sigma_s'(R_1, R_2, L_n) = \frac{(1 - R_1)(1 - R_{2eff}(R_1, R_2, L_n))}{(1 - R_1 R_{2eff}(R_1, R_2, L_n))} \sqrt{\frac{2R_1 R_{2eff}(R_1, R_2, L_n)}{1 - R_1 R_{2eff}(R_1, R_2, L_n)}},$$
(19)

а предел Рао – Крамера для СКО измеренного значения L приобретает следующий вид:

$$\sigma_L'(R_1, R_2, L_n) = \frac{1 - R_1 R_{2eff}(R_1, R_2, L_n)}{\sqrt{1 + R_1 R_{2eff}(R_1, R_2, L_n)}} \frac{\lambda_0}{4\pi n \sqrt{\text{SNR}(R_1, R_2, L_n) \cdot N}},$$
(20)

где $R_{2eff}(R_1, R_2, L_n)$ определяется выражением (17), а отношение сигнал/шум описывается выражением

$$\text{SNR}(R_1, R_2, L_n) = \frac{2R_1 R_{2eff}(R_1, R_2, L_n) (1 - R_1)^2 (1 - R_{2eff}(R_1, R_2, L_n))^2}{(1 - R_1 R_{2eff}(R_1, R_2, L_n))^3 \sigma_{\delta s}^2(R_1, R_2, L_n)}.$$
(21)

Стоит отметить, что в выражение (21) входит дисперсия аддитивного шума $\sigma_{\delta s}$, которая в общем случае может зависеть от параметров схемы R_1 , R_2 и L_n , что связано с конкретным механизмом формирования этого шума. Указанная дисперсия заслуживает отдельного рассмотрения.

Анализ диапазонов применимости полученных выражений

Для проведения анализа применимости полученных выражений сначала представим график относительного отклонения функции f_2' , рассчитанной с использованием найденных коэффициентов a , b , c по выражению (17), от функции f_1 (рис. 5). Аппроксимация описывает функцию f_1 с точностью до 15 % либо для $R_{12} < 0,15$ для всех значений L_n , либо для $L_n < 22$ для всех значений R_{12} .

Затем были проведены следующие численные эксперименты. С использованием выражений (1) – (5) были рассчитаны средние уровни сигналов ВВИФП (рис. 6), СКО сигналов ВВИФП (рис. 7); подстановкой выражения (2) в выражение (5) были рассчитаны

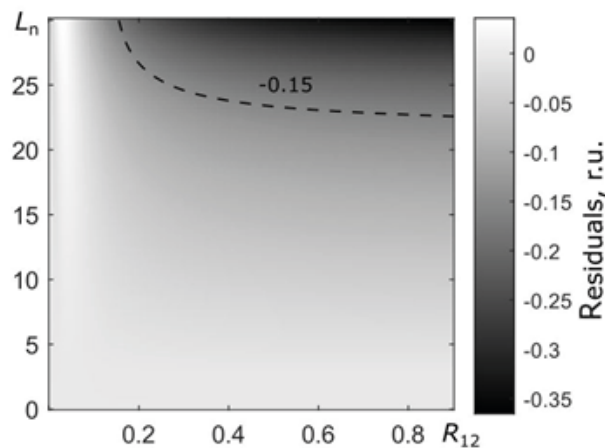


Рис. 5. Относительная невязка $[f_1(R_{12}, L_n) - f_2'(R_{12}, L_n)] / f_1(R_{12}, L_n)$. Пунктиром отмечена линия 15%-го отклонения

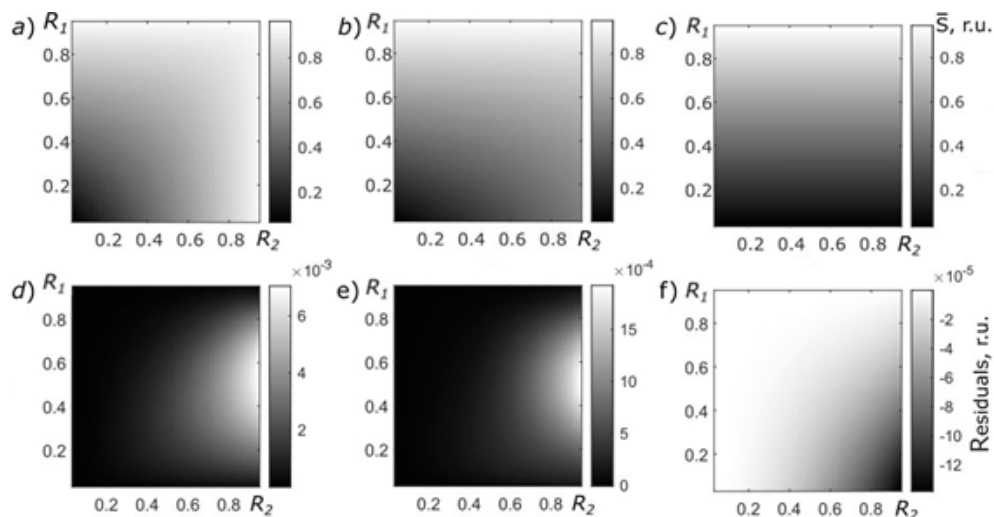


Рис. 6. Средние уровни сигналов ВВИФП $\bar{S}$ и относительные отклонения $(\bar{S} - \bar{S}')/\bar{S}$ строгих (рассчитанных по ф-лам (1) и (4)) и модельных (по ф-лам (17), (18)) (d – f) для значений $L_n = 0,1$ (a, d), 1,0 (b, c) и 30 (e, f)

достижимые СКО измеренных значений L ВВИФП (рис. 8). Затем были рассчитаны соответствующие отклонения предсказаний по разработанной нами модели (см. выражения (17) – (20)) от вышеупомянутых численных расчетов. При этом были заданы следующие параметры ВВИФП: диапазон изменения R_1, R_2 составлял 0,035 – 0,95, изменения L_n лежали в диапазоне от 0,1 до 30; ширина окна выбиралась такой, чтобы в него укладывалось целое число периодов сигнала, в частности три периода, что было сделано для удобства расчета СКО сигнала и для пренебрежения небольшой осциллирующей зависимостью в соотношении Рао – Крамера (см. выражение (П3) в *Приложении*); расчеты были произведены для центральной длины волны окна $\lambda_0 = 1,55$ мкм и радиуса гауссового пучка $w_0 = 5,2$ мкм.

Для среднего уровня осцилляций $\bar{S}$ предсказания модели совпали с расчетными значениями с точностью до одной десятой процента. Для дисперсии σ_S отсчетов S_{FPi} расхождение не превышало 30 %, причем наибольшие отклонения (свыше 15 %) наблюдались при $R_2 > 0,7$. Для величины σ_L расхождение не превышало 40 % для $R_1, R_2 < 0,7$. Причина таких отклонений заключается как в ограниченной точности используемых аппроксимаций, так и в пренебрежении дополнительными фазовыми набегам, возникающими при возбуждении моды волокна волной m -го прохода, что делает зависимость S_{FP} несимметричной для значений R_1 и R_2 , близких к единице (см. рис. 2). Таким образом,



следует иметь в виду, что показания модели для СКО измеренных значений L ВВИФП оказываются завышенными для указанных комбинаций параметров ВВИФП. Впрочем, даже такие существенные расхождения, как 40 %, могут быть приемлемы в задаче грубой оценки предельно достижимой разрешающей способности измерений.

Таким образом, разработанная модель с полученными простыми явными выражениями для σ_L позволяет быстро оценить достижимую разрешающую способность измерений в конкретной схеме с ВВИФП и подбирать оптимальные параметры схемы.

Например, на рис. 8 видно, что для $L_n = 0,1$ оптимальные коэффициенты отражения должны быть как можно больше, для $L_n = 1$ коэффициент отражения второго зеркала должен быть максимальным; коэффициент отражения первого зеркала должен составлять около 60 %, для $L_n = 30$ коэффициент отражения второго зеркала должен быть максимальным, а коэффициент отражения первого зеркала должен составлять около 50 %.

На рис. 9 также построены зависимости предела разрешающей способности определения L от L_n при разных коэффициентах отражения на границах зазора интерферометра. Кривые на графиках также иллюстрируют как сами зависимости σ_L от L и других параметров, так и расхождения между строгим значением СКО измеренных значений L ВВИФП σ_L и рассчитанным по построенной модели значением σ'_L .

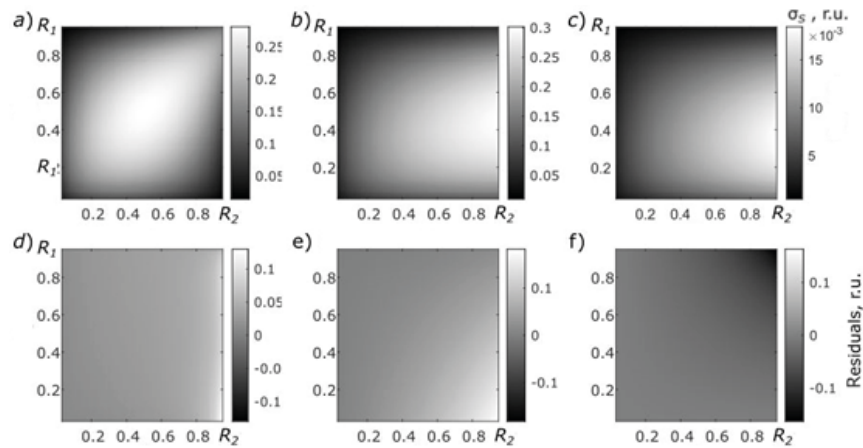


Рис. 7. СКО сигналов ВВИФП σ_S (a – c) и относительные отклонения $(\sigma_S - \sigma'_S)/\sigma_S$, строгих (рассчитанных по ф-лам (1) и (4)) и модельных (по ф-лам (17), (19)) (d – f) для тех же значений L_n , что на рис. 6

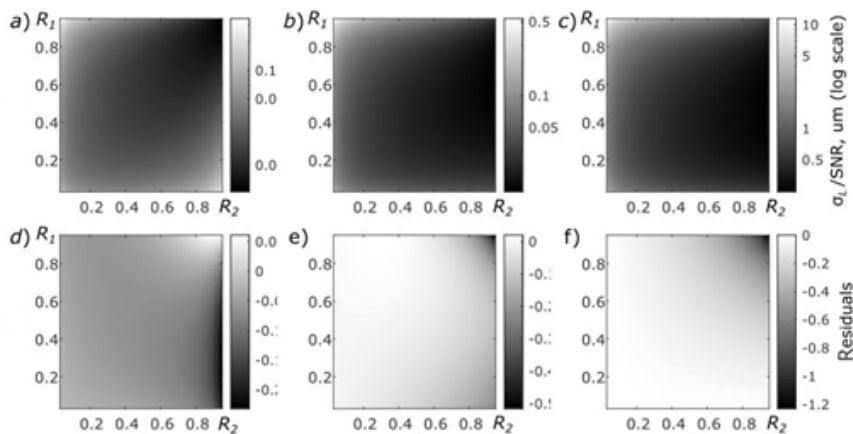


Рис. 8. Значения отношения σ_L/SNR (a – c) и относительных отклонений $(\sigma_L - \sigma'_L)/\sigma_L/\text{SNR}$, строгих (рассчитанных по ф-лам (1) и (5)) и модельных (по ф-лам (17), (20)) (d – f) для тех же значений L_n , что на рис. 6 и 7

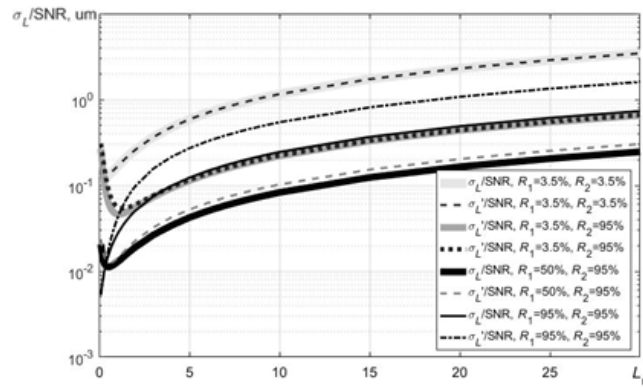


Рис. 9. Зависимости величин σ_L и σ_L' (нормированы на SNR) от L_n при разных значениях R_1 и R_2 . Представлены результаты численных расчетов по ф-лам (1) и (5) (сплошные линии) и расчетов по модели (17), (20) (пунктиры)

Заключение

В данной работе получены явные аналитические выражения для среднего уровня и СКО спектральной зависимости отражения внешнего волоконного интерферометра Фабри – Перо произвольной добротности, а также выражения для оценки достижимой разрешающей способности измерений длины интерферометра в соответствии с пределом Рао – Крамера. Данные выражения были получены благодаря учету расходимости света в зазоре ВВИФП через введение эффективного коэффициента отражения второго зеркала. При этом указанный коэффициент был найден путем численных расчетов в широком диапазоне параметров ВВИФП.

Полученные результаты важны при разработке оптимальных интерферометрических волоконно-оптических датчиков на основе внешнего волоконного интерферометра Фабри – Перо.

Приложение

С применением общего соотношения (5) для модели (6), с учетом введенных обозначений, можно найти оценку значения σ_L . Для краткости введем следующее обозначение:

$$S = \frac{2(1-R_1)(R_2-1)}{1-R_1R_2}, \quad (\text{П1})$$

и тогда $S_m = S \cdot (R_1R_2)^{m/2}$.

Производная от S_{FP} по L имеет вид

$$\frac{\partial S_{\text{FPi}}(L, \lambda_i)}{\partial L} = \sum_{m=1}^{\infty} S \frac{4\pi n m}{\lambda_i} (R_1R_2)^{\frac{m}{2}} \sin\left(\frac{4\pi n m L}{\lambda_i}\right). \quad (\text{П2})$$

Далее, в соответствии с формулой (5), следует найти сумму $\partial S_{\text{FPi}}/\partial L$:

$$\begin{aligned} \sum_{i=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \left(\frac{\partial S_{\text{FPi}}(L, \lambda_i)}{\partial L} \right)^2 &= \sum_{i=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \left[\sum_{m=1}^{\infty} S^2 (4\pi n)^2 m^2 (R_1R_2)^m \frac{1}{\lambda_i^2} \sin^2\left(\frac{4\pi n m L}{\lambda_i}\right) + \right. \\ &\quad \left. + 2 \sum_{m \neq l} S^2 (4\pi n)^2 (R_1R_2)^{\frac{m+l}{2}} \frac{1}{\lambda_i^2} m l \sin\left(\frac{4\pi n m L}{\lambda_i}\right) \sin\left(\frac{4\pi n l L}{\lambda_i}\right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{П3})$$

Суммой по i второго слагаемого в данном равенстве можно пренебречь при большом количестве периодов S_{PF} . Тогда получим:

$$\sum_{i=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \left(\frac{\partial S_{\text{FPi}}(L, \lambda_i)}{\partial L} \right)^2 = \sum_{m=1}^{\infty} \left[S^2 (4\pi n)^2 m^2 (R_1 R_2)^m \cdot \sum_{i=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \left[\frac{1}{\lambda_i^2} \sin^2 \left(\frac{4\pi n m L}{\lambda_i} \right) \right] \right]. \quad (\text{П4})$$

Ряды в уравнении (П4) суммируются, т. е.

$$\sum_{m=1}^{\infty} \left[m^2 (R_1 R_2)^m \right] = \frac{R_1 R_2 (1 + R_1 R_2)}{(1 - R_1 R_2)^3},$$

$$\sum_{i=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \left[\frac{1}{\lambda_i^2} \sin^2 \left(\frac{4\pi n m L}{\lambda_i} \right) \right] \approx \frac{N}{2\lambda_0^2}, \quad (\text{П5})$$

В итоге получаем следующее выражение:

$$\sigma_L = \left(\frac{1}{\sigma_{\delta s}^2} \frac{2(1-R_1)^2 (1-R_2)^2 R_1 R_2}{(1-R_1 R_2)^3} \frac{1+R_1 R_2}{(1-R_1 R_2)^2} (4\pi n)^2 \frac{N}{\lambda_0^2} \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (\text{П5})$$

С учетом формулы (9) для σ_s и введенного обозначения $\text{SNR} = \sigma_s^2 / \sigma_{\delta s}^2$, выражение (П5) можно переписать в виде выражения (10).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Sharma U., Wei X.** Fiber optic interferometric devices // Fiber Optic Sensing and Imaging. New York: Springer, 2013. Pp. 29–53.
2. **Baldwin C.** Fiber optic sensors in the oil and gas industry: Current and future applications // Opto-mechanical fiber optic sensors by Hamid Alemohammad. USA: Butterworth-Heinemann, 2018. Pp. 211–236.
3. **Alokita S., Rahul V., Jayakrishna K., Kar V. R., Rajesh M., Thirumalini S., Manikandan M.** Recent advances and trends in structural health monitoring // Structural health monitoring of biocomposites, fibre-reinforced composites and hybrid composites. Cambridge, UK: Woodhead Publishing, 2019. Pp. 53–73.
4. **Федотов М. Ю., Лоскутов М. Л., Шелемба И. С., Колесников А. В., Овчинников И. Г.** К вопросу мониторинга несущих металлических конструкций мостов с использованием волоконно-оптических датчиков // Транспортные сооружения. 2018. Т. 5. № 3. Статья № 11SATS318.
5. **Запруднов В., Серегин Н. Г., Гречаная Н. Н.** Информационно-измерительные системы мониторинга технического состояния строительных конструкций // Лесной вестник. 2018. Т. 22. № 5. С. 86–93.
6. **Кульчин Ю. Н., Каменев О. Т., Петров Ю. С., Колчинский В. А., Подлесных А. А.** Волоконно-оптический интерферометрический акселерометр для мониторинга природных и тех-

ногенных объектов // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. 2019. Т. 62. № 3. С. 291–296.

7. **Temkina V., Medvedev A., Mayzel A.** Research on the methods and algorithms improving the measurements precision and market competitive advantages of fiber optic current sensors // *Sensors*. 2020. Vol. 20. No. 21. P. 5995.

8. **Butov O. V., Chamorovskiy Y. K., Bazakutsa A. P., Fedorov A. N., Shevtsov I. A.** Optical fiber sensor for deformation monitoring of fuel channels in industrial nuclear reactors // *Proceedings of the 26-th International Conference on Optical Fiber Sensors (OSF-26)*. September 24 – 28. Lausanne, Switzerland, 2018. P. TuE103.

9. **Cheymol G., Gusarov A., Gaillot S., Destouches C., Caron N.** Dimensional measurements under high radiation with optical fibre sensors based on white light interferometry-report on irradiation tests // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2014. Vol. 61. No. 4. Pp. 2075–2081.

10. **Tosi D., Poeggel S., Iordachita I., Schena E.** Fiber optic sensors for biomedical applications // *Opto-Mechanical Fiber Optic Sensors by Hamid Alemohammad*. USA: Butterworth-Heinemann, 2018. Pp. 301–333.

11. **Боровков П. С., Пуртов В. В.** Волоконно-оптический катетер для манометрии высокого разрешения // XXIV Туполевские чтения. Школа молодых ученых, посвященная 130-летию со дня рождения авиаконструктора И. И. Сикорского. 7 – 8 ноября 2019 г. г. Казань. Материалы конференции в 6 тт. Т. 5. С. 459–465.

12. **Ushakov N., Markvart A., Kulik D., Liokumovich L.** Comparison of pulse wave signal monitoring techniques with different fiber-optic interferometric sensing elements // *Photonics*. 2021. Vol. 8. No. 5. P. 142.

13. **Rao Y. J., Ran Z. L., Gong Y.** Fiber-optic Fabry – Perot sensors: An introduction. Florida, USA: CRC Press, 2017. 204 p.

14. **Liu Y., Huang L., Dong J., Li B., Song X.** High sensitivity fiber-optic temperature sensor based on PDMS glue-filled capillary // *Optical Fiber Technology*. 2021. Vol. 67. December. P. 102699.

15. **Pettinato S., Baretton D., Sedov V., Ralchenko V., Salvatori S.** Fabry – Perot pressure sensors based on polycrystalline diamond membranes // *Materials*. 2021. Vol. 14. No. 7. P. 1780.

16. **Xiang Z., Dai W., Rao W., Cai X., Fu, H.** A gold diaphragm based Fabry – Perot interferometer with a fiber-optic collimator for acoustic sensing // *IEEE Sensors Journal*. 2021. Vol. 21. No. 16. Pp. 17882–17888.

17. **Фадеев К. М., Минкин А. М., Ларионов Д. Д., Созонов Н. С.** Волоконно-оптический датчик высокого давления на основе интерферометра Фабри – Перо // *Фотон-экспресс*. 2019. № 6 (158). С. 336–337.

18. **Егорова О. Н., Лихачев И. Г., Васильев С. А., Сверчков С. Е., Галаган Б. И., Денкер Б. И., Семенов С. Л., Пустовой В. И.** Датчик деформации на основе интерферометра Фабри – Перо, сформированного в сердцевине композитного волоконного световода // *Фотон-экспресс*. 2019. № 6 (158). С. 351–352.

19. **Zhang M., Liu Z., Zhang Yu., Zhang Ya., Yang X., Zhang J., Yang J., Yuan L.** Spider dragline silk-based FP humidity sensor with ultra-high sensitivity // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021. Vol. 350. 1 January. P. 130895.

20. **Rodríguez-Quiroz O., Domínguez-Flores C. E., Monzón-Hernández D., Moreno-Hernández C.** Hybrid fiber Fabry – Perot interferometer with improved refractometric response // *Journal of Lightwave Technology*. 2019. Vol. 37. No. 17. Pp. 4268–4274.

21. **Liokumovich L., Markvart A., Ushakov N.** Utilization of extrinsic Fabry – Perot interferometers with spectral interferometric interrogation for microdisplacement measurement // *Journal of Electronic Science and Technology*. 2020. Vol. 18. No. 1. P. 100030.

22. **Ushakov N., Liokumovich L.** Resolution limits of extrinsic Fabry – Perot interferometric displacement sensors utilizing wavelength scanning interrogation // *Applied Optics*. 2014. Vol. 53. No. 23. Pp. 5092–5099.

23. **Ushakov N. A., Liokumovich L. B.** Multiplexed extrinsic fiber Fabry – Perot interferometric sensors: resolution limits // *Journal of Lightwave Technology*. 2015. Vol. 33. No. 9. Pp. 1683–1690.

24. **Ushakov N. A., Liokumovich L. B.** Abrupt $\lambda/2$ demodulation errors in spectral interferometry: Origins and suppression // *IEEE Photonics Technology Letters*. 2020. Vol. 32. No. 18. Pp. 1159–1162.

25. **Rife D., Boorstyn R.** Single tone parameter estimation from discrete-time observations // *IEEE*



Transactions on Information Theory. 1974. Vol. 20. No. 5. Pp. 591–598.

26. **Ushakov N., Markvart A., Liokumovich L.** Enhancing the resolution limits of spectral interferometric measurements with swept-wavelength interrogation by means of a reference interferometer // *Applied Optics*. 2015. Vol. 54. No. 19. Pp. 6029–6036.

27. **Yin B., Hyun C., Gardecki J. A., Tearney G. J.** Extended depth of focus for coherence-based cellular imaging // *Optica*. 2017. Vol. 4. No. 8. Pp. 959–965.

28. **Wang F., Xie J., Hu Z., Xiong S., Luo H., Hu Y.** Interrogation of extrinsic Fabry – Perot sensors using path-matched differential interferometry and phase generated carrier technique // *Journal of Lightwave Technology*. 2015. Vol. 33. No. 12. Pp. 2392–2397.

29. **Wilkinson P. R., Pratt J. R.** Analytical model for low finesse, external cavity, fiber Fabry – Perot interferometers including multiple reflections and angular misalignment // *Applied Optics*. 2011. Vol. 50. No. 23. Pp. 4671–4680.

30. Thorlabs. Single mode fiber. Режим доступа: https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=949 (Дата обращения 15.09. 2021)

REFERENCES

1. **Sharma U., Wei X.** Fiber optic interferometric devices, *Fiber Optic Sensing and Imaging*. Springer, New York (2013) 29–53.

2. **Baldwin C.** Fiber optic sensors in the oil and gas industry: Current and future applications, *Opto-mechanical fiber optic sensors* by Hamid Alemohammad, Butterworth-Heinemann, USA (2018) 211–236.

3. **Alokita S., Rahul V., Jayakrishna K., et al.** Recent advances and trends in structural health monitoring, *Structural health monitoring of biocomposites, fibre-reinforced composites and hybrid composites*, Woodhead Publishing, Cambridge, UK (2019) 53–733.

4. **Fedotov M. Yu., Loskutov M. L., Shelemba I. S., et al.** To the issue of monitoring of metal-bearing bridges supporting fiber optic sensors, *Russian Journal of Transport Engineering*. 5(3) (2018) 11SATS318 (in Russian).

5. **Zaprudnov V. I., Seregin N. G., Grechanaya N. N.** Information-measuring systems of technical condition of construction structures monitoring, *Forestry Bulletin*. 22(5) (2018) 86–93 (in Russian).

6. **Kul'chin Yu. N., Kamenev O. T., Petrov Yu. S., et al.** Fiber-optic interferometric accelerometer for monitoring natural and man-made objects, *Journal of Instrument Engineering*. 62 (3) (2019) 291–296 (in Russian).

7. **Temkina V., Medvedev A., Mayzel A.** Research on the methods and algorithms improving the measurements precision and market competitive advantages of fiber optic current sensors, *Sensors*. 20 (21) (2020) 5995.

8. **Butov O. V., Chamorovskiy Y. K., Bazakutsa A. P., et al.** Optical fiber sensor for deformation monitoring of fuel channels in industrial nuclear reactors, In: *Proc. the 26-th Internation. Conf. on Optical Fiber Sensors (OSF-26)*. Sept. 24 – 28. Lausanne, Switzerland, 2018. P. TuE103.

9. **Cheyamol G., Gusarov A., Gaillot S., et al.** Dimensional measurements under high radiation with optical fibre sensors based on white light interferometry-report on irradiation tests, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 61(4) (2014) 2075–2081.

10. **Tosi D., Poeggel S., Iordachita I., Schena E.** Fiber optic sensors for biomedical applications, *Opto-Mechanical Fiber Optic Sensors* by Hamid Alemohammad, Butterworth-Heinemann, USA (2018) 301–333.

11. **Borovkov R. S., Purtov V. V.** Fiber optical catheter for high resolution manometry, *Proceedings of the 24-th Tupolev's Readings (The School for Young Scientists)*, November 7 – 8, Kazan, 2019. Vol. 5 (2019) 459–465 (in Russian).

12. **Ushakov N., Markvart A., Kulik D., Liokumovich L.** Comparison of pulse wave signal monitoring techniques with different fiber-optic interferometric sensing elements, *Photonics*. 8 (5) (2021) 142.

13. **Rao Y. J., Ran Z. L., Gong Y.** Fiber-optic Fabry – Perot sensors: An introduction, CRC Press, Florida, USA, 2017.

14. **Liu Y., Huang L., Dong J., et al.** High sensitivity fiber-optic temperature sensor based on PDMS glue-filled capillary, *Opt. Fiber Technol.* 67 (December) (2021) 102699.

15. **Pettinato S., Baretin D., Sedov V., et al.** Fabry – Perot pressure sensors based on polycrystalline

diamond membranes, *Materials*. 14 (7) (2021) 1780.

16. **Xiang Z., Dai W., Rao W., et al.**, A gold diaphragm based Fabry – Perot interferometer with a fiber-optic collimator for acoustic sensing, *IEEE Sens. J.* 21 (16) (2021) 17882–17888.

17. **Fadeev K. M., Minkin A. M., Larionov D. D., Sozonov N. S.**, Волоконно-оптический датчик высокого давления на основе интерферометра Фабри – Перо [Fiber-optic high pressure sensor based on Fabry – Perot interferometer], *Фотон-Экспресс*. (6 (158)) (2019) 336–337 (in Russian).

18. **Egorova O. N., Likhachev I. G., Vasil'ev S. A., et al.**, Датчик деформации на основе интерферометра Фабри – Перо, сформированного в сердцевине композитного волоконного световода [Strain gauge, based Fabry-Perot interferometer formed in the core of a composite fiber], *Фотон-Экспресс*. (6 (158)) (2019) 351–352 (in Russian).

19. **Zhang M., Liu Z., Zhang Yu., et al.**, Spider dragline silk-based FP humidity sensor with ultra-high sensitivity, *Sens. Actuators B. Chem.* 350 (1 January) (2021) 130895.

20. **Rodríguez-Quiroz O., Domínguez-Flores C. E., Monzón-Hernández D., Moreno-Hernández C.**, Hybrid fiber Fabry – Perot interferometer with improved refractometric response, *J. Lightwave Technol.* 37(17) (2019) 4268–4274.

21. **Liokumovich L., Markvart A., Ushakov N.**, Utilization of extrinsic Fabry – Perot interferometers with spectral interferometric interrogation for microdisplacement measurement, *J. Electron. Sci. Technol.* 18(1) (2020) 100030.

22. **Ushakov N., Liokumovich L.**, Resolution limits of extrinsic Fabry – Perot interferometric displacement sensors utilizing wavelength scanning interrogation, *Appl. Opt.* 53 (23) (2014) 5092–5099.

23. **Ushakov N. A., Liokumovich L. B.**, Multiplexed extrinsic fiber Fabry – Perot interferometric sensors: resolution limits, *J. Lightwave Technol.* 33 (9) (2015) 1683–1690.

24. **Ushakov N. A., Liokumovich L. B.**, Abrupt $\lambda/2$ demodulation errors in spectral interferometry: Origins and suppression, *IEEE Photon. Technol. Lett.* 32 (18) (2020) 1159–1162.

25. **Rife D., Boorstyn R.**, Single tone parameter estimation from discrete-time observations, *IEEE Trans. Inform. Theory*. 20 (5) (1974) 591–598.

26. **Ushakov N., Markvart A., Liokumovich L.**, Enhancing the resolution limits of spectral interferometric measurements with swept-wavelength interrogation by means of a reference interferometer, *Appl. Opt.* 54 (19) (2015) 6029–6036.

27. **Yin B., Hyun C., Gardecki J. A., Tearney G. J.**, Extended depth of focus for coherence-based cellular imaging, *Optica*. 4 (8) (2017) 959–965.

28. **Wang F., Xie J., Hu Z., et al.**, Interrogation of extrinsic Fabry – Perot sensors using path-matched differential interferometry and phase generated carrier technique, *J. Lightwave Technol.* 2015. Vol. 33 (12) (2015) 2392–2397.

29. **Wilkinson P. R., Pratt J. R.**, Analytical model for low finesse, external cavity, fiber Fabry – Perot interferometers including multiple reflections and angular misalignment, *Appl. Opt.* 50 (23) (2011) 4671–4680.

30. Thorlabs. Single Mode Fiber. https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=949. Accessed Sept. 15, 2021

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

МАРКВАРТ Александр Александрович — ассистент Высшей школы прикладной физики и космических технологий Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
markvart_aa@spbstu.ru
ORCID: 0000-0001-8080-0830

ЛИОКУМОВИЧ Леонид Борисович — доктор физико-математических наук, профессор Высшей школы прикладной физики и космических технологий Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
leonid@spbstu.ru
ORCID: 0000-0001-5988-1429

УШАКОВ Николай Александрович — кандидат физико-математических наук, доцент Высшей школы прикладной физики и космических технологий Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

n.ushakoff@spbstu.ru

ORCID: 0000-0002-3480-2779

THE AUTHORS

MARKVART Aleksandr A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

markvart_aa@spbstu.ru

ORCID: 0000-0001-8080-0830

LIOKUMOVICH Leonid B.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

leonid@spbstu.ru

ORCID: 0000-0001-5988-1429

USHAKOV Nikolai A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

n.ushakoff@spbstu.ru

ORCID: 0000-0002-3480-2779

Статья поступила в редакцию 08.11.2021. Одобрена после рецензирования 09.12.2021. Принята 09.12.2021.

Received 08.11.2021. Approved after reviewing 09.12.2021. Accepted 09.12.2021.

Theoretical physics

Original article

UDC 538.911; 539.1.03

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14414>

CHANNELING AND RADIATION OF ELECTRONS AND POSITRONS IN THE DIAMOND HETEROCRYSTALS

A. V. Pavlov ¹, A. V. Korol ², V. K. Ivanov ¹✉, A. V. Solov'yov ²

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia;

² MBN Research Center UG, Frankfurt am Main, Germany

✉ ivanov@physics.spbstu.ru

Abstract: We analyze numerically the radiative and channeling properties of ultra-relativistic electrons and positrons propagating through a periodically bent diamond crystal grown on a straight single-crystal diamond substrate. Such systems are called heterocrystals being one of the experimentally realized specimens for the implementation of crystalline undulators. We state that in such systems the channeling and radiative properties of projectiles are sensitive to the projectiles' energy and to the beam propagation direction, e. g., to the beam-to-crystal site of entry: from the side of substrate or from that of periodically bent crystal. The results obtained are important for designing and practicing the new crystalline undulators.

Keywords: periodically bent diamond crystal, channeling, ultra-relativistic particle, channeling radiation

Funding: The work was supported in part by the DFG (Project No. 413220201) and by the N-LIGHT Project within the H2020-MSCA-RISE-2019 call (GA 872196).

For citation: Pavlov A. V., Korol A. V., Ivanov V. K., Solov'yov A. V., Channeling and radiation of electrons and positrons in the diamond heterocrystals, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 14 (3) (2021) 190–201. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14414>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Научная статья

УДК 538.911; 539.1.03

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14414>

КАНАЛИРОВАНИЕ И ИЗЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ И ПОЗИТРОНОВ В ГЕТЕРОКРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА

A. B. Павлов ¹, A. B. Король ², B. K. Иванов ¹✉, A. B. Соловьев ²

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Россия;

² Научно-исследовательский центр мезобионаносистем (MBN),

г. Франкфурт-на-Майне, Германия

✉ ivanov@physics.spbstu.ru

Аннотация: В статье проводится численный анализ свойств излучения и каналирования ультрарелятивистских электронов и позитронов, которые распространяются через



периодически изогнутый кристалл алмаза, выращенный на прямой монокристаллической алмазной подложке. Подобные системы называются гетерокристаллами, и они являются одним из экспериментально реализованных образцов на пути создания кристаллических ондуляторов. Утверждается, что в таких системах свойства каналирования и излучения частиц чувствительны к их энергии, а также к направлению распространения пучка, в частности, к месту вхождения пучка частиц в кристалл: со стороны подложки или со стороны периодически изогнутого кристалла. Полученные результаты важны для проектирования, создания и практической реализации новых кристаллических ондуляторов.

Ключевые слова: периодически искривленный кристалл алмаза, каналирование, ультрарелятивистская частица, излучение при каналировании

Финансирование: Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Немецкого научно-исследовательского сообщества (DFG, проект № 413220201) и проекта N-LIGHT в рамках междисциплинарного исследовательского сотрудничества H2020-MSCA-RISE-2019 (GA 872196).

Для цитирования: Павлов А. В., Король А. В., Иванов В. К., Соловьев А. В. Каналирование и излучение электронов и позитронов в гетерокристаллах алмаза // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2021. Т. 14. № 4. С. 190–201. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14414>

Это статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Introduction

Development of the light sources with photon energy $E \gg 10$ keV is an ambitious goal for modern physics. Such sources can be used in various new experimental and technological applications [1 – 5]. One of the systems suitable for this task is a crystalline undulator (CU), which stands for a periodically bent oriented crystal and a beam of ultra-relativistic particles that undergo channeling motion [6]. The periodic bending of the crystal planes gives rise to a strong, undulator-type CU radiation (CUR) in the photon energy between 0.1 and 10 MeV [7 – 9].

Several approaches have been applied to produce periodically bent (PB) crystalline structures. The most studied system is a strained $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ superlattice in which the concentration x of the dopant atoms is varied periodically [10]. Such crystals, produced at Aarhus University (Denmark) by means of molecular beam epitaxy, have been used in recent channeling experiments with 855 MeV electrons at the MAInzer MIcrotron (MAMI) facility [11, 12] and with 16 GeV electrons at the SLAC facility [13].

Periodic bending can also be achieved by graded doping during synthesis to produce diamond superlattice [14]. Both boron and nitrogen are soluble in diamond, however, higher concentrations of boron can be achieved before extended defects appear [14, 15]. The advantage of a diamond crystal is radiation hardness allowing it to maintain the lattice integrity in the environment of very intensive beams [16].

Boron-doped diamond layer cannot be separated from a straight/unstrained substrate (SC) on which the superlattice is synthesized. Therefore, unlike $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ superlattice, a diamond-based superlattice has essentially a heterocrystal structure, i.e., it consists of two segments: a straight single-crystal diamond substrate and a PB layer [17].

In this paper, we present results of the computational analysis of channeling and radiative properties of experimentally realized [17] diamond-based CU (Fig. 1). In our simulations, special attention has been paid to the analysis of the new effects which appear due to the presence of the interface between the straight and PB segments in the heterocrystal.

The experiment has been carried out with the 270 – 855 MeV electron beams [11, 18, 19]. For the sake of comparison, the simulations have been carried out for both electron and positron beams. The positron beam of the quoted energy range is available at the DAΦNE acceleration facility [20].

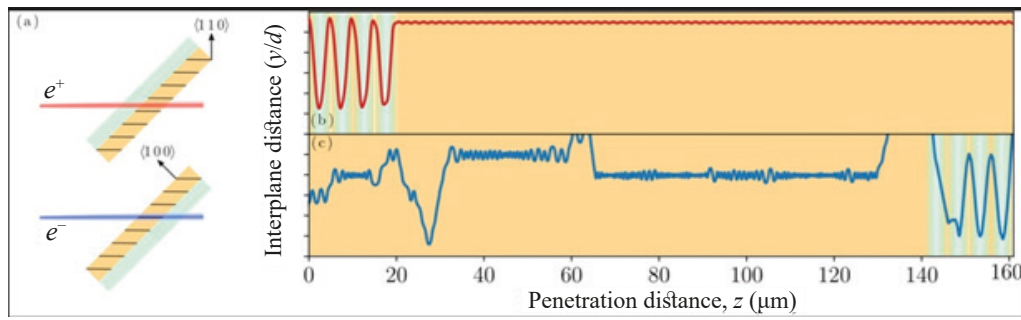


Fig. 1. (a): Sketch of the crystal geometry. The diamond single crystal is cut with its surface perpendicular to the [100] direction, then tilted by 45° to orient the (110) planes along the incident beam. The crystal consists of two segments: a straight (S) 141 μm thick single crystal substrate and a boron-doped 20 μm thick periodically bent (PB) segment which accommodates four bending periods [17]. Gradient shading shows the boron concentration which results in the PB of the (110) planes. (b) and (c): they show two exemplary trajectories of a positron channeled through the whole PB-S crystal (b) and an electron in the S-PB crystal (c).

Note that several channeling and over-barrier parts the electron's trajectory that are outside the drawing are not shown

Geometry of the system under study is shown in Fig. 1, a. The incident beam can enter the crystal at either PB part or a straight (S) one. The crystal must be tilted by 45° to orient the (110) planes along the incident beam. Hence, there are two possible orientations of the heterocrystal with respect to the incident beams.

To distinguish the crystal orientation with respect to the incident beam, in the text below we refer to the crystal shown at the top of the panel (a) as to the PB-S crystal and at the bottom of this panel as to the S-PB crystal (see Fig. 1, a). To illustrate the particle's propagation through the crystal, the selected trajectories of a positron (red curve, panel (b)) and an electron (blue curve, panel (c)) are shown.

The parameters of the heterocrystal used in the simulations of channeling along the (110) plane correspond to those used in the experiment [17]. Namely, total thickness in the beam direction is $L_{cr} = 161 \mu\text{m}$ out of which 141 μm corresponds to the straight segment and 20 μm does to the PB segment.

The bending profile $a \cdot \cos(2\pi z/\lambda_u)$ was assumed with the coordinate z measured along the beam direction. The bending amplitude and period are $a = 2.5 \text{ \AA}$ and $\lambda_u = 5 \mu\text{m}$, respectively.

In the straight crystal a particle can experience quasi-periodic channeling oscillations. In addition to these, a channeling particle in the PB segment is involved in the periodic motion due to the periodic bending of a channel. Spectral distribution of the radiation emitted in the heterocrystal bears features of both types of the oscillatory motion. For each trajectory simulated spectral distribution of electromagnetic radiation was calculated within the opening angle $\theta_0 = 0.24 \text{ mrad}$, which corresponds to one of the detector apertures used at MAMI [11].

Numerical modeling of the channeling and radiation emission processes was performed using MBN Explorer computational software [21]. By means of its channeling module [22] it is possible to simulate the motion of ultra-relativistic particles in different environments, including the crystalline ones. The method of all-atom relativistic molecular dynamics is described in great details in Refs. [22, 23]. This computational package was benchmarked previously for variety of ultra-relativistic projectiles and different crystalline environments [9, 22 – 26].

Using this software in combination with advanced computational facilities it is possible to calculate significant number of projectiles trajectories to analyze. The software also allows one to calculate the radiation distributions $dE/\hbar d\omega$ for each projectile trajectory using the quasi-classical formalism due to V. N. Baier and V. M. Katkov [27]. All this allows one to numerically analyze the channeling, radiation and related phenomena of ultra-relativistic particles in various media, while the accuracy of the predictions made can be compared with that in the experiments.



Results and discussion for positrons

Let us now analyze the case of positron channeling in the heterocrystals. In the planar channeling regime, a charged projectile moves along a crystallographic planes experiencing a collective electrostatic field of the lattice atoms [6]. For positrons, the atomic field is repulsive, so that the particle channels between two adjacent crystalline planes. In this case, nearly harmonic channeling oscillations give rise to narrow photon emission lines.

Fig. 2 presents the spectra calculated for the 270 and 855 MeV projectiles. The spectra consist of two main parts: the CUR (a peak at lower energies) and ChR (a peak at higher ones). The CUR refers to emission from the PB segment while the ChR (Channeling Radiation) can be generated in the PB and the straight segments of the crystal. For the sake of comparison, we quote in Fig. 2 the intensities of the background incoherent bremsstrahlung estimated within the Bethe – Heitler approximation: $2.9 \cdot 10^{-6}$ and $2.5 \cdot 10^{-5}$ for $\varepsilon = 270$ and 855 MeV, respectively.

Fig. 2,*a* shows the results for 270 MeV positrons. The spectra are dominated by the peak of ChR (a strong maximum at $\hbar\omega \approx 0.7$ MeV), CUR reveals itself as a small bump (note the insert in Fig. 2,*a*) in the low energetic region of the spectra $\hbar\omega \approx 0.13$ MeV. It is easy to notice that for positrons of 270 MeV the spectral densities of CUR and ChR for PB-S and S-PB crystals are deviate within margin of a statistical error.

The spectra for 855 MeV positrons are shown in Fig. 2,*b*. They consist of two main peaks: the peak of CUR around $\hbar\omega \approx 1.1$ MeV and the one of ChR around $\hbar\omega \approx 3.6$ MeV. One can notice small bumps around $\hbar\omega \approx 2.2$ MeV and $\hbar\omega \approx 7.2$ MeV which are second harmonics of CUR and ChR respectively. As well as for 270 MeV positrons intensities of CUR are for two types of crystal, but spectral density of ChR in the S-PB is about 2 times higher than the one in the PB-S. In case of 855 MeV positrons the difference in the intensities between CUR and ChR should be even less pronounced in the experiments, where usually, not the spectral density $dE/\hbar d\omega$ is measured, but the number of photons $(1/\hbar d\omega) dE/\hbar d\omega$ with the certain energy.

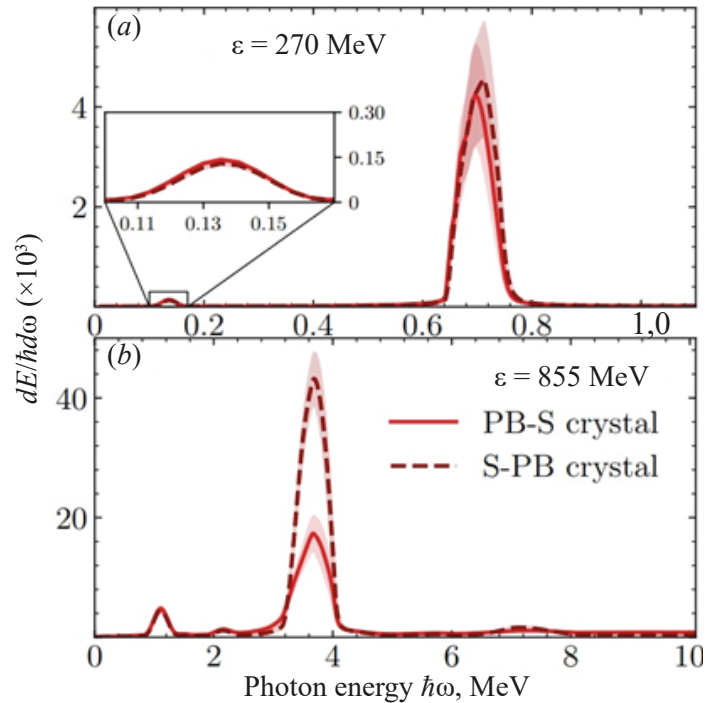


Fig. 2. Radiation spectra produced by 270 (*a*) and 855 MeV (*b*) positrons in the $L_{cr} = 161$ μm diamond (110) PB-S and S-PB crystals (the inset shows 6 times magnified the CUR peak).

The collection angle was set to $\theta_0 = 0.24$ mrad. Shading indicates the statistical error due to the finite number of simulated trajectories

In order to analyze difference in the radiation spectra, let us plot the trajectories of positrons. Fig. 3 presents the exemplary trajectories of the 855 MeV positrons. Fig. 3,*a* shows parts of the trajectories of positrons which channel in the PB-S crystals. In that case positrons firstly enter through the PB crystal and then penetrate through the interface to the SC. For 855 MeV positrons the amplitude of channeling oscillations is strongly suppressed, since the potential barrier is reduced due to centrifugal force [24, 25]. This also results in the strong suppression of ChR for the high energetic particles in the PB diamond crystals. Because of that, the positrons propagating in the PBC, experience strong dechanneling in the parts of the crystal with a large curvature of its planes where the centrifugal force acting on the channeled positron is maximal. However, the opposite process, re-channeling, can occur in the segments of the crystal with a small curvature. Re-channeling causes an effective increase in the total channeling length of the particles. The positrons captured to the channel in the PB segment then penetrate to the straight segment without dechanneling. Propagating through the interface they retain the amplitude of their channeling oscillations.

In opposite situation, when the positrons propagate in the S-PB crystal (Fig. 3, *b*) first they run through the straight segment and then penetrate to the PB one. However, the positrons can channel in the straight segment with transverse energies higher than those in the PB segment. This leads to higher amplitudes of channeling oscillations in the straight segment. As a result, strong dechanneling occurs at the interface between the straight and the PB segments of the crystal (Note an increase in the dechanneling events in the region between 140 and 145 μm , see Fig. 3,*b*).

To illustrate the channeling properties of positrons, we plot the dependence of the primary fraction and the fraction of the channeled particles with account of re-channeling as functions of penetration distance z (Fig. 4). These dependencies can be used to analyze the intensities of the CUR and ChR peaks in the PB-S and S-PB crystals, since the intensity of radiation due to the periodic motion is proportional to the number of the particles participating in the quasi-periodic motion and to the square of the amplitude of corresponding oscillation [24, 25].

For 270 MeV positrons the dependencies of the primary fraction (see Fig. 4, *a*), and the fraction with account of re-channeling (Fig. 4,*b*) are almost identical for the both types of the crystals. In case of the S-PB crystal, the acceptance is higher than that for the PB-S one, due

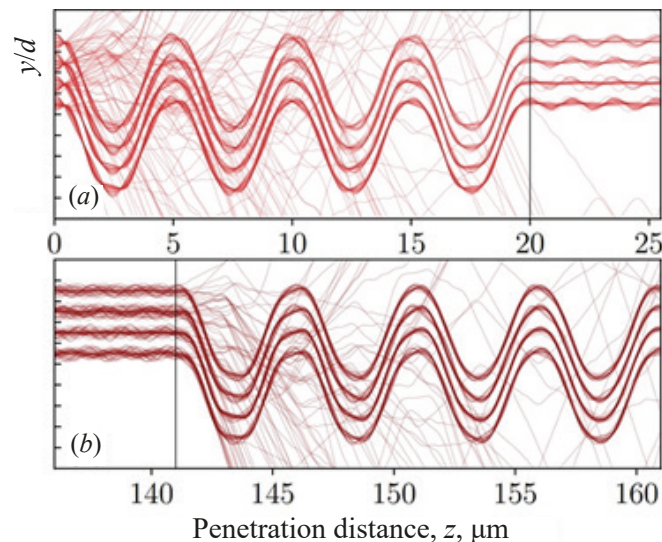


Fig. 3. Examples of 855 MeV positrons' trajectories (2D) propagating in the $L_{cr} = 161 \mu\text{m}$ diamond PB-S (*a*) and S-PB (*b*) crystals; to highlight the processes which occur at the interfaces between PBC and SC the trajectories are zoomed into the windows with $z = 0 - 25 \mu\text{m}$ (*a*) and $136 - 161 \mu\text{m}$ (*b*).

The vertical black lines indicate the positions 20 μm (*a*) and 141 μm (*b*) of the interfaces between PB and the straight segments of the crystals

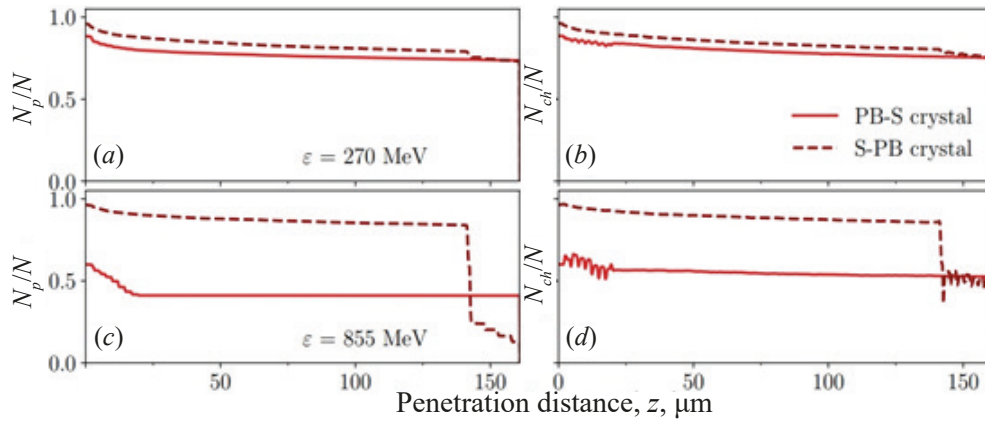


Fig. 4. Plots of the fractions of the channeling 270 MeV (a,b) and 855 MeV (c,d) positrons in the $L_{cr} = 161 \mu\text{m}$ diamond (110) crystals vs their penetration distances; the primary fractions (a,c) and the fractions with account of the re-channeling (b,d) are presented

to the centrifugal force. Since the amplitudes of the periodic bending are equal for the both types of crystals and the number of particles involved in the channeling motion in the PB parts of the crystals are approximately the same, the intensity of CUR should also be the same (see Fig. 2). This statement is true for the intensity of ChR. The centrifugal force is small and, as a result, a change in the channeling amplitudes is also small [24]. Thus, the number of channeled particles in the PB-S and the S-PB crystals are comparable.

For 855 MeV positrons the situation differs due to an increase in the centrifugal force in the PB parts of the crystals. The number of particles involved into the channeling motion drops as well as alternates the amplitude of channeling oscillations. The primary fraction of the positrons in the PB-S crystal steadily drops every time when the particles propagate through the segments of the crystal with a high curvature (note the step-like dependence at the first $20 \mu\text{m}$ in Fig. 4,c). However, in the straight segment of the crystal this dependence remains constant, since the centrifugal force caused by the crystal bending is absent in the straight segment of the crystal. Account for re-channeling gives rise to oscillations of the number of the channeled particles in the PB segment and the rise of the number of channeling particles in the straight segment.

In case of the S-PB crystal, the value of acceptance for 855 MeV positrons is higher and no significant re-channeling occurs in the straight part of the crystal. However, the drastic drop in the number of primary particles appears at the interface. This happens due to appearance of the centrifugal force in the PB part of the crystal. The number of channeling particles with account of re-channeling becomes approximately equal to that of particles in the channeling regime in case of the PB-S crystal (see Fig. 4,d). As a result of such behavior of the channeled positrons, the intensity of CUR is approximately the same. But the intensity of ChR for the PB-S crystal should be about 2 times smaller than that for the S-PB crystal (see Fig. 2,b).

To conclude, two main effects are observed for the positrons in the two types of crystals:

- (i) For the two cases considered, the ChR intensities are the same within a margin of errors for $\varepsilon = 270 \text{ MeV}$ and differ at least two times for $\varepsilon = 855 \text{ MeV}$ positrons.
- (ii) The ChR intensities are the same for the both types of crystals. This result can be explained by the presence of the centrifugal force in the PB segments of the crystal.

Results and discussion for electrons

Let us now return to the analysis of electron channeling in the heterocrystals. Electrons, in contrast to positrons, move around crystalline chains. This causes an increase in the number of hard collisions with bulk constituents and thus the dechanneling/re-channeling rates.

The anharmonicity of the interaction potential between ultra-relativistic electrons and lattice

atoms results in significant broadening of the peaks. The examples of the spectra are shown in Fig. 5.

In Fig. 5,*a* the results for 270 MeV electrons are presented. For the given electron energy, the intensities of ChR for the two geometries coincide within the margin of statistical error. For the PB-S crystal the small bump corresponding to the CUR arises in the radiation spectra around $\hbar\omega \approx 0.13$ MeV. In case of the S-PB crystal there is almost no peak.

For 855 MeV electrons the intensities of ChR differ by about one and a half times. The CUR for 855 MeV electrons in the PB-S crystal reveals itself as a peak at the photon energy $\hbar\omega \approx 0.7$ MeV. This peak is much more pronounced for 855 MeV electrons than that for 270 MeV ones, and it is almost absent for the S-PB crystal.

In order to understand these behaviors, one can plot the dependencies of a fraction of accepted electrons (Fig. 6,*a,c*) and a fraction of electrons with account of re-channelling (Fig. 6,*b,d*) upon the penetration distances. As for positrons, the value of N_p/N at $z = 0$ corresponds to the acceptance value. For the PB-S crystal the acceptance is determined by the PB part of it. Thus it is reduced by the presence of the centrifugal force. For the S-PB crystal the acceptance is the same as that in the straight crystal.

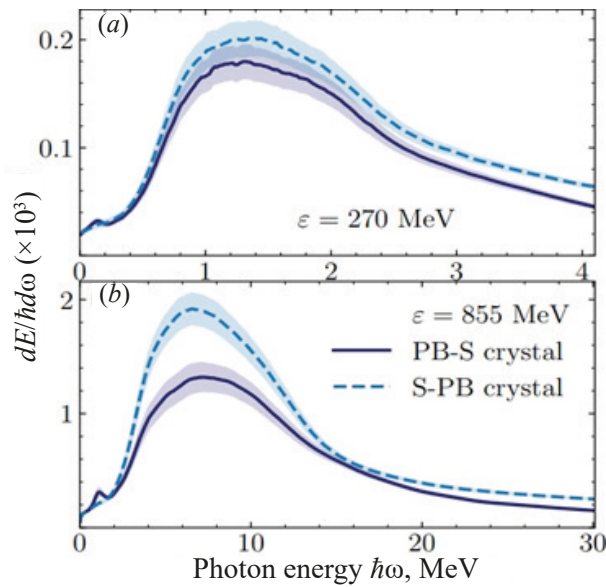


Fig. 5. The results for electrons similar to those shown in Fig. 2

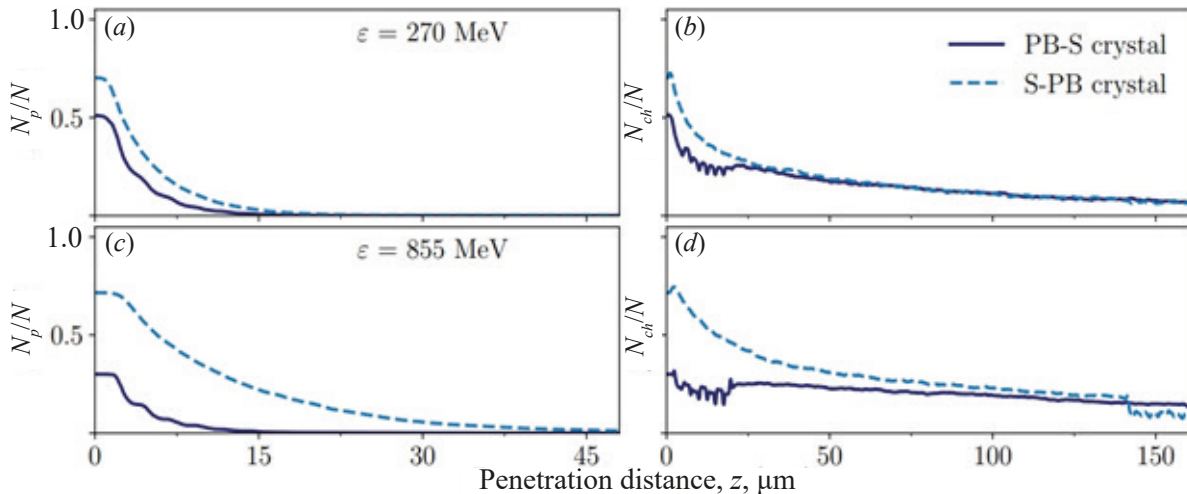


Fig. 6. The results for electrons similar to those shown in Fig. 4



Compared to positrons, electrons have significantly shorter dechanneling lengths, this leads to the fact that the number of the primary fraction of channeled electrons practically dies out for the crystal thicknesses over 50 μm , both for the PB-S and the S-PB crystals. At both energies of 270 and 855 MeV CUR forces a particle to pass at least one full channel period of the CU. If the channeling length becomes shorter than a half of CU period, photon emission by electrons becomes similar to synchrotron radiation. Taking into account the dynamics of dechanneling/re-channeling of electrons in the PBC [26], the main contribution to CUR is produced by particles accepted into the channeling regime [24]. This explains why CUR arises in the spectra mostly in case of the PB-S crystal. Also, it explains why this peak is more pronounced for 855 MeV electrons than that for 270 MeV ones.

The ChR intensity is proportional to the number of the particles involved in channeling the motion. The difference in the number of channeled electrons with energy 270 MeV in these two cases (see Fig. 6,*b*) manifests itself only at the first 20 μm of the whole penetration distance inside the crystals. Beyond this region the difference is negligible. This results in a small difference in the ChR intensities for 270 MeV electrons (in the two cases considered), the difference falling within the margin of error. For $\varepsilon = 855$ MeV the difference in the number of the channeled electrons becomes significant, leading to a larger difference in the spectral ChR intensities in Fig. 5,*b*.

To conclude this section let us state:

1. For the two cases considered, the ChR intensities are the same within margin of errors for $\varepsilon = 270$ MeV and become different for the 855 MeV electrons.
2. The CUR intensity vanishes in case of the S-PB crystals and is present in case of the PB-S ones.

Such behavior, as for the positrons, can be explained by the centrifugal force acting on the electrons in the PB segments of the crystals. The manifestation of CUR is also determined by a relatively short dechanneling length of electrons with respect to positrons.

Conclusions

In summary, the channeling and radiation phenomena for 270 and 855 MeV positrons and electrons in the oriented diamond heterocrystals have been simulated by means of all-atom relativistic molecular dynamics. We predict the radiation spectra for the two orientations (PB-S and S-PB) of crystals with respect to the beam. In case of positrons the CUR peaks are clearly

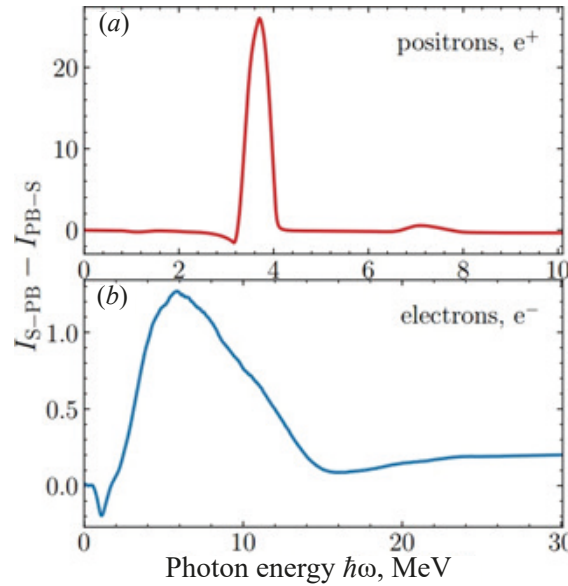


Fig. 7. The differences between radiation intensities for two propagation directions of positrons (a) and electrons (b) with 855 MeV energies vs photon ones. The data was taken from Figs. 2,*b* and 5,*b* respectively. I_{S-PB} and I_{PB-S} mean the radiation spectral densities $dE/\hbar d\omega$ for the particles propagating in the S-PB and PB-S crystals respectively

distinguishable from the background and have comparable intensity with respect to the ChR ones.

However, in case of electrons, the CUR peaks' observation over the broad ChR one becomes a challenging task, especially at low energies. This prediction opens a possibility for the experimental detection of the CUR peak in the PB structures grown on a substrate.

One possible way to analyze experimental data for such systems is to measure the radiation spectra for particles propagating in the PB-S and S-PB crystals and analyze their ratio. Such analysis is exemplified in Fig. 7. In this case not only the enhancement of radiation in the CUR desired region, but also the difference in channeling radiation intensities can be a fingerprint of the PB segment inside the crystal.

Finally, the analysis performed demonstrates that applying PBC with a straight substrate does not provide advantages for the CUR production. However, in the cases when a high-quality PB crystals can only be produced as segments of heterocrystals, practical realization of CUs based on such crystals with high quality positron beams is a feasible task. Electron beams can be used for probing the quality of PB segments of heterocrystals.

Acknowledgments

We acknowledge the Supercomputing Center of Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University (SPbPU, Russia) for providing the opportunities to carry out large-scale simulations.

We are grateful to Hartmut Backe and Werner Lauth (University of Mainz, Germany) for useful discussions, to Rostislav Ryabov (SPbPU, Russia) for reading the manuscript carefully.

REFERENCES

1. Ledingham K. W. D, Singhall R. P., McKenna P., Spencer I., Laser-induced nuclear physics and applications, *Europhys. News.* 33 (4) (2002) 120–124.
2. Ledingham K. W. D, McKenna P., Singhall R. P., Applications for nuclear phenomena generated by ultra-intense lasers, *Sci.* 300 (5622) (2003) 1107–1111.
3. Hajima R., Hayakawa T., Kikuzawa N., Minehara E., Proposal of nondestructive radionuclide assay using a high-flux gamma-ray source and nuclear resonance fluorescence, *J. Nucl. Sci. Technol.* 45 (5) (2008) 441–451.
4. Weon B. M., Je J. H., Hwu Y., Margaritondo G., Decreased surface tension of water by hard-X-ray irradiation, *Phys. Rev. Lett.* 100 (21) (2008) 217403.
5. Korol A. V., Solov'yov A. V., Crystal-based intensive gamma-ray light sources, *Eur. Phys. J. D.* 74 (10) (2020) 1–17.
6. Lindhard J., Influence of crystal lattice on motion of energetic charged particles, *Kongel. Dan. Vidensk. Selsk., Mat.-Fys. Medd.* 34 (14) (1965) 1–64.
7. Korol A. V., Solov'yov A. V., Greiner W., Coherent radiation of an ultra-relativistic charged particle channelled in a periodically bent crystal, *J. Phys. G: Nucl. Part. Phys.* 24 (5) (1998) L45.
8. Korol A. V., Solov'yov A. V., Greiner W., Photon emission by an ultrarelativistic particle channeling in a periodically bent crystal, *Int. J. Mod. Phys. E.* 81 (1) (1999) 49–100.
9. Korol A. V., Solov'yov A. V., Greiner W., Channeling and radiation in periodically bent crystals, 2nd Ed., Springer Verlag, Berlin, Heildeberg, 2014.
10. Mikkelsen U., Uggerhøj E., A crystalline undulator based on graded composition strained layers in a superlattice, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 160 (3) (2000) 435–439.
11. Backe H., Krambrich D., Lauth W., et al., Channeling and radiation of electrons in silicon single crystals and $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ crystalline undulators, *J. Phys.: Conf. Ser.* 438 (1) (2013) 012017.
12. Wistisen T. N., Andersen K. K., Yilmaz S., et al., Experimental realization of a new type of crystalline undulator, *Phys. Rev. Lett.* 112 (25) (2014) 254801.
13. Wienands U., Gessner S., Hogan M. J., et al., Channeling and radiation experiments at SLAC, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 402 (1 July) (2017) 11–15.
14. Tran Thi T. N., Morse J., Caliste D., et al., Synchrotron Bragg diffraction imaging characterization of synthetic diamond crystals for optical and electronic power device applications, *J. Appl. Cryst.* 50 (2) (2017) 561–569.
15. De la Mata Guzman B., Sanz-Hervas A., Dowsett M. G., et al., Calibration of boron concentration in CVD single crystal diamond combining ultralow energy secondary ions mass

spectrometry and high resolution X-ray diffraction, *Diamond and Related Materials*. 16 (4–7) (2007) 809–814.

16. **Uggerhøj U. I.**, The interaction of relativistic particles with strong crystalline fields, *Rev. Mod. Phys.* 77 (4) (2005) 1131.

17. **Boshoff D., Copeland M., Haffjee F., et al.**, The search for diamond crystal undulator radiation, *Proc. the 6-th Ann. Conf. of the South African Institute of Phys. (SAIP-2016)*, Johannesburg, South Africa, July 4–8 (2016) 112–117.

18. **Backe H., Lauth W.**, Channeling experiments with electrons at the Mainz Microtron {MAMI}, In: *The 4th Int. Conf. "Dynamics of Systems on the Nanoscale"*, Oct. 3–7, 2016, Bad Ems, Germany, *Book of Abstracts* (2016) 58–58.

19. **Backe H., Lauth W., Tran Thi T. N.**, Channeling experiments at planar diamond and silicon single crystals with electrons from the Mainz Microtron {MAMI}, *J. Instrum.* 13 (04) (2018) C04022.

20. **Backe H., Krambrich D., Lauth W., et al.**, Future aspects of {X}-ray emission from crystal undulators at channeling of positrons, *Nuovo Cimento. C*. 34 (4) (2011) 175–180.

21. **Solov'yov I. A., Yakubovich A. V., Nikolaev P. V., et al.**, MesoBioNano explorer – A universal program for multiscale computer simulations of complex molecular structure and dynamics, *J. Comput. Chem.* 33 (30) (2012) 2412–2439.

22. **Sushko G. B., Bezchastnov V. G., Solov'yov I. A., et al.**, Simulation of ultra-relativistic electrons and positrons channeling in crystals with MBN Explorer, *J. Comput. Phys.* 252 (1 November) (2013) 404–418.

23. **Shen H., Zhao Q., Zhang F. S., et al.**, Channeling and radiation of 855 MeV electrons and positrons in straight and bent tungsten (110) crystals, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 424 (1 June) (2018) 26–36.

24. **Pavlov A. V., Korol A. V., Ivanov V. K., Solov'yov A. V.**, Interplay and specific features of radiation mechanisms of electrons and positrons in crystalline undulators, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* 52 (11) (2019) 11LT01.

25. **Pavlov A. V., Korol A. V., Ivanov V. K., Solov'yov A. V.**, Channeling of electrons and positrons in straight and periodically bent diamond (110) crystals, *Eur. Phys. J. D*. 74 (2) (2020) 21.

26. **Korol A. V., Bezchastnov V. G., Solov'yov A. V.**, Channeling and radiation of the 855 MeV electrons enhanced by the re-channeling in a periodically bent diamond crystal, *Eur. Phys. J. D*. 71 (6) (2017) 174.

27. **Baier V. N., Katkov V. M., Strakhovenko V. M.**, *Electromagnetic processes at high energies in oriented single crystals*, World Scientific, Singapore, 1998.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Ledingham K. W. D., Singhall R. P., McKenna P., Spencer I.** Laser-induced nuclear physics and applications // *Europhysics News*. 2002. Vol. 33. No. 4. Pp. 120–124.

2. **Ledingham K. W. D., McKenna P., Singhall R. P.** Applications for nuclear phenomena generated by ultra-intense lasers // *Science*. 2003. Vol. 300. No. 5622. Pp. 1107–1111.

3. **Hajima R., Hayakawa T., Kikuzawa N., Minehara E.** Proposal of nondestructive radionuclide assay using a high-flux gamma-ray source and nuclear resonance fluorescence // *Journal of Nuclear Science and Technology*. 2008. Vol. 45. No. 5. Pp. 441–451.

4. **Weon B. M., Je J. H., Hwu Y., Margaritondo G.** Decreased surface tension of water by hard-X-ray irradiation // *Physical Review Letters*. 2008. Vol. 100. No. 21. P. 217403.

5. **Korol A. V., Solov'yov A. V.** Crystal-based intensive gamma-ray light sources // *The European Physical Journal D*. 2020. Vol. 74. No. 10. Pp. 1–17.

6. **Lindhard J.** Influence of crystal lattice on motion of energetic charged particles // *Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Matematisk-Fysiske Meddelelser*. 1965. Vol. 34. No. 14. Pp. 1–64.

7. **Korol A. V., Solov'yov A. V., Greiner W.** Coherent radiation of an ultrarelativistic charged particle channelled in a periodically bent crystal // *Journal of Physics. G: Nuclear and Particle Physics*. 1998. Vol. 24. No. 5. P. L45.

8. **Korol A. V., Solov'yov A. V., Greiner W.** Photon emission by an ultrarelativistic particle channeling in a periodically bent crystal // *International Journal of Modern Physics. E*. 1999. Vol. 81. No. 1. Pp. 49–100.

9. **Korol A. V., Solov'yov A. V., Greiner W.** Channeling and radiation in periodically bent crystals.

2nd edition. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2014. 240 p.

10. **Mikkelsen U., Uggerhøj E.** A crystalline undulator based on graded composition strained layers in a superlattice // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. B.* 2000. Vol. 160. No. 3. Pp. 435–439.

11. **Backe H., Krambrich D., Lauth W., Andersen K. K., Hansen J. L., Uggerhøj U. I.** Channeling and radiation of electrons in silicon single crystals and $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ crystalline undulators // *Journal of Physics: Conference Series.* 2013. Vol. 438. No. 1. P. 012017.

12. **Wistisen T. N., Andersen K. K., Yilmaz S., Mikkelsen R., Hansen J. L., Uggerhøj U. I., Lauth W., Backe H.** Experimental realization of a new type of crystalline undulator // *Physical Review Letters.* 2014. Vol. 112. No. 25. P. 254801.

13. **Wienands U., Gessner S., Hogan M. J., et al.** Channeling and radiation experiments at SLAC // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. B.* 2017. Vol. 402. 1 July. Pp. 11–15.

14. **Tran Thi T. N., Morse J., Caliste D., et al.** Synchrotron Bragg diffraction imaging characterization of synthetic diamond crystals for optical and electronic power device applications // *Journal of Applied Crystallography.* 2017. Vol. 50. No. 2. Pp. 561–569.

15. **De la Mata Guzman B., Sanz-Hervas A., Dowsett M. G., Schwitters M., Twitchen D.** Calibration of boron concentration in CVD single crystal diamond combining ultralow energy secondary ions mass spectrometry and high resolution X-ray diffraction // *Diamond and Related Materials.* 2007. Vol. 16. No. 4–7. Pp. 809–814.

16. **Uggerhøj U. I.** The interaction of relativistic particles with strong crystalline fields // *Reviews of Modern Physics.* 2005. Vol. 77. No. 4. P. 1131.

17. **Boshoff D., Copeland M., Haffeejee F., et al.** The search for diamond crystal undulator radiation // *Proceedings of the 6-th Annual Conference of the South African Institute of Physics (SAIP-2016), Johannesburg, South Africa, July 4–8, 2016.* Pp. 112–117.

18. **Backe H., Lauth W.** Channeling experiments with electrons at the Mainz Microtron {MAMI} // *The 4th International Conference "Dynamics of Systems on the Nanoscale". Bad Ems, Germany, October 3–7, 2016. Book of Abstracts, 2016.* Pp. 58–58.

19. **Backe H., Lauth W., Tran Thi T. N.** Channeling experiments at planar diamond and silicon single crystals with electrons from the Mainz Microtron {MAMI} // *Journal of Instrumentation.* 2018. Vol. 13. No. 04. P. C04022.

20. **Backe H., Krambrich D., Lauth W., et al.** Future aspects of {X}-ray emission from crystal undulators at channeling of positrons // *Il Nuovo Cimento. C.* 2011. Vol. 34. No. 4. Pp. 175–180.

21. **Solov'yov I. A., Yakubovich A. V., Nikolaev P. V., Volkovets I., Solov'yov A. V.** MesoBioNano explorer – A universal program for multiscale computer simulations of complex molecular structure and dynamics // *Journal of Computational Chemistry.* 2012. Vol. 33. No. 30. Pp. 2412–2439.

22. **Sushko G. B., Bezchastnov V. G., Solov'yov I. A., Korol A. V., Greiner W., Solov'yov A. V.** Simulation of ultra-relativistic electrons and positrons channeling in crystals with MBN Explorer // *Journal of Computational Physics.* 2013. Vol. 252. 1 November. Pp. 404–418.

23. **Shen H., Zhao Q., Zhang F. S., Sushko G. B., Korol A. V., Solov'yov A. V.** Channeling and radiation of 855 MeV electrons and positrons in straight and bent tungsten (110) crystals // *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research. B.* 2018. Vol. 424. 1 June. Pp. 26–36.

24. **Pavlov A. V., Korol A. V., Ivanov V. K., Solov'yov A. V.** Interplay and specific features of radiation mechanisms of electrons and positrons in crystalline undulators // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics.* 2019. Vol. 52. No. 11. P. 11LT01.

25. **Pavlov A. V., Korol A. V., Ivanov V. K., Solov'yov A. V.** Channeling of electrons and positrons in straight and periodically bent diamond (110) crystals // *The European Physical Journal. D.* 2020. Vol. 74. No. 2. P. 21.

26. **Korol A. V., Bezchastnov V. G., Solov'yov A. V.** Channeling and radiation of the 855 MeV electrons enhanced by the re-channeling in a periodically bent diamond crystal // *The European Physical Journal. D.* 2017. Vol. 71. No. 6. P. 174.

27. **Байер В. Н., Катков В. М., Страховенко В. М.** Электромагнитные процессы при высокой энергии в ориентированных монокристаллах. Новосибирск: «Наука». Сибирское отделение, 1989. 400 с.

**THE AUTHORS****PAVLOV Alexander V.**

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
a.pavlov@physics.spbstu.ru

KOROL Andrei V.

MBN Research Center UG
3 Altenhoferallee, Frankfurt am Main, 60438, Germany
korol@mbnexplorer.com

IVANOV Vadim K.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
ivanov@physics.spbstu.ru
ORCID: 0000-0002-3584-4583

SOLOV'YOV Andrey V.

MBN Research Center UG
3 Altenhoferallee, Frankfurt am Main, 60438, Germany
solovyov@mbnresearch.com
ORCID: 0000-0003-1602-6144

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ПАВЛОВ Александр Валерьевич — аспирант кафедры физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
a.pavlov@physics.spbstu.ru

КОРОЛЬ Андрей Владимирович — кандидат физико-математических наук, доцент, научный сотрудник Научно-исследовательского центра мезобионаносистем (MBN), г. Франкфурт-на-Майне, Германия.

3, Altenhoferallee, Frankfurt am Main, 60438, Germany
korol@mbnexplorer.com

ИВАНОВ Вадим Константинович — доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
ivanov@physics.spbstu.ru
ORCID: 0000-0002-3584-4583

СОЛОВЬЕВ Андрей Владимирович — доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Научно-исследовательского центра мезобионаносистем (MBN), г. Франкфурт-на-Майне, Германия.

3, Altenhoferallee, Frankfurt am Main, 60438, Germany
solovyov@mbnresearch.com
ORCID: 0000-0003-1602-6144

Received 11.10.2021. Approved after reviewing 18.10.2021. Accepted 18.10.2021.

Статья поступила в редакцию 11.10.2021. Одобрена после рецензирования 18.10.2021. Принята 18.10.2021.

Original article

UDC 51-77:004.89+311.2

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14415>

COX REGRESSION IN THE PROBLEM OF RISKY BEHAVIOR PARAMETER ESTIMATION BASED ON THE LAST EPISODES' DATA

V. F. Stoliarova ¹ ✉, A. L. Tulupyev ^{2,1}

¹ St. Petersburg Federal Research Center of the RAS, St. Petersburg, Russia;

² St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

✉ vfs@dscs.pro

Abstract: The article suggests an extension and refinement of the existing model for incomplete estimation of the person's behavior characteristics using several last episodes of his risky behavior and including individual characteristics and other factors, in particular, the sex, age, etc. This extension has been made with a novel approach to formalization of the gamma Poisson model of behavior based on the random point process theory. The general form of the likelihood function for the estimates was derived. This formalization allowed to use the Cox regression model for the estimation of the process intensity parameters on the condition of only three last episodes taking into account different characteristics of the domain. The possibilities of the chosen approach were shown using the data on publication of posts in the online social media.

Keywords: gamma Poisson model of behavior, mixed Poisson process, Cox regression, online media user profiling

Funding: The research was carried out in the framework of the project on state assignment SPC RAS No. 0073-2019-0003 (The formalization of the gamma Poisson model of behavior with the process intensity function). The research was supported by St. Petersburg State University, project No. 73555239 (The likelihood function for the estimation of the intensity function parameters with limited data on several last episodes taking into account external factors). RFBR project No. 20-07-00839 (The Cox regression model for the public posting data with respect to the information from the user's profile).

For citation: Stoliarova V. F., Tulupyev A. L., Cox regression in the problem of risky behavior parameter estimation based on the last episodes' data, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 14 (4) (2021) 202–217. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14415>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Научная статья

УДК 51-77:004.89+311.2

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14415>

РЕГРЕССИЯ КОКСА В ЗАДАЧЕ ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРОВ РИСКООБРАЗУЮЩЕГО ПОВЕДЕНИЯ ИНДИВИДА ПО ДАННЫМ О ПОСЛЕДНИХ ЭПИЗОДАХ

В. Ф. Столярова¹ ✉, А. Л. Тулупьев^{2,1}

¹ Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр РАН,
Санкт-Петербург, Россия;

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

✉ vfs@dscs.pro

Аннотация. В работе предлагается расширение и уточнение существующей модели оценки характеристик поведения индивида по неполным данным о нескольких последних эпизодах его рискованного поведения за счет учета ряда особенностей предметной области и иных факторов, в частности пола, возраста и т. п. Представлена формализация гамма-пуассоновской модели поведения в терминах случайных процессов. Выведен общий вид функции правдоподобия для построения искомых оценок. Привлекается модель регрессии Кокса для построения оценок максимального правдоподобия параметров интенсивности процесса при условии наблюдения лишь трех последних эпизодов с учетом индивидуальных особенностей и внешних факторов. Возможности этого подхода продемонстрированы на данных о публикации постов в социальной сети.

Ключевые слова: гамма-пуассоновская модель поведения, смешанный процесс Пуассона, регрессия Кокса, профиль пользователя онлайн социальной сети

Финансирование: Государственное задание Санкт-Петербургского Федерального исследовательского центра Российской академии наук СПИИРАН № 0073-2019-0003, поддержано Санкт-Петербургским государственным университетом, проект № 73555239; РФФИ, проект № 20-07-00839.

Для цитирования: Столярова В. Ф., Тулупьев А. Л. Регрессия Кокса в задаче оценки параметров рискообразующего поведения индивида по данным о последних эпизодах // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2021. Т. 14. № 4. С. 202–217. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.14415>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Introduction

The problem of individual risk assessment, related to a person's behavior, arises in several areas.

Some problems in epidemiology and public health concern the interpersonal transmission of incurable diseases, like HIV. Transmission of such diseases is possible only via a person's participation in certain types of episodic risky behaviors [1, 2]. The Bell – Trevino model [3] combines the number of episodes for each type of such hazardous behavior with the cumulative risk of disease transmission in the population, which is used for the decision making. We note also that the main difficulty of using such models as the Bell – Trevino one is collecting the behavioral data, since deviant behaviors cannot be observed directly [2] and the interviews are highly prone to different types of cognitive biases [4].

Estimation of the behavior characteristics with self-reported data on episodes is relevant not only for behavioral risk assessment, but also for modelling health risks related to common behavior. There exists the concept of health-related behavior patterns [6] in the area of behavioral epidemiology [5]. For example, the patterns of alcohol and food consumption are related to depression [7]. Physical activity, screen time and eating habits are correlated with health-related quality of life in children [8] and adults [9, 10]. Some common behavioral patterns are related to the risk of cardiac attacks [10], diabetes mellitus [11]. The problem of behavioral data collection arises in this setting too. The common behaviors can be observed directly, but collecting such data takes some time, while the estimates may be needed in real time, e.g., during a routine visit to a primary care physician. For this reason, measures based on self-reporting are used. These measures allow to determine the behavior pattern and the related risk. Examples include the AUDIT score [12] and the Facebook Use Intensity Scale [13]. We note here that the frequency of behavior is estimated in such scales in any case, but questions like “How often did you do that?” are highly prone to cognitive biases [14].

The problem of behavioral simulation arises in the area of cybersecurity. An Internet user’s behavioral pattern [15] includes several characteristics like the frequency of password change, the frequency of clicking on external links, the frequency of providing access to the user’s account to third parties [16]. These peculiarities can be exploited by intruders to gain access the critical documents of an organization [17]. Therefore, the problem of user profiling is an important component of the organizational cybersecurity program. The problem with collecting data on episodic behavior also arises in this setting, as episodes of some behaviors are difficult to observe directly (e.g., sharing a password with third parties), and the estimates of the potential employee trustworthiness are required in the hiring process being limited in time.

Thus, several research areas deal with the problem of estimating episodic behavior characteristics, and the frequency (intensity) of the behavior is the main of those characteristics. Mathematical models of a person’s behavior are proposed for assessing the risk associated with episodic behavior with limited and incomplete data.

The goal of the paper is formalizing the existing gamma Poisson mathematical model of personal behavior in terms of point stochastic processes [28] and deriving the maximal likelihood function for estimating the behavioral characteristics (the frequency of behavior) with data on several latest episodes of a person’s behavior.

In the paper, we use the data on three last episodes for all respondents, but the proposed model can be adapted to any number of episodes. The problem setting lies within an analysis of recurrent event process [29] and a survival analysis [30]. The proposed formalization allows to use regression analysis to estimate behavioral characteristics, accounting for those affecting the behavior intensity. Application of regression analysis is illustrated for the problem on estimating the frequency of public posting in social media.

We note that although the gamma Poisson model was proposed earlier, the point process formalization with the possibility of including external factors is a novel approach in modelling personal behavior. This formalization extends and improves the existing Poisson process formalization, introducing a class of mixed Poisson processes. Practically speaking, the regression model approach accounting for external factors is novel.

Research methods

Estimation of episodic behavior characteristics with limited data (existing approach). Cheap and fast estimates of behavioral characteristics associated with a person’s behavior are required in certain research areas. Sometimes the data on episodes of behavior is unavailable (e.g., in situations dealing with deviant behavior), sometimes the cheapest is the best (risk assessment during a check-up visit to a physician). The main characteristic of episodic behavior is its frequency (or intensity). This characteristic is often a component of existing risk scales, like the AUDIT score or Facebook Use Intensity Scale, and it can be directly related to a certain risk, like the frequency of physical activity. Due to cost and time limitations, it is preferable to rely on self-reports to gather the data on episodes of a person’s behavior, subsequently using mathematical models to build desired estimates.

Various methods are used to extract a person’s knowledge about their behavior. The Timeline Followback (TLFB) is one of the most widely used methods [18]. The individual is asked



to outline the most memorable episodes in their behavior consulting a calendar. Holidays and events are marked too. This method is used to characterize different risky behaviors, like modelling consumption patterns of nicotine and alcohol [19], drugs [20], assessing HIV transmission patterns [21], and is considered to be reliable [22]. We note here that although the information on several memorable episodes is important in the context of behavioral pattern modelling, it has limited usage for estimating the frequency of behavior and is nevertheless prone to cognitive biases [23].

Refs. [24, 25] describe the method for behavior frequency estimation with limited data on several last consequent episodes and record intervals. The information extraction approach is similar to the TLFB method, and originally was implemented in the area of HIV transmission modelling to estimate the number of episodes of hazardous behavior and cumulative risk in the population [2]. The last episodes' methodology relies on answers to questions like "When was the last time (or earlier times) you participated in this behavior?" The answers to such questions are less prone to cognitive biases than answers to questions like "How many times did you participate in such behavior?". The information on several consequent episodes can be used to build the frequency estimates via the mathematical model of behavior.

The natural mathematical model for an episodic behavior is a point process, specifically, the Poisson one [26] that assumes that the sample is homogeneous with respect to the behavior in question. The gamma Poisson model was proposed to include additional interpersonal variability for heterogeneous samples [25]. In the latter case, Bayes Belief networks can be used to estimate the risky behavior characteristics [27]. We now proceed to formalization of the Poisson mathematical model of behavior.

Poisson model of person's behavior formalization. Let us assume that the episodes of a person's behavior occur in continuous time and only a finite number of episodes can occur in a finite interval of time. Several episodes cannot occur simultaneously. This property is natural when considering the person's episodic behavior.

The point process is defined via its intensity function [29]. Let us denote the starting point of the process as $t = 0$, moments of episode realizations as $0 \leq T_1 < T_2 < \dots$. We exploit the property (1) here: two episodes cannot occur simultaneously; $N(s, t]$ is the number of episodes that occurred in the interval $(s, t]$, let $N(0, t) = N(t)$, and $H(t) = \{N(s), 0 \leq s < t\}$ is the history of the process up to time $t > 0$.

The intensity function of a point process is the limit of the probability of episode realization in the infinitely small interval Δt :

$$\lambda(t | H(t)) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Pr\{\Delta N(t) = 1 | H(t)\}}{\Delta t}. \quad (1)$$

This function is supposed to be bounded and continuous almost everywhere.

All characteristics of the process can be defined via its intensity function [29], including the distribution of the interval between two subsequent episodes, the distribution of the number of episodes $N(s, t]$ in the interval $(s, t]$, joint distribution of numbers $N(s_j, t_j)$ in the disjoint intervals $(s_j, t_j]$, $j = 1, 2, \dots, m$, the mean function $\mu(t) = E\{N(t)\}$, the dispersion function $\text{var}\{N(t)\}$, etc.

Now we will use write out the formalization of the Poisson model of the person's behavior in the terms of its intensity function. This model assumes that all individuals are equal in their behavior proneness and is useful when dealing with homogeneous samples.

If the realization of episodes for some type of behavior does not depend on the process history (see property (1)), then the Poisson point process is the basic model for such episodic behavior. The intensity function in that case is assumed to be a non-negative integrable deterministic function (1):

$$\lambda_{\text{Poisson}}(t | H(t)) = \rho(t), t > 0. \quad (2)$$

Note. In the homogeneous case, the intensity function of the Poisson process $\lambda_{\text{Poisson}}(t | H(t)) = \rho$ is called 'intensity' and in the one-dimensional case it is 'rate'.

The Poisson model of behavior was a starting mathematical model for the problem of behavior characteristics estimation with limited data on several last episodes [1, 2, 24, 25]. Ref. [26] is dedicated to the maximum likelihood estimation of these characteristics.

The intensity function in the form (2) allows writing out different characteristics of the person's episodic behavior process in closed form [29]. Let us define the cumulative intensity function as

$$\mu(s, t) = \int_s^t \rho(v) dv,$$

where $\mu(s, t)$ is continuous and finite $t > 0$ (we denote $\mu(t) = \mu(0, t)$).

Then the following statements hold.

(i) The number of points $N(s, t]$ in the interval $(s, t]$ follows the Poisson distribution with the mean $\mu(s, t) = \mu(s) - \mu(t)$, $0 \leq s < t$:

$$\Pr(n \text{ episodes in } (s, t]) = \frac{\mu(s, t)^n}{n!} \exp\{-\mu(s, t)\};$$

(ii) For the Poisson model of the person's behavior, the mean number of episodes in the interval equals its variance:

$$E\{N(t)\} = \text{var}\{N(t)\} = \mu(t);$$

(iii) Numbers $N(s_1, t_1)$ and $N(s_2, t_2)$ in the disjoint intervals $[s_1, t_1)$, $[s_2, t_2)$ are independent of random variables;

(iv) For the homogeneous Poisson process with intensity ρ , the interval lengths between the times of subsequent episodes $W_j = T_j - T_{j-1}$, $j = 1, 2, \dots$ are independent and identically exponentially distributed random variables with the same intensity ρ :

$$\Pr(W_j > w) = \exp(-\rho w), \quad w > 0.$$

The Poisson model of the person's behavior can be used for estimating the behavioral characteristics in the following settings:

all individuals can be considered homogeneous in their behavior; they have identical intensity of the episode realization process;

as numbers of episodes in every two disjoint intervals are independent, the data on episodes can be collected in every moment.

However, the Poisson model of behavior has limited use in real-life applications. In particular, the property (ii) is often violated. Gamma Poisson model of behavior was formulated to incorporate this overdispersion with the random intensity function that can model inter-individual variability of the intensity function.

Results obtained

Formalization of gamma Poisson model of the person's behavior. This mathematical model describes the person's episodic behavior assuming that the episodes occur for every individual according to the Poisson point process and the intensity parameter varies between individuals in the population. This parameter is modelled with the gamma distributed variable. The assumptions of the gamma Poisson model are listed below.

1. Episodes of the person's behavior occur in continuous time and only a finite number of episodes can occur in a finite interval of time. Several episodes cannot occur simultaneously.

2. The time of realization of the episode for every individual does not depend on the times of realization of the previous episodes.

3. All individuals vary in their behavior proneness that remains constant in time.

The second assumption may be verified with statistical data (e.g., with methods of a dependency analysis), but as we consider the situations with lack of such data, we have to state it as the assumption. The third assumption describes the natural heterogeneity of the sample, and the requirement that behavior proneness be constant in time may be relaxed with appropriate mathematical considerations (not covered in Ref. [29]).

It is assumed in the gamma Poisson model that the behavior intensity varies between individuals [25], and it cannot be observed directly. The mixed Poisson process is a background for this model. The episodes of the process for a particular individual occur according to the standard Poisson process, but the intensity of this process varies between individuals in the population and is modelled with the random variable [31].

Historically, the mixed Poisson distribution emerged in a similar setting in insurance studies [32, 33]. The authors proposed to take into account an individual accident proneness when modelling the number of insurance claims in some period of time. This accident proneness is assumed to have a gamma distribution.

Now we proceed to the gamma Poisson model of behavior formalization. We introduce unobserved random covariates u_i , $i = 1, 2, \dots, m$ to model (1) to take into account inter-individual differences in the behavior. Conditioned on u_i , the intensity function of the episode realization process $N_i(t)$, $t \geq 0$ has the form

$$\lambda_i(t | u_i = \lambda_i, H(t)) = \lambda_i \rho_i(t), \quad (3)$$

where u_i is a random variable with the distribution function $G(u)$ and finite expectation, λ_i is the behavior proneness for an individual i and is the realization of u_i for a current individual.

We assume that all u_i are independent and identically distributed random variables with the probability density function (PDF) $G(u)$. For simplicity of calculations, in this paper we assume that $G(u)$ has the gamma distribution

$$g(u; k, \phi) = \frac{u^{k-1} \exp(-u / \phi)}{\phi^k \Gamma(k)}, \quad u > 0, \quad (4)$$

where $k > 0$ is the shape parameter, $\phi > 0$ is the scale one.

The gamma distribution is frequently chosen for modelling different real-life values that are skewed and positive, e.g., the inter-episode time intervals. The usefulness of the gamma distribution for the purpose of this study is the property of the gamma mixture of the Poisson distribution: it has a closed form. Moreover, it is widely used as the conjugate prior in Bayesian statistics.

Now we write out some properties of the mixed gamma Poisson process that is the foundation for the gamma Poisson model of the person's behavior. In the following, we denote $\mu_i(s, t) = \int_s^t \rho_i(v) dv$.

GP. 1. Conditioned on u_i , the number of episodes in some interval has the Poisson discrete distribution

$$P(N_i(s, t) = n | u_i = \lambda_i) = \frac{(\lambda_i \mu_i(s, t))^n}{n!} \exp(-\lambda_i \mu_i(s, t)),$$

and without this condition it has a negative binomial distribution:

$$\begin{aligned} P(N_i(s, t) = n) &= \int_0^\infty \frac{[u \mu_i(s, t)]^n}{n!} \cdot \exp(-u \mu_i(s, t)) g(u; k, \phi) du = \\ &= \int_0^\infty \frac{[u \mu_i(s, t)]^n}{n!} \exp(-u \mu_i(s, t)) \cdot \frac{u^{k-1} \exp(-u / \phi)}{\phi^k \Gamma(k)} du = \\ &= \frac{\mu_i(s, t)^n}{n! \phi^k \Gamma(k)} \cdot \int_0^\infty u^{n+k-1} \exp(-u(\mu_i(s, t) + 1 / \phi)) du = \\ &= \frac{\mu_i(s, t)^n}{n! \phi^k \Gamma(k)} \frac{\phi^{n+k}}{[\phi \mu_i(s, t) + 1]^{n+k}} \Gamma(n+k) = \frac{\Gamma(n+k)}{n! \Gamma(k)} \frac{[\phi \mu_i(s, t)]^n}{[1 + \phi \mu_i(s, t)]^{n+k}}, n = 0, 1, \dots \end{aligned}$$

The negative binomial distribution has an additional parameter compared to binomial, incorporating the overdispersion emerging due to inter-individual variability.

The negative binomial distribution has an additional parameter compared to binomial, incorporating the overdispersion emerging due to inter-individual variability.

GP. 2. Using the fact that the expectation of the gamma distributed random variable (4) is $E\{u_i\} = k\phi$ and the formulae for the complete expectation and complete variance, we derive that the expectation of the number of episodes in some interval for the gamma Poisson model of behavior is

$$E\{N_i(s, t)\} = E\{E\{N_i(s, t) | u_i\}\} = \mu_i(s, t)k\phi,$$

and the variance is:

$$\begin{aligned} \text{var}\{N_i(s, t)\} &= E(\text{var}[N_i(s, t) | u_i]) + \text{var}(E[N_i(s, t) | u_i]) = \\ &= E(u_i \mu_i(s, t)) + \text{var}(u_i \mu_i(s, t)) = \mu_i(s, t)k\phi + k(\mu_i(s, t)\phi)^2. \end{aligned}$$

GP. 3. The number of episodes in the disjoint intervals for this model is not independent. Let $s_1 < t_1 < s_2 < t_2$, then we have:

$$\begin{aligned} \text{cov}\{N_i(s_1, t_1), N_i(s_2, t_2)\} &= E(N_i(s_1, t_1) \cdot N_i(s_2, t_2)) - EN_i(s_1, t_1)EN_i(s_2, t_2) = \\ &= E[E(N_i(s_1, t_1) \cdot N_i(s_2, t_2) | u_i)] - (k\phi)^2 \mu_i(s_1, t_1) \mu_i(s_2, t_2) = \\ &= E(u_i^2) \mu_i(s_1, t_1) \mu_i(s_2, t_2) - (k\phi)^2 \mu_i(s_1, t_1) \mu_i(s_2, t_2) = k\phi^2 \mu_i(s_1, t_1) \mu_i(s_2, t_2). \end{aligned}$$

GP. 4. (gamma Poisson Unconditioned Intensity function). The unconditioned intensity function for the gamma Poisson process has the form:

$$\lambda_i(t | H_i(t)) = \left\{ \frac{N_i(t^-) + k}{1 + \mu_i(t)\phi} \right\} \phi \rho_i(t), \quad t > 0. \quad (5)$$

Theorem. *The unconditioned intensity function for the gamma Poisson process has the following form in the assumptions of the gamma Poisson model:*

$$\lambda_i(t | H_i(t)) = \left\{ \frac{N_i(t^-) + k}{1 + \mu_i(t)\phi} \right\} \phi \rho_i(t), \quad t > 0.$$

P r o o f. Now we proceed to the derivation of Eq. (5). Let us consider an individual episode realization process with conditioned (for every individual) intensity:

$$\lambda(t | H(t), u) = u\rho(t),$$

where u has gamma distribution (4) with the cumulative distribution function (cdf) $g(u; k, \phi)$. Based on the full expectation rule, following definition (1) and bearing in mind that it is impossible for episodes to occur simultaneously (the property according to gamma Poisson assumption (1)), in that case we have

$$P\{N(t, t + \Delta t) = 1 | H(t), u\} = \lambda(t | H(t), u)\Delta t + o(\Delta t),$$

we derive

$$P\{N(t, t + \Delta t) = 1 | H(t)\} = \frac{P\{N(t, t + \Delta t) = 1; H(t)\}}{P(H(t))} =$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\int_0^\infty P\{N(t, t + \Delta t) = 1; H(t) | u\} g(u) du}{\int_0^\infty P(H(t) | u) g(u) du} = \\
 &= \frac{\int_0^\infty P\{N(t, t + \Delta t) = 1 | u\} P\{H(t) | u\} g(u) du}{\int_0^\infty P(H(t) | u) g(u) du} = \frac{\int_0^\infty [u\rho(t)\Delta t + o(\Delta t)] P\{H(t) | u\} g(u) du}{\int_0^\infty P(H(t) | u) g(u) du}.
 \end{aligned}$$

Further we note that $N(t)|u$ is a standard Poisson process with the intensity $u\rho(t)$, and, therefore,

$$P(H(t) | u) = P(N(t^-) | u) \sim \text{Poisson}(u\rho(t)).$$

As $g(u)$ follows a gamma distribution, $\int_0^\infty P(H(t) | u) g(u) du$ is the probability of the variable

with a negative binomial distribution [31] equal to $N(t^-)$:

$$\int_0^\infty P(H(t) | u) g(u) du = P_{\text{NB}}(N(t^-)),$$

where P_{NB} denotes the probability mass function of the negative binomial distribution.

Then we write:

$$\int_0^\infty [u\rho(t)\Delta t + o(\Delta t)] P\{H(t) | u\} g(u) du = \frac{N(t^-) + 1}{\mu(t)} P_{\text{NB}}(N(t^-) + 1).$$

Therefore, the intensity function has the form

$$\begin{aligned}
 \lambda(t | H(t)) &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{P\{N(t, t + \Delta t) = 1 | H(t)\}}{\Delta t} = \frac{N(t^-) + 1}{\mu(t)} \frac{P_{\text{NB}}(N(t^-) + 1)}{P_{\text{NB}}(N(t^-))} \rho(t) = \\
 &= \left(\frac{N(t^-) + 1}{\mu(t)} \right) \cdot \frac{C_{k-1}^{N(t^-)+k} \left(\frac{\mu(t)\phi}{1 + \mu(t)\phi} \right)^{N(t^-)+1} \left(\frac{1}{1 + \mu(t)\phi} \right)^k}{C_{k-1}^{N(t^-)+k-1} \left(\frac{\mu(t)\phi}{1 + \mu(t)\phi} \right)^{N(t^-)} \left(\frac{1}{1 + \mu(t)\phi} \right)^k} \rho(t) = \left\{ \frac{N(t^-) + k}{1 + \mu(t)\phi} \right\} \phi \rho(t).
 \end{aligned}$$

Q. E. D.

If the behavior proneness u has the gamma distribution with the expectation 1 (one) (in that case $E(u) = k\phi = 1$), then the intensity function has the form:

$$\lambda(t | H(t)) = \left\{ \frac{1 + \phi N(t^-)}{1 + \phi \mu(t)} \right\} \rho(t), \quad t > 0. \quad (6)$$

Therefore, the gamma Poisson model of the person's behavior reflects the following properties:

a) all individuals in the population vary in their behavior proneness and the intensity of the episode's realization;

b) gamma Poisson model takes into account the overdispersion in the number of episodes that occurs due to inter-individual variability;

c) as $k, \phi > 0$, it follows from (GP. 3) that the numbers of episodes in the disjoint intervals are clustered; this means that the probability for $N(s_1, t_1)$ and $N(s_2, t_2)$ to take simultaneously large (or small) values is greater than in the Poisson case;

d) in the homogeneous case, according to (ii) and Eq. (2), the expected intensity of episode realization in the population is

$$E(\lambda | N(t) = n) = \frac{k + n}{1/l\phi + t}$$

(this follows from GP. 4), which is close to the classical notion of the rate as the number of episodes per unit time.

Note on the concept of behavior intensity. The notion of behavior intensity is introduced to deal with the characteristics of episodic types of behavior. This notion is sometimes overloaded, and the proposed formalization of the gamma Poisson model forms the following system of notions.

The intensity function $\lambda(t|H(t))$ is the probability limit of the realization for one episode in the infinitely small unit of time Δt . If the intensity function is constant (the case of standard homogeneous Poisson process), it is called ‘intensity’; the notion of ‘rate’ can be used in the one-dimensional case.

Gamma Poisson model of the person’s behavior: the likelihood function for estimating the behavior characteristics with the data on several last episodes

Therefore, the proposed formalization allows interpreting the estimation of episode frequency as a problem on intensity function restoration and estimation of the parameters of gamma distribution that models individual behavior proneness. The data on several last consequent episodes are less prone to cognitive biases and are easy to extract [2].

We also note that it is important to take into account external factors that influence the person’s behavior. Regression analysis allows to combine the mathematical gamma Poisson model of behavior and available additional data on external factors. To use regression analysis, we derive the maximum likelihood function for the realization of several last episodes.

We observe m individuals from the moment $t = \tau_{i0}$ up to τ_i . Next, we extract self-reported data on the times when the latest episodes of some type of behavior occurred (the available number of episodes can be 0 or 3 – 4 for different respondents). Therefore, we observe several epochs of the point stochastic process

$$\{N_i(t), 0 \leq t\}, i = 1, 2, \dots, m$$

in the interval $\tau_i - \tau_{i0}$.

Let us denote as $H_i(t) = \{N_i(s) : 0 \leq s < t\}$ the history of a point process for an individual i . Such process has an intensity function of the form (3) in the gamma Poisson model.

Let us assume that p external covariates (e.g., age, sex, etc.) influence the process of episode realization:

$$\mathbf{x}_i(t) = (x_{i1}(t), x_{i2}(t), \dots, x_{ip}(t))', i = 1, 2, \dots, m.$$

There exist several methods for incorporating these factors to the intensity function, one of them is the assumption of proportional hazards that is the foundation for the Cox proportional hazards model [36]. In that case, all external factors are included to the deterministic factor of the intensity function (3):

$$\rho_i(t) = \rho_0(t; \alpha) \exp(\mathbf{x}_i(t)\boldsymbol{\beta}), \quad (7)$$

where $\rho_0(t; \alpha)$ is the baseline intensity function for the individuals with $\mathbf{x}_i(t) = 0$; $\boldsymbol{\beta}$ is the vector of regression coefficients.

If there is no assumed form of the function then the regression estimation method is semiparametric. The semiparametric method for the recurrent events data is called the Andersen – Gill model [29, 30]. The semiparametric derivation allows to simplify the overall maximum likelihood function using gamma distribution (4) with 1 (one) expectation $E(u_i) = k\phi = 1$:

$$g_1(s; \phi) = \frac{s^{\phi^{-1}-1} \exp(-s/\phi)}{\phi^{\phi^{-1}} \Gamma(1/\phi)}, \quad s > 0. \quad (8)$$

Therefore, in order to restore the intensity function (3) we should estimate the parameters $\theta = (\alpha, \beta, \phi)$ from data. The likelihood function is comprised from the episode realization

likelihoods for every individual in the sample:

$$L(\theta) = \prod_{i=1}^m L_i(\theta).$$

If u_i were observed, then the individual likelihood function of the realization of data $(n_i, t_{i1}, \dots, t_{in_i}, u_i)$ (see Ref. [30]) is

$$L_i^0(\theta) = P(N_i(\tau_{i0}, \tau_i) = n_i; u_i) = \prod_{j=1}^{n_i} u_i \rho_i(t_{ij}) \exp \left\{ - \int_0^\infty u_i \rho_i(s) ds \right\}.$$

However, u_i represent an individual proneness and are therefore unobserved. The likelihood function of the data $(n_i, t_{i1}, \dots, t_{in_i})$ is the gamma mixture of the individual functions $L_i^0(\theta)$:

$$L_i(\theta) = \int_0^\infty L_i^0(\theta) dG(u, \phi) = \int_0^\infty \left[\prod_{j=1}^{n_i} u_i \rho_i(t_{ij}) \exp \left\{ - \int_0^\infty u_i \rho_i(s) ds \right\} \right] dG(u, \phi).$$

Using the formula for the realization probability for n episodes of mixed Poisson distribution, we derive

$$L_i(\theta, \phi) = \left\{ \prod_{j=1}^{n_i} \frac{\rho_0(t_{ij})}{\mu_0(\tau_i)} \right\} \frac{\Gamma(n_i + \phi^{-1})}{\Gamma(\phi^{-1})} \cdot \frac{(\phi \mu_i(\tau_i))^{n_i}}{(1 + \phi \mu_i(\tau_i))^{n_i + \phi^{-1}}}.$$

The EM (Expectation-Maximization) algorithm is used to estimate the parameters [29]. The main assumption of this method is the proportional hazards assumption (7) that defines the multiplicative form of the dependency between intervals between subsequent episodes in the gamma Poisson model and external factors.

Program realization. The data were gathered for 1,500 random users of the ‘VKontakte’ social network who have written at least three public wall posts during the last year from their last visit. The data included information on the times when the posts were made, sex and age listed in the profile, and the number of friends. As the main purpose of the data analysis was illustrating how to apply the regression methodology to the problem of behavior intensity estimation, only full observations were included.

Table 1 demonstrates the survival data on behavioral episodes in regression analysis. The

Table 1

The survival data for public posts

The interval				Posting episode
Start	End	Start	End	
		(UNIX time format)		
Feb. 1, 2021 17:45:11	Feb. 21, 2021 14:55:11	1612190711	1613908511	0
Feb. 1, 2021 17:15:07	Feb. 1, 2021 17:45:11	1612188907	1612190711	1
May 31, 2020 16:02:00	Feb. 1, 2021 17:15:07	1590930120	1612188907	1
Feb. 21, 2020 14:55:11	May 31, 2020 16:02:00	1590930020	1590930120	1

Footnote: user ID = 22.

Table 2
The coefficients obtained for the fitted Cox regression

Variable	Coefficient exponentiated	Standard error	z-score with significance
Sex (male)	0.745	0.079	−3.71 ^{*)}
Age	1.03	0.006	5.08 ^{*)}
Number of friends	1.00	0.000	6.98 ^{*)}

Footnote: ^{*)} denotes that p -value is less than 0.01.

intervals between public posts for user ID 22 are given: the last visit was at 1613908511 (2021-02-21 14:55:11 MSK), and the times of public posts were 1612190711 (2021-02-01 17:45:11 MSK), 1612188907 (2021-02-01 17:15:07 MSK), 1590930120 (2020-05-31 16:02:00 MSK).

The general regression model for estimating the behavior characteristics with the data on last episodes accounting for the user profile data is as follows:

$$\text{Surv. (Start, End, Posting episode)} \sim \text{Cluster (ID)} + \text{Sex} + \text{Age} + \text{Number of friends}.$$

This model reflects the dependency between the interval, starting at Start, ending at End, and other characteristics from the user's profile. We used the emfrail [35] R package for semiparametric regression fitting. The fitted model is presented in Table 2.

The overall regression performance is good: the p -value for the likelihood ratio test is lower than 0.01, so that the model describes the data better than the saturated model, the Commenges – Andersen test for the frailty significance p -value is lower than 0.01. Regression fitting allows estimating the parameter of gamma density: 0.769 (95% confidence interval (0.691, 0.861)). Furthermore, all three characteristics (Sex, Age, Number of friends) of the user's profile are statistically significant in the regression. The negative regression coefficient for the sex variable can be interpreted to indicate that women are more likely to write public posts. Other variables have positive valued coefficients, meaning that an increase in those values results in an increase in the length of intervals between subsequent episodes.

Discussion of the results

The proposed methodology allows using the Poisson model of behavior in heterogeneous samples. The assumptions made are that the realization process of an individual episode follows the Poisson model, and the proportional hazards assumption holds. The former assumption does not hold for some types of behavior, e.g., planned behavior. The gamma Poisson model can be used in situations when episodes are more or less spontaneous, like deviations from the dietary plan. The latter assumption can also be violated, and there exist several other forms of dependency between behavioral episodes and other influencing factors [29].

Summary

The paper addresses the problem of estimating risky behavioral characteristics with data on several latest episodes accounting for external factors that influence how the episode unfolds. The novel formalization of the gamma Poisson model of behavior via the process intensity function is presented. The proposed formalization extends the existing one, developed for the Poisson model of behavior, allowing to include external factors (like age or sex) and take into account the interpersonal variability in the behavior proneness. The gamma Poisson model has some limitations as it was developed to model occasional (unplanned) behavior. The practical application of the proposed formalization includes the survival analysis regression model: the Cox proportional-hazards regression. Although the proportional-hazards assumption can be violated too, other approaches exist. The Cox regression usage was demonstrated on the public posting data.

The factors that influence how episodes evolve can have a complex dependency structure. This peculiarity can be addressed with probabilistic graphical networks that may also be used

for decision making under uncertainty and incorporate different types of uncertainties in the domain.

REFERENCES

1. **Paschenko A. E., Tulupiev A. L., Tulupieva T. V., et al.**, Indirect assessment of the probability of HIV infection on the basis of data on last risky behavior episodes, *Health Care of the Russian Federation*. (2) (2010) 32–35 (in Russian).
2. **Tulupieva T. V., Paschenko A. E., Tulupiev A. L., et al.**, *Modeli VICH-riskovannogo povedeniya v kontekste psihologicheskoy zaschity i drugih adaptivnyh stiley* [Models of HIV risky behavior in the context of psychological protection and other responsive behaviors], Nauka, St. Petersburg, 2008 (in Russian).
3. **Bell D. C., Trevino R. A.**, Modeling HIV risk, *J. Acq. Immun. Def. Syndrom.* 22 (3) (1999) 280–287.
4. **Rao A., Tobin K., Davey-Rothwell M., Latkin C. A.**, Social desirability bias and prevalence of sexual HIV risk behaviors among people who use drugs in Baltimore, Maryland: implications for identifying individuals prone to underreporting sexual risk behaviors, *AIDS and Behavior*. 21 (7) (2017) 2207–2214.
5. **Kaplan R. M., Criqui M. H.** (Eds.), *Behavioral epidemiology and disease prevention*, Springer Science & Business Media, USA, 2012.
6. **Oftedal S., Kolt G. S., Holliday E. G., et al.**, Associations of health-behavior patterns, mental health and self-rated health, *Prevent. Med.* 118 (January) (2019) 295–303.
7. **Guertler D., Moehring A., Krause K., et al.**, Latent alcohol use patterns and their link to depressive symptomatology in medical care patients, *Addiction*. 116 (5) (2021) 1063–1073.
8. **Dumuid D., Olds T., Lewis L., et al.**, Health-related quality of life and lifestyle behavior clusters in school-aged children from 12 countries, *J. Pediatrics*. 183 (April) (2017) 178–183.
9. **Blom E. E., Aadland E., Skrove G. K., et al.**, Health-related quality of life, intensity-specific physical activity in high-risk adults attending a behavior change service within primary care, *PloS One*. 14 (12) (2019) e0226613.
10. **Hart L. M., Gordon A. R., Sarda V., et al.**, The association of disordered eating with health-related quality of life in US young adults and effect modification by gender, *Qual. Life Res.* 29 (5) (2020) 1203–1215.
11. **Bishwajit G., Tang S., Yaya S., et al.**, Lifestyle behaviors, subjective health, and quality of life among Chinese men living with type 2 diabetes, *Am. J. Men's Health*. 11 (2) (2017) 357–364.
12. **Neufeld M., Rehm J., Bunova A., et al.**, Validation of a screening test for alcohol use, the Russian Federation, *Bull. World Health Organ.* 99 (7) (2021) 496–505.
13. **Orosz G., Tóth-Király I., Bóthe B.**, Four facets of Facebook intensity – The development of the multidimensional Facebook intensity scale, *Pers. Individ. Differ.* 100 (October) (2016) 95–104.
14. **Kreitchmann R. S., Abad F. J., Ponsoda V., et al.**, Controlling for response biases in self-report scales: Forced-choice vs. psychometric modeling of Likert items, *Front. Psychol.* 10 (15 October) (2019) 2309.
15. **Eke C. I., Norman A. A., Shuib L., Nweke H. F.**, A survey of user profiling: State-of-the-art, challenges, and solutions, *IEEE Access*. 7 (17 October) (2019) 144907–144924.
16. **Tulupieva T. V., Abramov M. V., Tulupiev A. L.**, *Tsifrovaya kultura: sotsialniye seti i sotsioinzhenerniye ataki* [Digital culture: Social networks and social engineering attacks], In: *Psichologicheskoye zdorovye i technologii zdorovyesberejeniya v sovremennoy obrazovatelnoy srede* [Psychological health and health preservation technologies in the modern educational environment (monograph)], Ed. by V. M. Golyanich, NIC ART, St. Petersburg (2019) 322–345 (in Russian).
17. **Azarov A. A., Tulupieva T. V., Suvorova A. V., et al.**, *Sotsioinzhenerniye ataki: problemy analiza* [Social engineering attacks: the problems of analysis], Nauka, St. Petersburg, 2016 (in Russian).
18. **Sobell L. C., Sobell M. B.**, Timeline follow-back: A technique for assessing self-reported alcohol consumption, In: *Measuring alcohol consumption: Psychological and biochemical methods*. Litten R. Z., Allen J. P. (Eds.), Humana Press, Totowa, NJ, USA (1992) 41–72.
19. **Ray L. A., Du H., Grodin E., et al.**, Capturing habitualness of drinking and smoking behavior

in humans, *Drug Alcohol Depend.* 207 (1 February) (2020) 107738.

20. **Martin-Willett R., Helmuth T., Abraha M., et al.**, Validation of a multisubstance online Timeline Followback assessment, *Brain Behav.* 10 (1) (2020) e01486.

21. **Irwin T. W., Morgenstern J., Parsons J. T., et al.**, Alcohol and sexual HIV risk behavior among problem drinking men who have sex with men: An event level analysis of timeline followback data, *AIDS and Behavior.* 10 (3) (2006) 299–307.

22. **Santos G. M., Strathdee S. A., El-Bassel N., et al.**, Psychometric properties of measures of substance use a systematic review and meta-analysis of reliability, validity and diagnostic test accuracy, *BMC Med. Res. Methodol.* 20 (1) (2020) 1–22.

23. **Kaplan B. A., Koffarnus M. N.**, Timeline followback self-reports underestimate alcohol use prior to successful contingency management treatment, *Alcohol Alcohol.* 54 (3) (2019) 258–263.

24. **Paschenko A. E., Tulupiev A. L., Nikolenko S. I.**, HIV infection modeling based on the last episodes of risky behavior, *J. Instr. Engin.* 49 (11) (2006) 33–34 (in Russian).

25. **Paschenko A. E., Tulupiev A. L., Nikolenko S. I.**, HIV-acquisition risk statistical estimates based on the data about several last episodes of risky behavior, *Trudy SPIIRAN (SPIIRAS Proceedings).* 2 (3) (2006) 257–268 (in Russian).

26. **Stepanov D. V., Musina V. F., Suvorova A. V., et al.**, Risky behavior Poisson model identification: heterogeneous arguments in likelihood, *Trudy SPIIRAN (SPIIRAS Proceedings).* (4 (23)) (2012) 157–184 (in Russian).

27. **Suvorova A.**, Exploring Bayesian belief network for risky behavior modelling: discretization and latent variables, *Proc. the II Internation. Sci. & Pract. Conf. “Fuzzy Technologies in the Industry–FTI”.* Ulyanovsk, Russia, October 23 – 25 (2018) 63–70.

28. **Daley D. J., Vere-Jones D.**, An introduction to the theory of point processes, Vol. I: Elementary theory and methods, 2nd edition, Springer, New York, 2003.

29. **Cook R. J., Lawless J.**, The statistical analysis of recurrent events, Springer Science & Business Media, New York, 2007.

30. **Andersen P. K., Borgan O., Gill R. D., Keiding N.**, Statistical models based on counting processes, Springer Science & Business Media, New York, 2012.

31. **Grandell J.**, Mixed Poisson processes [Monographs on Statistics and Applied Probability, Vol. 77], Chapman and Hall / CRC Press, UK, 1997.

32. **Greenwood M., Yule G. U.**, An inquiry into the nature of frequency distributions representative of multiple happenings with particular reference to the occurrence of multiple attacks of disease or of repeated accidents, *J. Royal Stat. Soc. A.* 83 (2) (1920) 255–279.

33. **Newbold E. M.**, A contribution to the study of the human factor in the causation of accidents, Industrial Health Research Board, London, 1926.

34. **Therneau T. M., Grambsch P. M.**, Modeling survival data: Extending the Cox model, Springer Science + Business Media, New York, 2000.

35. **Balan T. A., Putter H.**, frailtyEM: An R package for estimating semiparametric shared frailty models, *J. Stat. Softw.* 90 (7) (2019) 1–29.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Пашенко А. Е., Тулупьев А. Л., Тулупьева Т. В., Красносельских Т. В., Соколовский Е. В.** Косвенная оценка вероятности заражения ВИЧ-инфекцией на основе данных о последних эпизодах рискованного поведения // *Здравоохранение Российской Федерации.* 2010. № 2. С. 32–35.

2. **Тулупьева Т. В., Пашенко А. Е., Тулупьев А. Л., Красносельских Т. В., Казакова О. С.** Модели ВИЧ-рискованного поведения в контексте психологической задачи и других адаптивных стилей. СПб.: Наука, 2008. 147 с.

3. **Bell D. C., Trevino R. A.** Modeling HIV risk // *Journal of Acquired Immune Deficiency Syndromes.* 1999. Vol. 22. No. 3. Pp. 280–287.

4. **Rao A., Tobin K., Davey-Rothwell M., Latkin C. A.** Social desirability bias and prevalence of sexual HIV risk behaviors among people who use drugs in Baltimore, Maryland: implications for identifying individuals prone to underreporting sexual risk behaviors // *AIDS and Behavior.* 2017. Vol. 21. No. 7. Pp. 2207–2214.

5. **Kaplan R. M., Criqui M. H.** (Eds.) Behavioral epidemiology and disease prevention. USA: Springer Science & Business Media, 2012. 299 p.
6. **Oftedal S., Kolt G. S., Holliday E. G., Stamatakis E., Vandelanotte C., Brown W. J., Duncan M. J.** Associations of health-behavior patterns, mental health and self-rated health // Preventive Medicine. 2019. Vol. 118. January. Pp. 295–303.
7. **Guertler D., Moehring A., Krause K., et al.** Latent alcohol use patterns and their link to depressive symptomatology in medical care patients // Addiction. 2021. Vol. 116. No. 5. Pp. 1063–1073.
8. **Dumuid D., Olds T., Lewis L., et al.** Health-related quality of life and lifestyle behavior clusters in school-aged children from 12 countries // The Journal of Pediatrics. 2017. Vol. 183. April. Pp. 178–183.
9. **Blom E. E., Aadland E., Skrove G. K., Solbraa A. K., Oldervoll L. M.** Health-related quality of life, intensity-specific physical activity in high-risk adults attending a behavior change service within primary care // PloS One. 2019. Vol. 14. No. 12. P. e0226613.
10. **Hart L. M., Gordon A. R., Sarda V., Calzo J. P., Sonnevile K. R., Samnaliev M., Austin S. B.** The association of disordered eating with health-related quality of life in US young adults and effect modification by gender // Quality of Life Research. 2020. Vol. 29. No. 5. Pp. 1203–1215.
11. **Bishwajit G., Tang S., Yaya S., He Z., Feng Z.** Lifestyle behaviors, subjective health, and quality of life among Chinese men living with type 2 diabetes // American Journal of Men's Health. 2017. Vol. 11. No. 2. Pp. 357–364.
12. **Neufeld M., Rehm J., Bunova A., et al.** Валидация скринингового теста на употребление алкоголя, Российская Федерация // Bulletin of the World Health Organization. 2021. Vol. 99. No. 7. Pp. 496–505.
13. **Orosz G., Tóth-Király I., Bóthe B.** Four facets of Facebook intensity – The development of the multidimensional Facebook intensity scale // Personality and Individual Differences. 2016. Vol. 100. October. Pp. 95–104.
14. **Kreitchmann R. S., Abad F. J., Ponsoda V., Nieto M. D., Morillo D.** Controlling for response biases in self-report scales: Forced-choice vs. psychometric modeling of Likert items // Frontiers in Psychology. 2019. Vol. 10. 15 October. P. 2309.
15. **Eke C. I., Norman A. A., Shuib L., Nweke H. F.** A survey of user profiling: State-of-the-art, challenges, and solutions // IEEE Access. 2019. Vol. 7. 17 October. Pp. 144907–144924.
16. **Тулупьева Т. В., Абрамов М. В., Тулупьев А. Л.** Цифровая культура: социальные сети и социоинженерные атаки // Психологическое здоровье и технологии здоровьесбережения в современной образовательной среде (Монография). Ред. В. М. Голянич. СПб.: НИЦ АРТ, 2019. С. 322–345.
17. **Азаров А. А., Тулупьева Т. В., Суворова А. Л., Тулупьев А. Л., Абрамов М. В., Юсупов Р. М.** Социоинженерные атаки. Проблемы анализа. СПб.: Наука, 2016. 352 с.
18. **Sobell L. C., Sobell M. B.** Timeline follow-back: A technique for assessing self-reported alcohol consumption // Measuring alcohol consumption: Psychological and biochemical methods. Litten R. Z., Allen J. P. (Eds.) Totowa, NJ (USA): Humana Press, 1992. Pp. 41–72.
19. **Ray L. A., Du H., Grodin E., Bujarski S., Meredith L., Ho D., Nieto S., Wassum K.** Capturing habitualness of drinking and smoking behavior in humans // Drug and Alcohol Dependence. 2020. Vol. 207. 1 February. P. 107738.
20. **Martin-Willett R., Helmuth T., Abraha M., Bryan A. D., Hitchcock L., Lee K., Bidwell L. C.** Validation of a multisubstance online Timeline Followback assessment // Brain and Behavior. 2020. Vol. 10. No. 1. P. e01486.
21. **Irwin T. W., Morgenstern J., Parsons J. T., Wainberg M., Labouvie E.** Alcohol and sexual HIV risk behavior among problem drinking men who have sex with men: An event level analysis of timeline followback data // AIDS and Behavior. 2006. Vol. 10. No. 3. Pp. 299–307.
22. **Santos G. M., Strathdee S. A., El-Bassel N., et al.** Psychometric properties of measures of substance use a systematic review and meta-analysis of reliability, validity and diagnostic test accuracy // BMC Medical Research Methodology. 2020. Vol. 20. No. 1. Pp. 1–22.
23. **Kaplan B. A., Koffarnus M. N.** Timeline followback self-reports underestimate alcohol use prior to successful contingency management treatment // Alcohol and Alcoholism. 2019. Vol. 54. No. 3. Pp. 258–263.

24. Пашенко А. Е., Тулупьев А. Л., Николенко С. И. Моделирование заражения ВИЧ-инфекцией на основе данных о последних эпизодах рискованного поведения // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. 2006. Т. 49. № 11. С. 33–34.
25. Пашенко А. Е., Тулупьев А. Л., Николенко С. И. Статистическая оценка вероятности заражения ВИЧ-инфекцией на основе данных о последних эпизодах рискованного поведения // Труды СПИИРАН. 2006. Т. 2. № 3. С. 257–268.
26. Степанов Д. В., Мусина В. Ф., Суворова А. В., Тулупьев А. Л., Сироткин Т. В., Тулупьева Т. В. Функция правдоподобия с гетерогенными аргументами в идентификации пуассоновской модели рискованного поведения // Труды СПИИРАН. 2012. № 4 (23). С. 157–184.
27. Suvorova A. Exploring Bayesian belief network for risky behavior modelling: discretization and latent variables // Proceedings of the II International Scientific and Practical Conference “Fuzzy Technologies in the Industry–FTI”. Ulyanovsk, Russia, October 23 – 25, 2018. Pp. 63–70.
28. Daley D. J., Vere-Jones D. An introduction to the theory of point processes. Vol. I: Elementary theory and methods. 2nd Edition. New York: Springer, 2003. 491 p.
29. Cook R. J., Lawless J. The statistical analysis of recurrent events. New York: Springer Science & Business Media, 2007. 404 p.
30. Andersen P. K., Borgan O., Gill R. D., Keiding N. Statistical models based on counting processes. New York: Springer Science & Business Media, 2012. 784 p.
31. Grandell J. Mixed Poisson processes. [Monographs on Statistics and Applied Probability. Vol. 77]. UK: Chapman and Hall / CRC Press. 1997. 280 p.
32. Greenwood M., Yule G. U. An inquiry into the nature of frequency distributions representative of multiple happenings with particular reference to the occurrence of multiple attacks of disease or of repeated accidents // Journal of Royal Statistical Society. A. 1920. Vol. 83. No. 2. Pp. 255–279.
33. Newbold E. M. A contribution to the study of the human factor in the causation of accidents. London: Industrial Health Research Board, 1926. 75 p.
34. Therneau T. M., Grambsch P. M. Modeling survival data: Extending the Cox model, New York: Springer Science + Business Media, 2000. 287 p.
35. Balan T. A., Putter H. frailtyEM: An R package for estimating semiparametric shared frailty models // Journal of Statistical Software. 2019. Vol. 90. No. 7. Pp. 1–29.

THE AUTHORS

STOLIAROVA Valeriia F.

St. Petersburg Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences
39, 14-th Liniya V. I., St. Petersburg, 199178, Russia
vfs@dscs.pro
ORCID: 0000-0002-1666-2186

TULUPYEV Alexander L.

St. Petersburg State University
St. Petersburg Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences
7–9, Universitetskaya Emb., St. Petersburg, 199034, Russia
alt@dscs.pro
ORCID: 0000-0003-1814-4646

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

СТОЛЯРОВА Валерия Фуатовна — младший научный сотрудник Санкт-Петербургского Федерального исследовательского центра Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия.
199178, Россия, г. Санкт-Петербург, 14-я линия В. О., 39
vfs@dscs.pro
ORCID: 0000-0002-1666-2186

ТУЛУПЬЕВ Александр Львович — профессор, доктор физико-математических наук, профессор кафедры информатики Санкт-Петербургского государственного университета, главный научный сотрудник Санкт-Петербургского Федерального исследовательского центра Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия.

199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

alt@dscs.pro

ORCID: 0000-0003-1814-4646

Received 02.11.2021. Approved after reviewing 03.12.2021. Accepted 03.12.2021.

Статья поступила в редакцию 02.11.2021. Одобрена после рецензирования 03.12.2021. Принята 03.12.2021.

Научное издание

**НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ВЕДОМОСТИ САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА.
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ**

**«ST. PETERSBURG STATE POLYTECHNICAL UNIVERSITY JOURNAL.
PHYSICS AND MATHEMATICS»
ТОМ 14, № 4, 2021**

Учредитель и издатель – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор).
Свидетельство о регистрации ПИИ № ФС77-51457 от 19.10.2012 г.

Редакция

д-р физ.-мат. наук, профессор *В. К. Иванов* – председатель ред. коллегии
д-р физ.-мат. наук, профессор *А. Э. Фотиади* – зам. председателя ред. коллегии
д-р физ.-мат. наук, профессор *В. В. Дубов*
д-р физ.-мат. наук, профессор *П. А. Карасёв*
канд. физ.-мат. наук, доцент *В. М. Капралова*
канд. физ.-мат. наук *О. А. Яцурижнская* – научный редактор, корректор
А. С. Колгатина – переводчик
Н. А. Бушманова – ответственный секретарь

Телефон редакции 8 (812) 294-22-85

Сайт <http://ntv.spbstu.ru>

E-mail: physics@spbstu.ru

Компьютерная верстка *Н. А. Бушмановой*

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
Адрес университета: 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29.

УСЛОВИЯ ПУБЛИКАЦИИ СТАТЕЙ

в журнале «Научно-технические ведомости
Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.
Физико-математические науки»

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Журнал «Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки» является периодическим печатным научным рецензируемым изданием. Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере информационных технологий и массовых коммуникаций (Свидетельство ПИ №ФС77-52144 от 11 декабря 2012 г.) и распространяется по подписке агентства «Роспечать» (индекс издания 71823).

С 2008 года журнал издавался в составе сериального издания "Научно-технические ведомости СПбГПУ". **Сохраняя преемственность и продолжая научные и публикационные традиции сериального издания «Научно-технические ведомости СПбГПУ», журнал издавали под двойными международными стандартными сериальными номерами ISSN 1994-2354 (сериальный) 2304-9782.** В 2012 году он зарегистрирован как самостоятельное периодическое издание **ISSN 2304-9782** (Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-52144 от 11 декабря 2012 г.). С 2012 г. начат выпуск журнала в двуязычном оформлении.

Издание входит в Перечень ведущих научных рецензируемых журналов и изданий (перечень ВАК) и принимает для печати материалы научных исследований, а также статьи для опубликования основных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук и кандидата наук по следующим основным научным направлениям: **Физика, Математика, Механика**, включая следующие шифры научных специальностей: 01.02.04, 01.02.05, 01.04.01, 01.04.02, 01.04.03, 01.04.04, 01.04.05, 01.04.06, 01.04.07, 01.04.10, 01.04.15, 01.04.21.

Журнал представлен в Реферативном журнале ВИНИТИ РАН и включен в фонд научно-технической литературы (НТЛ) ВИНИТИ РАН, а также в международную систему по периодическим изданиям "Ulrich's Periodicals Directory" и "Directory of Open Access" (DOAJ). Индексирован в базах данных «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ), Web of Science (Emerging Sources Citation Index), Scopus.

Периодичность выхода журнала – 4 номера в год.

Редакция журнала соблюдает права интеллектуальной собственности и со всеми авторами научных статей заключает издательский лицензионный договор.

2. ТРЕБОВАНИЯ К ПРЕДСТАВЛЯЕМЫМ МАТЕРИАЛАМ

2.1. Оформление материалов

1. Рекомендуемый объем статей – 12-20 страниц формата А-4 с учетом графических вложений. Количество графических вложений (диаграмм, графиков, рисунков, фотографий и т.п.) не должно превышать шести.

2. Число авторов статьи, как правило, не должно превышать пяти человек.

3. Авторы должны придерживаться следующей обобщенной структуры статьи: вводная часть (актуальность, существующие проблемы – объем 0,5 – 1 стр.); основная часть (постановка и описание задачи, методика исследования, изложение и обсуждение основных результатов); заключительная часть (предложения, выводы – объем 0,5 – 1 стр.); список литературы (оформление по ГОСТ 7.0.5-2008).

В списки литературы **рекомендуется** включать ссылки на научные статьи, монографии, сборники статей, сборники конференций, электронные ресурсы с указанием даты обращения, патенты.

Как правило, **нежелательны** ссылки на диссертации и авторефераты диссертаций (такие ссылки допускаются, если результаты исследований еще не опубликованы, или не представлены достаточно подробно).

В списки литературы **не рекомендуется** включать ссылки на учебники, учебно-методические пособия, конспекты лекций, ГОСТы и др. нормативные документы, на законы и постановления, а также на архивные документы (если все же необходимо указать такие источники, то они оформляются в виде сносок).

Рекомендуемый объем списка литературы для обзорных статей – не менее 50 источников, для остальных статей – не менее 10.

Доля источников давностью менее 5 лет должна составлять не менее половины. Допустимый процент самоцитирования – не выше 10 – 20. Объем ссылок на зарубежные источники должен быть не менее 20%.

4. УДК (UDC) оформляется и формируется в соответствии с ГОСТ 7.90-2007.

5. Набор **текста** осуществляется в редакторе **MS Word**.

6. **Формулы** набираются в редакторе MathType (не во встроенном редакторе Word) (мелкие формулы, символы и обозначения набираются без использования редактора формул). **Таблицы** набираются в том же формате, что и основной текст. В тексте буква «ё» заменяется на букву «е» и оставляется только в фамилиях.

7. **Рисунки** (в формате .tiff, .bmp, .jpeg) и **таблицы** оформляются в виде отдельных файлов. Рисунки представляются только в черно-белом варианте. Шрифт – **Times New Roman**, размер шрифта основного текста – 14, интервал – 1,5. Таблицы большого размера могут быть набраны кеглем 12. Параметры страницы: поля слева – 3 см, сверху и снизу – 2 см, справа – 1,5 см. Текст размещается без переносов. Абзацный отступ – 1 см.

2.2. Представление материалов

1. Представление всех материалов осуществляется в электронном виде через электронную редакцию (<http://journals.spbstu.ru>). После регистрации в системе электронной редакции автоматически формируется персональный профиль автора, позволяющий взаимодействовать как с редакцией, так и с рецензентом.

2. Вместе с материалами статьи должно быть представлено экспертное заключение о возможности опубликования материалов в открытой печати.

3. Файл статьи, подаваемый через электронную редакцию, должен содержать только сам текст без названия, списка литературы, аннотации и ключевых слов, фамилий и сведений об авторах. Все эти поля заполняются отдельно через электронную редакцию.

2.3. Рассмотрение материалов

Предоставленные материалы (п. 2.2) первоначально рассматриваются редакционной коллегией и передаются для рецензирования. После одобрения материалов, согласования различных вопросов с автором (при необходимости) редакционная коллегия сообщает автору решение об опубликовании статьи. В случае отказа в публикации статьи редакция направляет автору мотивированный отказ.

При отклонении материалов из-за нарушения сроков подачи, требований по оформлению или как не отвечающих тематике журнала материалы не публикуются и не возвращаются.

Редакционная коллегия не вступает в дискуссию с авторами отклоненных материалов.

При поступлении в редакцию значительного количества статей их прием в очередной номер может закончиться **ДОСРОЧНО**.

Более подробную информацию можно получить по телефону редакции:

(812) 294-22-85 с 10.00 до 18.00 – Бушманова Наталья Александровна

или по e-mail: physics@spbstu.ru