



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ВЕДОМОСТИ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Физико-математические
науки

ТОМ 15, №4
2022

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;
Капралова В.М., канд. физ.-мат. наук, доцент, СПбПУ, СПб., Россия – ответственный секретарь;
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;
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;
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 15, No.4,
2022**

Peter the Great St. Petersburg
Polytechnic University
2022

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;
V.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.M. Kapralova – Candidate of Phys.-Math. Sci., associate prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia, – executive secretary;
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;
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.

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, 2022

Содержание

Физика конденсированного состояния

Шадрин Е. Б., Ильинский А. В., Кастро Р. А., Капралова В. М., Кононов А. А., Пашкевич М. Э. Модификация диэлектрического отклика нанокристаллических пленок диоксида ванадия путем легирования никелем и вольфрамом 7

Адамов Р. Б., Петрук А. Д., Мелентьев Г. А., Седова И. В., Сорокин С. В., Махов И. С., Фирсов Д. А., Шалыгин В. А. Фотолюминесценция ближнего ИК-диапазона в квантовых ямах $n\text{-GaAs/AlGaAs}$ с различным положением компенсирующей акцепторной примеси 32

Математическое моделирование физических процессов

Тимшина М. В., Калинин Н. В. Расчет ключевых параметров плазмы многозарядных ионов при воздействии внешнего лазерного импульса 44

Баранов М. А., Непомнящая Э. К., Цыбин О. Ю. Фурье-спектр интегрального дипольного момента суперкомпьютерных моделей ряда аминокислот 55

Головицкий А. П., Ключковская Ю. А. Оценка трудноизмеряемых физических параметров термодиссоциации биомолекул по результатам непрямых измерений 69

Гатаулин Я. А., Смирнов Е. М., Молочников В. М., Михеев А. Н. Структура трехмерного течения с локальной турбулентностью в области разветвления канала круглого сечения 81

Атомная физика, физика кластеров и наноструктур

Мансур Р. Д., Абед А. К., Дахил Т., Аль-Хурсан А. Х. Локализованные поверхностные плазмоны наночастиц золота (статья на английском языке) 95

Приборы и техника физического эксперимента

Пщелко Н. С., Царёва О. С. Способ определения малых угловых отклонений с помощью электростатического датчика 104

Физическая оптика

Савченко Е. А., Ткач О. И., Непомнящая Э. К. Высокоэффективный метод лазерного электрофоретического рассеяния света для анализа агрегационной устойчивости коллоидных растворов наночастиц 114

Лиюкумович Л. Б., Ушаков Н. А., Маркварт А. А., Евдокименко Е. Ю. Спектральная характеристика многослойного внешнего волоконного интерферометра Фабри – Перо 129

Физическое материаловедение

Золоторевский Н. Ю., Рыбин В. В., Ушанова Э. А., Перевезенцев В. Н. Особенности эволюции фрагментированной микроструктуры меди при растяжении, обусловленные формированием кристаллографической текстуры 147

Биофизика и медицинская физика

Антонов В. И., Малыхина Г. Ф., Семенютин В. Б. Фрактальный анализ в исследовании регуляции мозгового кровообращения 156

Contents

Condensed matter physics

Shadrin E. B., Ilinskiy A. V., Castro R. A., Kapralova V. M., Kononov A. A., Pashkevich M. E. *The dielectric response modification of nanocrystalline vanadium dioxide films by doping with nickel and tungsten* 7

Adamov R. B., Petruk A. D., Melentev G. A., Sedova I. V., Sorokin S. V., Makhov I. S., Firsov D. A., Shalygin V. A. *Near-infrared photoluminescence in n-GaAs/AlGaAs quantum wells with different locations of compensating acceptor impurity* 32

Simulation of physical processes

Timshina M. V., Kalinin N. V. *The multicharged ion plasma under external laser pulse: calculation of its key parameters* 44

Baranov M. A., Nepomnyashchaya E. K., Tsybin O. Yu. *Fourier spectrum of the integral dipole moment of a number of amino acids supercomputer models* 55

Golovitskii A. P., Klyuchkovskaya J. A. *The estimation of hard-to-measure physical parameters of thermal dissociation of biomolecules from results of indirect measurements* 69

Gataulin Ya. A., Smirnov E. M., Molochnikov V. M., Mikheev A. N. *The structure of a 3D flow with local turbulence in the branching juncture of a circular-section channel* 81

Atom physics and physics of clusters and nanostructures

Mansoor R. D., Abed A. K., Dakhil T., Al-Khursan A. H. *Localized surface plasmons of gold nanoparticles* 95

Experimental technique and devices

Pshchelko N. S., Tsareva O. S. *The technique of determining the small angular deviations by an electrostatic sensor* 104

Physical optics

Savchenko E. A., Tkach O. I., Nepomnyashchaya E. K. *The high-performance laser ELS method for analyzing the aggregation stability in colloidal solutions of nanoparticles* 114

Liokumovich L. B., Ushakov N. A., Markvart A. A., Evdokimenko E. Yu. *The spectral characteristic of a multilayer extrinsic fiber Fabry – Perot interferometer* 129

Physical materials technology

Zolotarevsky N. Yu., Rybin V. V., Ushanova E. A., Perevezentsev V. N. *The effect of crystallographic texture formation on the features of microstructure evolution in tensile-strained copper* 147

Biophysics and medical physics

Antonov V. I., Malykhina G. F., Semenyutin V. B. *Fractal analysis in the study of the regulation of cerebral circulation* 156

Физика конденсированного состояния

Научная статья

УДК 537.876.4

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15401>

МОДИФИКАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ВАНАДИЯ ПУТЕМ ЛЕГИРОВАНИЯ НИКЕЛЕМ И ВОЛЬФРАМОМ

Е. Б. Шадрин ^{1✉}, А. В. Ильинский ¹, Р. А. Кастро ²,
В. М. Капралова ³, А. А. Кононов ², М. Э. Пашкевич ³

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

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

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

✉ jenjasha@yandex.ru

Аннотация. Изучены особенности процесса модификации диэлектрического отклика нанокристаллических пленок диоксида ванадия при их легировании переходными металлами Ni и W. Интерпретация экспериментальных диэлектрических спектров проведена на основе теории релаксации Дебая и метода эквивалентных схем. Установлено, что изменения в диэлектрических спектрах легированных пленок VO₂ обусловлены селективным воздействием допантов на различные морфологические структуры поверхности пленок. Показано, что диэлектрическая спектроскопия позволяет получать детальную информацию о параметрах релаксационного отклика разноразмерных морфологических поверхностных структур, недоступную другим методам исследования.

Ключевые слова: диэлектрическая спектроскопия, пленка диоксида ванадия, фазовый переход полупроводник – металл, корреляционный эффект

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-07-00730 «Диэлектрическая спектроскопия легированных переходными металлами нанокристаллических пленок оксидов ванадия – базовых элементов систем оптической памяти»).

Для цитирования: Шадрин Е. Б., Ильинский А. В., Кастро Р. А., Капралова В. М., Кононов А. А., Пашкевич М. Э. Модификация диэлектрического отклика нанокристаллических пленок диоксида ванадия путем легирования никелем и вольфрамом // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2022. Т. 15. № 4. С. 7–31. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15401>

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.15401>

THE DIELECTRIC RESPONSE MODIFICATION OF NANOCRYSTALLINE VANADIUM DIOXIDE FILMS BY DOPING WITH NICKEL AND TUNGSTEN

E. B. Shadrin ^{1✉}, A. V. Ilinskiy ¹, R. A. Castro ²,
V. M. Kapralova ³, A. A. Kononov ², M. E. Pashkevich ³

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

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

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

✉ jenjasha@yandex.ru

Abstract. The process and salient features of modifying the structure of dielectric nanocrystalline vanadium dioxide films by doping with Ni and W transition metals have been studied. The dielectric spectra obtained experimentally were interpreted in terms of Debye relaxation theory and the equivalent circuits method. The changes in the spectra of doped compounds were established to be due to the selective effect of the dopants on various morphological structures of the film surfaces. It was shown that dielectric spectroscopy made it possible to obtain detailed information about parameters of relaxation response of different-sized morphological structures of films, and such information could not be extracted by other research methods.

Keywords: dielectric spectroscopy, vanadium dioxide films, VO_2 , insulator-metal phase transition, correlation effect

Funding: The reported study was funded by Russian Foundation for Basic Research (grant No. 20-07-00730, “Dielectric spectroscopy of nanocrystalline vanadium oxide films doped with transition metals as basic elements of optical memory systems”).

For citation: Shadrin E. B., Ilinskiy A. V., Castro R. A., Kapralova V. M., Kononov A. A., Pashkevich M. E., The dielectric response modification of nanocrystalline vanadium dioxide films by doping with nickel and tungsten, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 15 (4) (2022) 7–31. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15401>

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

Введение

Диэлектрическая спектроскопия (ДС), представляя собой метод получения и анализа частотных характеристик электрического отклика физической системы на воздействие внешнего электрического поля, является частью импедансной спектроскопии в области низких и сверхнизких частот ($10^{-3} - 10^6$ Гц) [1]. Наиболее информативной, получаемой методом ДС характеристикой является функция частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(f) = \epsilon''/\epsilon'$, представляющая собой отношение компонент комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$.

При приложении внешнего переменного электрического поля колебания тока смещения, протекающего через идеальный диэлектрик, опережают по фазе колебания приложенного напряжения на угол $\psi = \pi/2$, а для случая неидеального диэлектрика – на угол $\psi = \pi/2 - \delta$ (величина вычитаемого угла δ характеризует необратимые потери энергии в процессе отклика). Чем меньше угол δ (и больше $\text{tg}\psi$), тем более высокое качество имеет диэлектрик в отношении его использования в прикладных целях.

Методы ДС, наряду с их прикладным применением, активно используются для получения научной фундаментальной информации о физических параметрах пленочных материалов и бурно развиваются в связи с созданием первоклассных диэлектрических спектрометров рекордной чувствительности.

Сказанное определило цель настоящей статьи, состоявшую в выявлении особенностей механизма отклика на воздействие внешнего электрического поля пленок оксидов такого сильно коррелированного металла, как ванадий. ДС позволяет селективно устанавливать численные значения физических параметров процесса фазового перехода (ФП) полупроводник – металл в резко различающихся своими размерами совокупностях нанокристаллитов пленок VO_2 , элементы которых случайным образом перемешаны на поверхности подложки. Никакой иной метод исследования не способен решить задачу подобного селективного зондирования.



Напомним, что термический ФП в пленках диоксида ванадия совершается при $T = 340$ К, имеет комплексную природу [2, 3] и допускает эффективное управление своими характеристиками путем легирования пленок переходными элементами, в частности хромом, железом, никелем и вольфрамом. Эффективность управления характеристиками обусловлена модификацией при легировании не только численных значений параметров ФП, но и возможностью модификации самого комплексного характера его совершения.

В настоящей статье приводятся результаты исследования пленок VO_2 , легированных Ni и W.

1. Методика эксперимента

Исследованные образцы представляли собой тонкие (100 нм) нанокристаллические пленки диоксида ванадия, синтезированные с помощью технологии лазерной абляции на изолирующих подложках различной толщины d . Особенность данного варианта технологии лазерной абляции состояла в использовании капельного режима нанесения металла на подложку. Струи капель расплавленных металлических частиц возбуждались в примененном варианте метода синтеза двумя синхронными лазерными импульсами, выбивавшими частицы металла из двух одинаковых ванадиевых мишеней. По пути к подложке формировалась система укрупненных капель жидкого металла, которые осаждалась на подложке, разогретой до $500 - 700$ °С. Окисление капель происходило в потоке кислорода низкого давления ($4 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.), продуваемого вдоль поверхности подложки.

Размеры капель в процессе их формирования распределялись по закону Гаусса. Параметры данных распределений (пространственное положение максимумов, значения полуширины) были управляемы и для обеих мишеней могли совпадать или не совпадать друг с другом, в зависимости от соотношения мощностей лазерных импульсов, бомбардирующих мишени. При необходимости введения легирующей добавки в нанокристаллиты пленки диоксида ванадия, одна из ванадиевых мишеней заменялась мишенью из металла, игравшего роль примеси (в нашем случае из переходных металлов — никеля или вольфрама).

Для контроля морфологии пленок использовался атомно-силовой (AF) микроскоп (AFM), позволявший получать изображения поверхности пленок с разрешением 10 нм, а также получать гистограммы распределения нанокристаллитов пленок по размерам.

С помощью диэлектрического спектрометра измерялась амплитуда колебаний напряжения на эталонном резисторе, соединенном последовательно с образцом, а также фазовый сдвиг между колебаниями синусоидального опорного напряжения и напряжения на эталонном резисторе. Конвертор преобразовывал параметры измеряемых напряжений в величину амплитуды переменного тока, протекавшего через образец, и в значение сдвига фаз между колебаниями подаваемого напряжения и колебаниями первой синусоидальной гармоники полного тока. Компьютер спектрометра формировал на базе этих данных диэлектрические спектры образца.

Пустая измерительная ячейка имела емкость $C_0 = \epsilon_0 S/d$ (S — площадь электродов). К электродам прикладывалось переменное синусоидальное напряжение

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) = \text{Im} [U^* \exp(i\omega t)],$$

где U_0 , ω — амплитуда и частота напряжения соответственно, t — время.

При наличии в ячейке исследуемого образца через нее протекал ток

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \psi) = \text{Im} [I^* \exp(i\omega t)] = \text{Im} [I_0 \exp(i\psi) \exp(i\omega t)],$$

где ψ — сдвиг по фазе колебаний тока относительно фазы колебаний приложенного напряжения.

Здесь $U^* = U_0$, $I^* = I_0 \exp(i\psi) = I_0 \cos \psi + i I_0 \sin \psi = I' + i I''$.

Таким образом, в методе ДС измерялась величина U_0 и определялись функции $I_0(f)$ и $\psi(f)$, на базе которых компьютер, согласно стандартной процедуре, формировал диэлектрические спектры.

К диэлектрическим спектрам относятся следующие зависимости:

$$-\varepsilon'(f) = I_0[\operatorname{tg}\psi(f)][1 + \operatorname{tg}^2\psi(f)]^{-1/2}(\omega C_0 U_0)^{-1};$$

$$-\varepsilon''(f) = I_0[1 + \operatorname{tg}^2\psi(f)]^{-1/2}(\omega C_0 U_0)^{-1};$$

$$-\operatorname{tg} \delta(f) = \varepsilon''/\varepsilon';$$

$$-Z'(f), Z''(f)$$

(напомним, что Z^* — комплексный импеданс образца, $Z^* = Z' + iZ''$).

2. Экспериментальные результаты и их интерпретация

Предварительные замечания. Температуру подложки при синтезе диоксида ванадия поддерживали в диапазоне 500 — 700 °С, что обеспечивало высокую скорость движения ионов ванадия и кислорода по поверхности подложки и высокую окислительную способность металла в потоке кислорода, продуваемого вдоль поверхности подложки. Автоматическое соблюдение условия минимума термодинамического потенциала при высокой подвижности ионов обеспечивало, во-первых, соблюдение правильной стехиометрии внутри объема кристаллитов диоксида ванадия, а во-вторых, приводило к насыщению поверхности нанокристаллитов металлическим ванадием. Металлизация поверхности оказывалась тем более эффективной, чем меньше радиус кривизны поверхности нанокристаллита, поскольку металлизация приводила к резкому уменьшению энергии поверхностного натяжения кристаллита. Общей физической причиной минимизации поверхностной энергии при металлизации является тот факт, что плотность энергии поверхностного натяжения нанокристаллита обратно пропорциональна квадрату радиуса кривизны его поверхности. Говоря конкретнее, металлы обладают тем свойством (в отличие от ковалентных и ионных соединений), что сравнительно небольшое число их электронов проводимости связывает в единую кристаллическую решетку гораздо большее число их ионов. Такая химическая связь с дефицитом электронов [4, 5] характеризуется энергией, в 5 — 10 раз меньшей, чем энергия стандартной двухэлектронной ионной или ковалентной связи.

Если с целью легирования одну из ванадиевых мишеней заменяют другой мишенью из переходного металла, например никелевой (но не вольфрамовой), то понижение поверхностной энергии оказывается еще более эффективным, поскольку в этом случае легирующий элемент более активно насыщает поверхность нанокристаллита. Это происходит по принципу, согласно которому в приповерхностном слое кристаллита преобладает та из компонент твердого раствора, обладающего двухэлектронными связями с матрицей (при наличии высокой подвижности ионов), которая сильнее понижает поверхностное натяжение кристаллита [6]. Дело в том, что, согласно механизму Полинга [7], более низкой энергией обладают химические связи тех примесей, у которых орбитали сильнее заэкранированы внутренними электронными оболочками (исключая многоэлектронные металлические связи, где ситуация обратная). Периодическая таблица химических элементов указывает на то, что степень экранирования внутренними электронными оболочками тем больше, чем выше порядковый номер элемента. Для вводимых в двуокись ванадия допантов порядковые номера располагаются в такой возрастающей последовательности (по степени экранирования):

V, Cr, Fe, Ni, W.

На энергию металлической связи оказывает также влияние (хотя и небольшое) координационное число иона металла. В нашем случае это влияние не стоит считать значимым.

Представленный краткий анализ показывает, что при одной и той же концентрации легирующих добавок те из них, которые более эффективно минимизируют энергию поверхностного натяжения, окажутся на поверхности более мелких нанокристаллитов с большей ее кривизной.

Сравнение актуальных для нашего случая параметров приведено в табл. 1 (значения для ванадия выделены жирным шрифтом).



Таблица 1

Значения физико-химических параметров рассматриваемых металлов

Металл	Температура плавления, °C	Энергия связи, кДж/моль	Электропроводность, МСм/м
Al	660	120	37
Cr	1907	380	9
Fe	1538	430	10
Ni	1455	430	14
V	1910	520	5
W	3422	850	19

Обращает на себя внимание атом вольфрама W, который стоит особняком, будучи донором в кристалле VO_2 (Al является акцептором), имеет очень высокую энергию металлической связи и, соответственно, высокую температуру плавления. Легирование этим элементом хотя и понижает температуру ФП (это будет показано ниже, в разделе 2.4), но не понижает поверхностную энергию нанокристаллита, поскольку вольфрам не выходит на поверхность нанокристаллита, ввиду более высокой, чем у атома ванадия, энергии создаваемой им металлической связи. Дело в том, что прочность металлической связи тем выше, чем больше плотность свободного электронного газа (электронов проводимости), в которую погружены ионы кристаллического остова металла. Электропроводность вольфрама в несколько раз выше электропроводности ванадия, что и определяет высокую прочность металлической связи вольфрама.

Следует отметить, что мартенситный характер структурной (пайерлсовской) части комплексного ФП полупроводник – металл в нанокристаллитах пленки двуокиси ванадия дополнительно модифицирует те параметры петель термического гистерезиса частотного положения пиков ДС, которые обусловлены наличием примеси. Различные примеси по-разному понижают энергию поверхностного натяжения зерен пленки и тем самым по-разному металлизуют поверхность нанокристаллитов различных размеров, что отражается на значениях ширины соответствующих петель термического гистерезиса. Это имеет место потому, что ширина термической петли гистерезиса обратно пропорциональна квадратному корню из поперечника зерна в силу мартенситности перехода [8].

И, наконец, укажем, что метод ДС решает задачу построения в сверхтонких (50 нм) слоях двуокиси ванадия функции $G(\tau)$ распределения времен релаксационного отклика нанокристаллитов по их значениям, причем даже при наличии чрезвычайно широкого диапазона времен релаксации.

Функция $G(\tau)$ представляет собой зависимость от времени дифференциальной функции распределения «временной» плотности релаксаторов $dN/d\tau$, т. е. числа релаксаторов, приходящихся на единичный временной интервал. Интеграл от такой функции с бесконечным верхним пределом равен полному числу релаксаторов. В нашем случае доминирования процессов дрейфа электронов проводимости при экранировании поля оказывается, что после приложения внешнего электрического поля временем релаксации является время формирования стационарной концентрации свободных электронов в области пространственного заряда.

В настоящей статье представлены экспериментальные результаты, полученные при исследовании методом ДС тонких нанокристаллических пленок сильно коррелированного материала – диоксида ванадия. Объектами исследования служили как специально нелегированные пленки диоксида ванадия, так и пленки диоксида ванадия, легированные никелем и вольфрамом.

2.1. Нелегированная пленка VO_2 с унимодальным распределением нанокристаллитов по размерам

Диэлектрические спектры нелегированной пленки диоксида ванадия представлены на рис. 1, *a, b* в виде частотных зависимостей вещественной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей

диэлектрической проницаемости, измеренных при комнатной температуре $T = 293$ К. Представлено сравнение экспериментальных и расчетных данных. Расчеты частотных зависимостей компонент диэлектрической проницаемости выполнены по формуле (1) (рис. 1, *a, b*). Они содержат одну ступеньку на графике функции $\varepsilon'(f)$ и один максимум на графике функции $\varepsilon''(f)$. Ступенька и максимум расположены на частоте 0,1 МГц. Эти спектры представлены, кроме того, в виде частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(f)$ и диаграммы Коула – Коула (КК), т. е. $\varepsilon''(\varepsilon')$ (рис. 1, *c, d*). Расчетные данные в этом случае получены по формулам (3) и (4). Частотная зависимость $\text{tg}\delta(f)$ содержит, как и зависимость $\varepsilon''(f)$, один максимум, а диаграмма – одну полуокружность «правильной» формы на КК-диаграмме, а также одного максимума на кривой распределения зерен пленки по размерам, которое получено при анализе атомно-силового изображения поверхности пленки, свидетельствуют о стандартном распределении нанокристаллитов пленки по их размерам, близким по форме к гауссовому распределению.

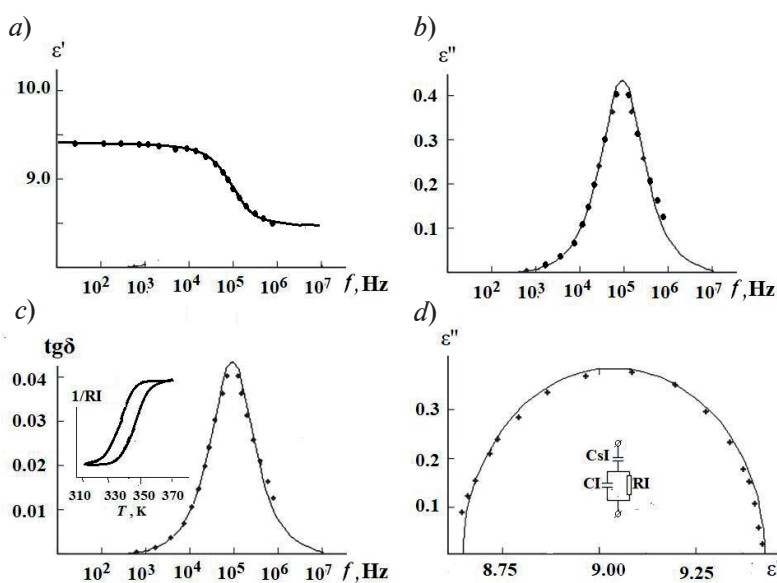


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) частотные зависимости вещественной (*a*) и мнимой (*b*) частей диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь (*c*), а также диаграмма Коула – Коула (*d*) для однородной нелегированной пленки VO_2 при $T = 293$ К.

На вставке к рис. 1, *c* представлены петля температурного гистерезиса частотного положения максимума $\text{tg}\delta(f)$ и связанной с ним проводимости пленки $1/RI$.

На вставке к рис. 1, *d* приведена одноконтурная эквивалентная электрическая схема

2.1.1. Анализ экспериментальных результатов

Результаты измерений проанализированы нами с позиций теории Дебая и на основе расчетов параметров электрических эквивалентных схем совокупностей нанокристаллических зерен исследуемых образцов. Физический смысл элементов схем описан ниже в данном разделе.

Анализ с позиций теории релаксации Дебая. Эта классическая теория [9] предполагает присутствие в исследуемом материале одного типа релаксаторов с единственным временем релаксации τ . Ситуация в этом случае имеет механический аналог в виде груза на пружине с единственной частотой собственных колебаний, помещенного в жидкую среду, обеспечивающую потери механической энергии за счет трения. В обоих случаях распределение релаксаторов по временам релаксации представляет собой дельта-функцию, тогда как параметры, отражающие частотную зависимость реакции системы на внешнее



периодическое воздействие (амплитуда колебаний груза, мнимая часть диэлектрической проницаемости, тангенс угла диэлектрических потерь) имеют протяженные по частоте пики ненулевой полуширины.

Для пленки диоксида ванадия комплексная диэлектрическая проницаемость, отражающая реакцию совокупности нанокристаллитов на воздействие внешнего периодического электрического поля, имеет вид

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' + i\varepsilon'',$$

где

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon/[1 + (\omega\tau)^2], \quad \varepsilon''(\omega) = \Delta\varepsilon \cdot \omega\tau/[1 + (\omega\tau)^2].$$

Если записать это в более компактном виде, то получим следующее равенство:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 - i\omega\tau}, \quad (1)$$

где ε_∞ — высокочастотный предел действительной части комплексной диэлектрической проницаемости ε^* , $\Delta\varepsilon$ — диэлектрический инкремент (разность между низкочастотным и высокочастотным пределами действительных частей диэлектрической проницаемости), $\omega = 2\pi f$ — циклическая частота.

Согласно выражению (1), действительная часть $\varepsilon'(f)$ имеет одну ступеньку, функция диэлектрических потерь $\varepsilon''(f)$ и функция $\operatorname{tg}\delta(f)$ имеют на частоте $f = 1/(2\pi\tau)$ по одному максимуму. КК-диаграмма $\varepsilon''(\varepsilon')$ при этом представляет собой правильную полуокружность, центр которой расположен на оси абсцисс. В нашем случае результаты расчета по формуле (1) хорошо аппроксимируют экспериментальные данные (см. рис. 1, *a, b*) для пленки VO_2 с единственным максимумом на распределении кристаллитов по размерам (с униполярным распределением).

Однако во многих случаях хорошего согласия с экспериментом описанным способом достичь не удастся, в связи с тем, что один тип релаксаторов обладает целой совокупностью разных, но близких по значениям, времен релаксации. Распределение времен релаксации по их значениям проявляется в экспериментальных КК-диаграммах в виде искажения формы полуокружности и опускания ее центра ниже оси абсцисс. В статье [10] описан особый метод учета отличий экспериментально измеренных диэлектрических спектров от вида соответствующих спектров, даваемого теорией релаксации Дебая. Для этого в рассмотрение вводится функция $G(\tau)$ плотности распределения релаксаторов по временам релаксации, в соответствии с выражением [11]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{G(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau. \quad (2)$$

В качестве такой «поправочной» функции можно использовать функцию Гавриляка — Негами [11], которая содержит три варьируемых параметра: τ_{HN} , α_{HN} и β_{HN} . После достижения при фитинге хорошего согласия результатов расчета с данными диэлектрических измерений можно по величинам этих параметров судить о ширине, асимметрии и положении максимума функции $G(\tau)$. В предельном случае, когда все релаксаторы данного типа обладают одним и тем же временем релаксации τ , функция $G(\tau)$ переходит в δ -функцию. Для анализируемого нами случая пленок с гауссовым распределением зерен по размерам реализуется вариант узкой и симметричной функции $G(\tau)$, о чем свидетельствует правильная форма окружности КК-диаграммы с центром, расположенным на оси абсцисс.

Анализ на основе метода эквивалентных схем. В случае анализа результатов для пленки VO_2 с унимодальным распределением зерен по размерам (см. рис. 1, *c, d*) эквивалентная схема образца представлена на вставке на рис. 1, *d*. Физический смысл элементов схемы таков: емкость C_I — электрическая емкость изолирующей подложки, C_P — электрическая емкость пленки VO_2 , RI — омическое сопротивление пленки. Такая одноконтурная схема отвечает одному типу релаксаторов с единственным временем релаксации, т. е. она соответствует теории Дебая (см. формулу (1)).

Расчет параметров эквивалентных схем выполнен символическим методом. Вычисление комплексного импеданса $Z^* = Z' + iZ''$ одноконтурной схемы дает выражения:

$$Z' = \frac{RI}{[\omega(CI) \cdot (RI)]^2 + 1}, \quad Z'' = \frac{\omega^2 (RI)^2 CI(CI + C_s I) + 1}{\omega(C_s I)[\omega^2 (CI)^2 (RI)^2 + 1]},$$

После соответствующих преобразований имеем выражения

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{(RI)\omega(C_s I)}{1 + (RI)^2 \omega^2 (CI)(CI + C_s I)}, \quad (3)$$

$$\varepsilon'' = \sqrt{\frac{\varepsilon'(C_s I)[2(CI) + C_s I]}{(CI)(CI + C_s I)}} (\varepsilon')^2 - \frac{CI(C_s I)^2}{(CI + C_s I)C_0^2}. \quad (4)$$

В выражении (4) исключен параметр ω , а сама функция $\varepsilon''(\varepsilon')$ описывает полуокружность с двумя точками пересечения оси абсцисс (корнями) и является диаграммой

Коула – Коула. Первый (правый) корень $\varepsilon' = \frac{C_s I}{C_0}$ соответствует пределу при $\omega \rightarrow 0$ и представляет собой низкочастотный корень функции $\varepsilon''(\varepsilon')$ на КК-диаграмме (правый корень на рис. 1, b). Второй (левый) корень $\varepsilon' = \frac{(CI) \cdot (C_s I)}{(CI + C_s I)C_0}$ соответствует пределу при $\omega \rightarrow \infty$ и представляет собой высокочастотный корень функции $\varepsilon''(\varepsilon')$ на КК-диаграмме (левый корень на рис. 1, d). Радиус полуокружности h равен полуразности корней функции $\varepsilon''(\varepsilon')$, т. е.

$$h = \frac{(C_s I)^2}{2(CI + C_s I)C_0}.$$

Аналитическое выражение функции $\varepsilon''(\varepsilon')$ показывает, что параметры КК-диаграммы зависят только от электроемкостей $C_s I$ и CI и не зависят от значения электрического сопротивления RI . В то же время функция $\operatorname{tg} \delta(f)$ имеет максимум на частоте, определяемой как значениями $C_s I$ и CI , так и значениями R :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi(RI) \cdot (CI) \sqrt{\frac{C_s I}{CI} + 1}}. \quad (5)$$

Одноконтурная эквивалентная электрическая схема позволяет добиться хорошего согласия результатов расчета с экспериментом при следующих параметрах схемы:

$$RI = 1,2 \text{ кОм}, \quad C_s I = 200 \text{ пФ}, \quad CI = 1400 \text{ пФ}.$$

Из выражения (5) следует, что частота, на которой расположен максимум функции $\operatorname{tg} \delta(f)$, прямо пропорциональна электропроводности пленки $1/RI$, а характерное время релаксации зависит только от параметров RI и CI пленки:

$$\tau = RI \cdot CI \cdot [(C_s I / CI) + 1]^{1/2} \approx RI \cdot CI \cdot (C_s I / CI = \varepsilon_s IdI / \varepsilon Id_s I \ll 1).$$

Принятое приближение вполне правомочно из-за большой разницы между толщинами пленки и подложки, составляющей не менее четырех порядков величины.

При росте температуры, как показывает эксперимент, частота f_0 , на которой расположен максимум $\operatorname{tg} \delta(f)$, смещается в сторону высоких частот, а при понижении температуры – в сторону низких. В соответствии с выражением $f_0 \approx 1/(RI \cdot CI)$, сдвиг по частоте обусловлен лишь термическим изменением проводимости $1/RI$ пленки, поскольку электроемкость пленки, судя по температурному постоянству экспериментальной величины

$$h = \frac{(C_s I)^2}{2(CI + C_s I)C_0},$$

от температуры не зависит.



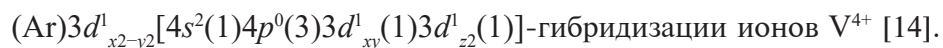
Эксперимент показывает, кроме того, что температурная зависимость проводимости $1/RI$ демонстрирует термический гистерезис, нагревная ветвь петли которого (ширина петли 8 К) расположена при $T_C = 340$ К (см. вставку на рис. 1,с).

2.1.2. Интерпретация полученных результатов

Мы полагаем, что параметры диэлектрических спектров (частотное положение ступеньки $\epsilon'(f)$, максимумов $\epsilon''(f)$ и $\text{tg}\delta(f)$, а также форма полуокружности на КК-диаграмме) обусловлены свободными электронами проводимости, когда характерным временем отклика системы на внешнее электромагнитное воздействие является время максвелловской релаксации $\tau_M = \epsilon\epsilon_0/\sigma$ [12], что согласуется с простейшей численной оценкой. При температуре 293 К, т. е. вдали от температуры ФП ($T_C = 340$ К), нанокристаллиты пленки VO_2 находятся в полупроводниковой фазе с малой концентрацией свободных электронов и, соответственно, малой электрической проводимостью пленки. Максвелловское время при этом велико, а максимум функции $\text{tg}\delta(f)$ располагается в области низких частот (см. рис. 1) (положение максимума определяется произведением $RC = \tau_{\text{max}} = 1/2\pi f_{\text{max}}$). С ростом температуры концентрация свободных электронов полупроводниковой фазы и удельная проводимость σ нанокристаллитов растут, время τ_M уменьшается, а максимум $\text{tg}\delta(f)$ смещается в сторону высоких частот.

Наличие петли гистерезиса проводимости, а также ее положение на температурной шкале (см. вставку на рис. 1,с) свидетельствуют о совершении в нанокристаллах VO_2 фазового перехода полупроводник – металл, который имеет комплексный характер и состоит из электронного перехода Мотта и структурного перехода Пайерлса [3]. Переход Мотта обусловлен сильными электрон-электронными корреляциями, что приводит к появлению зависимости энергетического положения зон от их заселенности электронами и к замене распределения Ферми с «хвостами» порядка 30 мэВ при $T = 300$ К распределением Мигдала с «хвостами» порядка 250 мэВ [13].

При высоких температурах ($T > T_C$) кристаллическая решетка VO_2 имеет в металлической фазе тетрагональную симметрию, когда ионы ванадия расположены в центрах октаэдрических кислородных каркасов, образуемых за счет



При понижении температуры ниже критической $T_C = 340$ К (67 °С) кристаллическая решетка понижает свою симметрию от тетрагональной до моноклинной за счет удвоения периода вдоль рутильной оси C_R , что приводит к образованию щели в энергетическом спектре с образованием верхней ($3d_{\text{top}}$) и нижней ($3d_{\text{bot}}$) хаббардовских подзон [3]. Нижняя подзона играет роль валентной зоны, а зона проводимости, отделенная от валентной зазором 0,7 эВ, образована π^* -зоной, возникшей благодаря π -связи $\text{V}_{dxz}-\text{O}_{pz}$ в кислородном октаэдре [3]. С понижением температуры, вследствие образования вдоль оси C_R цепочки (V–V)-димеров [15], при $T_C = 340$ К совершается ФП металл – полупроводник, обладающий термическим гистерезисом, который обусловлен мартенситным характером данного фазового превращения.

2.2. Нелегированная пленка VO_2 с бимодальным распределением нанокристаллитов по размерам

2.2.1. Экспериментальные результаты

Частотная зависимость мнимой части $\epsilon''(f)$ комплексной диэлектрической проницаемости и КК-диаграмма $\epsilon''(\epsilon')$ для такого распределения представлены на рис. 2 ($T = 293$ К). В этом случае наблюдаются два максимума функции $\epsilon''(f)$ и две полуокружности КК-диаграммы. Это говорит о наличии двух типов релаксаторов, участвующих в процессе отклика системы на переменное электрическое поле [14, 16].

Усложненный вид диэлектрических спектров и наличие двух типов релаксаторов мы связываем с бимодальным распределением по размерам нанокристаллитов синтезированной пленки VO_2 .

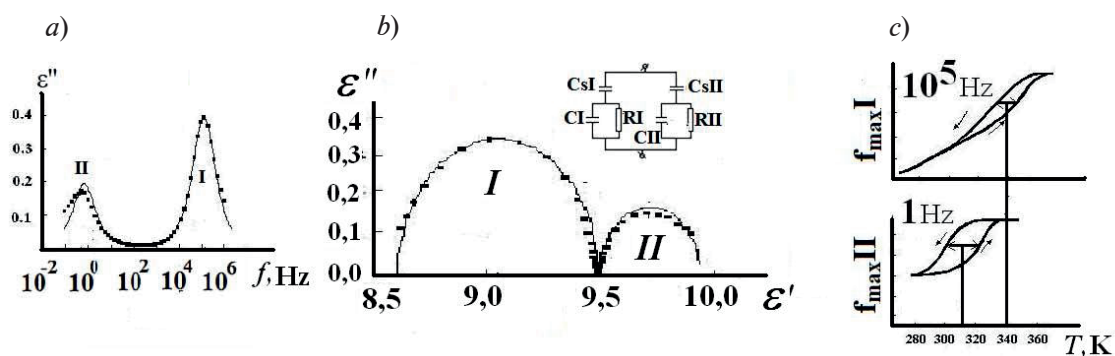


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) частотные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости (a), КК-диаграмма (b) и петли гистерезиса (c) частотного положения максимумов функции $\varepsilon''(f)$ для неоднородной нелегированной пленки VO_2
 $T = 293$ К. Расчет проведен по формуле (6)

2.2.2. Анализ экспериментальных результатов

Атомно-силовое изображение и гистограмма распределения нанокристаллитов по размерам демонстрируют наличие в пленке двух типов нанокристаллических зерен: условно мелких и условно крупных. Это обстоятельство послужило основанием для выбора при расчетах усложненной формулы Дебая (6) и двухконтурного варианта эквивалентной электрической схемы (вставка на рис. 2).

В этом случае формула Дебая имеет следующий вид:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_1}{1 + i\omega\tau_1} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{1 + i\omega\tau_2}, \quad (6)$$

где $\Delta\varepsilon_1, \Delta\varepsilon_2$ – диэлектрические инкременты, $\Delta\varepsilon_1 = \varepsilon_s - \varepsilon_p$, $\Delta\varepsilon_2 = \varepsilon_i - \varepsilon_\infty$.

Формула (6) адекватно описывает экспериментальные спектры (рис. 2,a,b) с фиксированными значениями $\tau_1 = 2 \cdot 10^{-6}$ с и $\tau_2 = 5 \cdot 10^{-2}$ с.

Двухконтурная эквивалентная электрическая схема (вставка на рис. 2,b) применима для анализа диэлектрических спектров пленки с двумя типами релаксаторов, определяющих электрический отклик образца. Аналитические выражения комплексного импеданса схемы, полученные нами символическим методом, весьма громоздки, поэтому в данной статье не приводятся. Для стандартных компьютерных программ выполнение фитинга по результатам расчетов не представляет собой сложную задачу. При соответствующем подборе параметров эквивалентной схемы они хорошо согласуются с результатами измерений.

Температурные зависимости диэлектрических спектров, выполненные для пленки с бимодальным распределением нанокристаллитов по размерам, демонстрируют наличие петель гистерезиса для каждого максимума $\varepsilon''(f)$ (см. рис. 2,c). Эти петли различаются по ширине и своему положению на температурной шкале. Ширина петли для максимума I почти вдвое меньше, чем таковая для максимума II. Положение петли максимума II на температурной шкале ниже ($T_C = 312$ К), чем максимума I ($T_C = 342$ К).

Интерпретация результатов. Интерпретация основана на том, что различия параметров петель для различных максимумов связаны с мартенситным характером ФП в диоксиде ванадия [17] и особенностями синтеза пленок методом лазерной абляции [18], проведенной при температуре подложки 700 °С. При этом требует объяснения различие частотных позиций максимумов, ширин их петель гистерезиса, а также их положений на температурной шкале.

Объяснение различий основаны на следующих соображениях.

Во-первых, в нанокристаллитах малого размера доминирует вклад поверхности в общую энергетику ФП, в отличие от нанокристаллитов большого размера.

Во-вторых, условие минимизации термодинамического потенциала диктует необходимость металлизации поверхности нанокристаллитов, что обеспечивается металлическим ванадием материнского материала благодаря резко пониженной энергии металлической



связи в ванадии, по сравнению с энергиями ионной или ковалентной связи в неметаллах (см. Введение). Понижение энергии поверхности путем ее металлизации тем эффективнее, чем выше кривизна поверхности кристаллита, т. е. чем меньше его поперечный размер. Явление металлизации поверхности отдельных совокупностей кристаллитов пленок хорошо известно из литературы [19].

В-третьих, факел металлических частиц, выбиваемых лазерным импульсом при синтезе пленки, содержит в общем случае конгломераты частиц, размеры которых распределены по закону, близкому к распределению Максвелла молекул газа по энергиям: минимальные размеры ограничены значениями, близкими к нулю, тогда как максимальные размеры распределены в виде длинного «хвоста» со значениями, многократно превышающими их величину в максимуме распределения.

Условия синтеза нанокристаллитов в методе лазерной абляции были подобраны так, чтобы распределение синтезируемых нанокристаллитов по размерам имело два максимума, так что кристаллитов средних размеров практически не образовывалось. Это достигалось повышением температуры подложки до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ и постановкой экранов специальной формы на пути факела частиц металлического ванадия, выбиваемых лазерным импульсом. Каждое распределение со своим максимумом имело форму, близкую к гауссовой, но с различными параметрами гауссиана. Указанные меры приводили к тому, что в процессе окисления в потоке кислорода члены семейства мелких кристаллитов, активно покрываясь металлической оболочкой, почти сразу теряли доступ кислорода к своим центрам из-за металлизации поверхностей, тогда как металлизация снаружи атомами ванадия продолжалась беспрепятственно. Ввиду соблюдения условия электрической нейтральности кристалла, подповерхностный слой кристаллита, примыкающий изнутри к металлизированному слою, неизбежно насыщался ионами кислорода; при этом в глубине кристаллита возникал дефицит кислорода в виде вакансий [20], так как поток кислорода извне был закрыт. Миграция ионов кислорода, которая обеспечивала процесс соблюдения стехиометрии подповерхностного слоя, была весьма эффективной, поскольку подвижность ионов при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ очень высока. Кислородные вакансии в глубине кристаллита, играя роль доноров электронов, понижали температуру T_c внутри зерна вследствие образования на них поляронов малого радиуса с пониженной энергией ионизации [21], тогда как металлизация поверхности резко повышала электроемкость металлизированной совокупности кристаллитов малых размеров. По этим причинам низкочастотный максимум $f_{\max} = (1/R)(1/C)$ на кривой распределения для зерен малых размеров имеет широкую петлю гистерезиса (мартенситность) с пониженным (вследствие влияния доноров) положением петли гистерезиса на температурной шкале.

Заметим, что эффективная электропроводность $1/R$ металлизированных нанокристаллитов очень низка ввиду отсутствия канала стока заряда с поверхности металлизированных частиц. Стоку заряда препятствует фактор минимизации энергии поверхностного натяжения, обусловленный металлизацией поверхности. А именно, любое повышение проводимости, эквивалентное стоку заряда с поверхности металлического слоя, понижает прочность металлической связи в этом слое, нарушая тем самым его целостность, что с необходимостью должно приводить к уходу термодинамического потенциала из минимума энергии [12].

Таким образом, множители $1/R$ и $1/C$, определяющие позицию $f_{\max}$, были чрезвычайно малы, откуда следует, что данный максимум должен располагаться на низких частотах, что и наблюдается на опыте.

В то же время внутренность металлизированных зерен, насыщенная кислородными вакансиями (донорами электронов), сохраняет способность совершать термический ФП полупроводник — металл, причем при пониженной температуре T_c , что также наблюдается на опыте.

После совершения ФП при нагреве образца, зерна, металлизированные лишь на поверхности, становятся целиком металлическими; при этом значение $f_{\max}$ возрастает, что проявляется на опыте в виде формирования протяженной по температуре нагревной ветви петли гистерезиса. Охлаждение же формирует в обратном процессе охлаждающую ветвь.

Для совершения пайерлсовского скачкообразного ФП необходимо отступление от температуры T_c , связанное с необходимостью введения дополнительной тепловой энергии,

требуемой для смены симметрии кристаллической решетки. Условие введения дополнительной энергии определяется необходимостью преодоления избыточного лапласовского давления, порождаемого поверхностным натяжением кристаллита и пропорционального кривизне поверхности. Доза дополнительной энергии, согласно теореме Лапласа, пропорциональна квадратному корню из кривизны поверхности нанокристалла.

Чаще всего за величину T_C структурного перехода Пайерлса в первом приближении принимают температуру нагревной ветви петли гистерезиса. Однако, строго говоря, за это значение, т. е. за температуру T_C равновесия полупроводниковой и металлической фаз, необходимо принимать середину петли гистерезиса, если элементарные петли, составляющие главную петлю, симметричны относительно этой температурной точки T_C .

Таким образом, в результате доминирования вклада вакансий кислорода в энергетику ФП оказывается, что значение T_C сильно дефектных малых зерен понижено вследствие корреляционных эффектов, ширина же петли гистерезиса увеличена ввиду высокой кривизны поверхности (малого радиуса кривизны), а максимум ϵ'' располагается в области низких частот. Все это и наблюдается на опыте (см. рис. 2,а,с).

2.3. Пленки диоксида ванадия, легированные никелем

2.3.1. Экспериментальные результаты

На рис. 3 представлены результаты диэлектрических измерений частотных зависимостей вещественной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* пленки диоксида ванадия, легированной никелем ($\text{VO}_2 : \text{Ni}$). Результаты получены в температурном диапазоне 293 – 373 К (20 – 100 °С). Представлена также диаграмма Коула – Коула $\epsilon''(\epsilon')$.

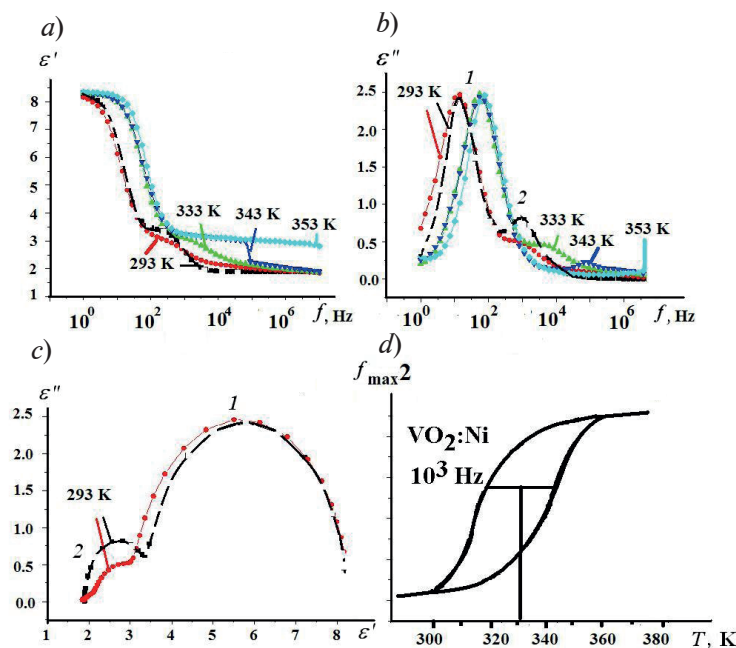


Рис. 3. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) частотные зависимости вещественной (а) и мнимой (b) частей диэлектрической проницаемости для пленки $\text{VO}_2 : \text{Ni}$ при различных температурах, а также диаграмма Коула – Коула при $T = 293$ К; Расчет выполнен по формуле (6).

Для максимума 2 (см. рис. 3, b) представлена петля гистерезиса его частотного положения – 1 кГц (d)

Сравнение спектров на рис. 3 со спектрами нелегированной пленки (см. рис. 2) показывает, что при легировании никелем в диэлектрических спектрах в области высоких частот (примерно 1 кГц) появляется дополнительный максимум 2, который мы идентифицировали как принадлежащий отдельной совокупности зерен, подвергшихся легиро-



ванию никелем. Отметим особо, что распределение нанокристаллитов по размерам имеет при этом только один максимум.

Температурная зависимость частотного положения наибольшего (основного) максимума I функции $\varepsilon''(f)$ демонстрирует термический гистерезис, нагревная ветвь петли которого расположена при $T_c = 340$ К (67°C). Петля имеет температурную ширину 12 К. Геометрический центр этой петли расположен при температуре 334 К (61°C). Эту температуру можно принять, в соответствии с мартенситным характером данного фазового превращения, за температуру равновесия полупроводниковой и металлической фаз в случае строго симметричных элементарных петель, слагающих главную петлю [17].

Петля гистерезиса второго, меньшего максимума 2, находящегося в более высокочастотной области спектра (f_2), расположена при более низких температурах, чем петля более высокого максимума. А именно, ее геометрический центр, принимаемый за температуру равновесия фаз, расположен при температуре 331 К (58°C). Ширина петли меньшего максимума составляет 28 К (рис. 3, d).

Наличие петель температурного гистерезиса говорит о совершении кристаллическими зернами пленки диоксида ванадия фазового превращения в области $T_c \approx 335 - 345$ К, которое для диоксида ванадия представляет собой ФП полупроводник – металл [3]. КК-диаграмма пленки $\text{VO}_2 : \text{Ni}$ так же, как и диэлектрические спектры, приобретает после легирования дополнительную особенность и содержит вместо одной две полуокружности, параметры которых практически не зависят от температуры в области $T \leq T_c$ (см. рис. 3, c).

2.3.2. Анализ экспериментальных результатов

Диэлектрические спектры и КК-диаграммы содержат две особенности. Поэтому для расчетов этих спектров следует пользоваться формулой (6), а при анализе результатов с применением метода эквивалентных электрических схем следует выбрать двухконтурный вариант эквивалентной схемы. При анализе экспериментальных результатов нами учитывались следующие обстоятельства.

Обстоятельство первое. Рассчитанные по формуле (6) диэлектрические спектры хотя и соответствуют качественно эксперименту, но реальность такова, что экспериментальные спектры имеют более сложный вид, чем расчетные. А именно, расчетные кривые $\varepsilon'(f)$, по сравнению с экспериментальными, имеют более крутые ступеньки, расчетные пики $\varepsilon''(f)$ оказываются более узкими; экспериментальная КК-диаграмма не имеет вида правильной полуокружности, какой имеет диаграмма, рассчитанная по формуле (6), высоты ее полуокружностей меньше половины их диаметров. Дело в том, что образец $\text{VO}_2 : \text{Ni}$ в результате легирования приобретает не менее двух различных типов релаксаторов, а каждый тип получает набор отдельных релаксаторов с близкими временами релаксации, т. е. с ненулевой шириной их распределения по временам. Разные типы релаксаторов дают несколько максимумов функции $\varepsilon''(f)$ и несколько полуокружностей на КК-диаграмме. Кроме того, появляется искажение формы кривых $\varepsilon''(f)$ и формы полуокружностей на КК-диаграмме. Для учета этих искажений формула (6) заменена нами формулой (2) для каждого типа зерен, причем в рассмотрение введена уточненная функция $G(\tau)$ – функция распределения временной плотности релаксаторов по временам релаксации. В качестве такой функции в расчетах использована функция Гавриляка – Негами [11] вида (7). Эта функция для каждого типа зерен содержит три варьируемых параметра (τ_{HN} , α_{HN} и β_{HN}) и имеет следующий вид:

$$G(\tau) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{(\tau / \tau_{\text{HN}})^{\beta(1-\alpha)} \sin(\beta\varphi)}{\left[(\tau / \tau_{\text{HN}})^{2(1-\alpha)} + 2(\tau / \tau_{\text{HN}})^{(1-\alpha)} \cos[\pi(1-\alpha)] + 1 \right]^{1/2}}, \quad (7)$$

где

$$\varphi = \arctg \left[\frac{\sin[\pi(1-\alpha)]}{(\tau / \tau_{\text{HN}}) + \cos[\pi(1-\alpha)]} \right].$$

Распределения релаксаторов по временам релаксации характеризуются параметрами функции Гавриляка – Негами (HN), которые отражают усредненное положение релаксаторов на временной шкале – τ_{HN} , степень разброса – α_{HN} и неоднородность (асимметрию) – β_{HN} . Программное обеспечение современных спектрометров позволяет получать на их выходе функцию HN с уже подобранными под результаты измерений значениями параметров τ_{HN} , α_{HN} и β_{HN} . После достижения в результате подгонки хорошего согласия результатов расчета по формуле (2) с данными измерений диэлектрический спектрометр дал на выходе график функции распределения релаксаторов по временам релаксации в пленке $\text{VO}_2 : \text{Ni}$, представленный рис. 4. Имеют место два узких ($\alpha_{HN1} \approx \alpha_{HN2} = 0,05$) и практически симметричных ($\beta_{HN1} \approx \beta_{HN2} = 0,97$) пика. Это говорит в нашем случае (для диэлектрических спектров полупроводниковых пленок) о близости найденных спектрометром функций HN к δ -функциям с характерными временами $\tau_{HN1} = 10^{-2}$ с и $\tau_{HN2} = 1,6 \cdot 10^{-4}$ с для нелегированных и легированных никелем зерен, соответственно.

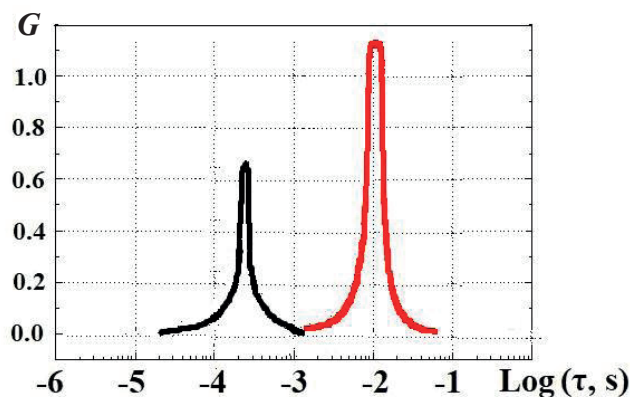


Рис. 4. Распределение релаксаторов по временам релаксации для легированной пленки $\text{VO}_2 : \text{Ni}$ (экспериментальные данные, обработанные спектрометром).
Положения максимумов: $1,6 \cdot 10^{-4}$ и $1,0 \cdot 10^{-2}$ с

Обстоятельство второе. Расчет символическим методом двухконтурной эквивалентной схемы [14] показал, что вид рассчитанных диэлектрических спектров лишь качественно совпадает с экспериментально измеренными спектрами.

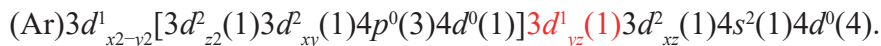
Добиться количественного согласия можно путем анализа гораздо более сложной эквивалентной схемы с распределенными электрическими параметрами, что резко усложняет расчеты, не внося качественной новизны. Поэтому мы исходили из того, что основные особенности диэлектрических спектров адекватно описываются двухконтурной электрической эквивалентной схемой. Так, согласно расчету символическим методом, форма особенностей КК-диаграммы не зависит от проводимости образца, а зависит только от его емкости. А поскольку форма КК-диаграммы, как показывает эксперимент, не зависит от температуры, изменения функции $\text{tg}\delta(f)$ с температурой определяются для $\text{VO}_2 : \text{Ni}$ исключительно температурным ходом электрического сопротивления нанокристаллитов, но не ходом их электрической емкости (с учетом того, что $f = 1/2\pi\tau = 1/2\pi RC$).

Интерпретация экспериментальных результатов. Она исходит из ряда соображений, приведенных далее.

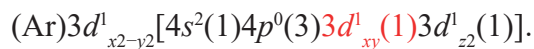
1. Максимум функции $\epsilon''(f)$, возникающий в результате легирования пленки с унимодальным распределением кристаллитов по размерам, расположен для пленки $\text{VO}_2 : \text{Ni}$ с высокочастотной стороны от главного максимума, обусловленного нелегированными зернами материала. Это принципиально отличает данную ситуацию от варианта нелегированной пленки диоксида ванадия с бимодальным распределением, диэлектрические спектры которых также содержат два максимума, из которых меньший максимум расположен с низкочастотной стороны от основного.

2. Энергия металлической связи для никеля (430 кДж/моль) на 25 % меньше, чем энергия таковой для ванадия (520 кДж/моль) (см. табл. 1). Это означает, что, во-первых, условие минимизации термодинамического потенциала заставляет поверхность наиболее мелких нанокристаллитов насыщаться кластерами металлического никеля, а не ванадия, как в нелегированной пленке диоксида ванадия с бимодальным распределением нанокристаллитов по размерам. Во-вторых, это означает, что в случае легированной пленки $\text{VO}_2:\text{Ni}$ отсутствует сплошная никелевая металлизация поверхности зерна, что обеспечивает при синтезе свободный доступ кислорода в глубь зерна, поскольку концентрация никеля составляет в молярном выражении лишь 1%. В-третьих, условие минимизации поверхностной энергии диктует необходимость образования на поверхности самых мелких кристаллитов (но не в их объеме) металлических никелевых кластеров с многоэлектронной металлической связью, энергия которой, как указывалось, существенно ниже, чем энергия двухэлектронных связей димеров Ni-Ni или связей Ni-O (детали механизма различия энергий связи рассматриваются далее). Отсюда следует, что петли термического гистерезиса особенностей, обусловленных легированием, должны быть, в силу мартенситности, существенно шире, чем для бимодального нелегированного случая.

3. Изложенные доводы позволяют утверждать, что по всей толще кристаллитов должна соблюдаться правильная стехиометрия и обеспечиваться повсеместное легирование объема кристаллитов диоксида ванадия ионами Ni^{4+} , которые замещают ионы V^{4+} в центрах кислородных октаэдров, создавая по шесть σ -связей с ионами кислорода. При этом каждый ион Ni^{4+} , замещающий V^{4+} , находится в следующем состоянии электронной гибридизации:



Для сравнения приведем электронную гибридизацию иона V^{4+} , близкого по строению системы электронных уровней:



4. Замещая ион V^{4+} в центре октаэдра, ион Ni^{4+} должен был бы образовывать димеры Ni-V ввиду образования σ -связей орбиталей $3d^1_{x^2-y^2}$ ионов Ni^{4+} и таких же орбиталей ионов V^{4+} соседних октаэдров, содержащих по одному электрону. Однако не участвующая в образовании кристаллического каркаса орбиталь $3d^1_{yz}$ (выделена в строке электронной конфигурации Ni^{4+}) также содержит один электрон, который не может оставаться свободным внутри кристаллической решетки. Поэтому внутри решетки VO_2 при легировании никелем возникают димеры Ni-Ni за счет двойных связей. А именно, за счет σ -связей орбиталей $3d^1_{x^2-y^2}$ ионов Ni^{4+} соседних октаэдров и π -связей крестообразных орбиталей $3d^1_{yz}$ тех же ионов Ni^{4+} в соседних октаэдрах.

5. Энергии связей таких димеров, согласно механизму Полинга [7], сильно занижены, по сравнению с энергией V-V -димеров. Дело в том, что при построении кристаллического каркаса три орбитали оказываются вне кислородного октаэдра с ионом Ni^{4+} в центре его основания (как следует из анализа электронной гибридизации Ni^{4+}). Все эти орбитали заняты электронами в отличие от иона V^{4+} в каркасе диоксида ванадия, не легированного никелем. Важно, что ближайшей орбиталью, которая свободна от электронов и не участвует в гибридизации, оказывается орбиталь $4d^0$, принципиально необходимая для обеспечения формирования зоны проводимости π^* . Эта ситуация возникает ввиду отличия заселенности d -оболочки атома никеля от заселенности d -оболочки атома ванадия: недостроенная d -оболочка атома никеля не имеет орбиталей, свободных от электронов. Так, у никеля на пяти d -уровнях располагается 8 электронов, которые, согласно первому правилу Хунда, оккупируют все орбитали, причем на трех из них находится по 2 электрона. А донорно-акцепторные π -связи $4d^0-2p^2_z$ с ионами кислорода, расположенными в углах оснований октаэдров, образуют пустые $4d^0$ -орбитали (аналогично положению с ионами V^{4+}). Эти связи в кристалле $\text{VO}_2:\text{Ni}$ с необходимостью включаются в формирование энергетического положения π - и π^* -зон (аналогично π -связям $3d^0-2p_z$ для ванадия). При этом π^* -энергетическая зона в обоих случаях играет роль зоны проводимости [3]. Энергетический зазор между связывающей (π) и разрыхляющей (π^*) зонами для π -связи $4d^0-2p^2_z$ иона Ni^{4+} меньше, чем для π -связи $3d^0-2p_z$ иона V^{4+} , согласно упомянутому выше

механизму Полинга [7]. Суть механизма сводится к утверждению о более низкой энергии тех химических связей, орбитали которых сильнее экранированы внутренними электронными оболочками. Отсюда следует, что легирование ионами никеля уменьшает ширину запрещенной зоны легированной пленки $\text{VO}_2:\text{Ni}$ пропорционально концентрации ионов никеля, так как у этого иона большее, чем у V^{4+} , число электронов участвует в экранировании связей.

Орбитали $3d^{1_{x^2-y^2}}$ и $3d^{1_{yz}}$ участвуют в формировании димеров Ni–Ni аналогично ситуации с формированием димеров V–V в нелегированном диоксиде ванадия. Однако энергия связи димеров Ni–Ni, согласно тому же правилу Полинга, опять-таки гораздо ниже, чем димеров V–V, ввиду экранировки орбиталей связей Ni–Ni дополнительными (по отношению к атому ванадия) пятью электронами d -оболочки (у атома никеля $3d$ -оболочка содержит восемь электронов вместо трех у атома ванадия). Орбиталь $4s^2$, как и орбиталь $3d^{1_{xz}}$, будучи полностью насыщенной, в первом приближении не участвует в забросе электронов в зону проводимости, аналогично полностью насыщенной орбитали $2p_z^2$ атома кислорода, и образует внутри кристаллической решетки неподеленную электронную пару [22].

На основании сформулированных положений можно сделать следующие выводы.

I. Позиции обоих максимумов функции $\varepsilon''(f)$ на температурной шкале петель термического гистерезиса указывают на совершение пайерлсовского ФП полупроводник – металл по схеме, типичной для пленок диоксида ванадия: температура равновесия фаз у пленок (334 К (61 °С)) оказывается всегда на несколько градусов ниже температуры объемных монокристаллов диоксида ванадия (340 К (67 °С)), ввиду наличия небольшой дефектности нанокристаллитов в виде кислородных вакансий, неизбежно возникающей при синтезе [20]. Напомним, что петля гистерезиса объемных монокристаллов диоксида ванадия имеет ширину 1 К и строго вертикальные ветви.

II. Ширины петель гистерезиса обоих максимумов легированной пленки $\text{VO}_2:\text{Ni}$ многократно больше, чем у объемных монокристаллов VO_2 , а ветви петель имеют наклон, зависящий от полуширины распределения кристаллитов пленки по размерам, ввиду мартенситного характера ФП.

2.4. Пленка VO_2 , легированная вольфрамом

Важно отметить, что эпитаксиальные пленки $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ толщиной $900 \pm 50 \text{ \AA}$ синтезированы на рутиловых подложках методом лазерной абляции металлических мишеней ванадия и вольфрама с окислением факела капель металла в потоке кислорода низкого давления [23, 24].

2.4.1. Результаты эксперимента

На рис. 5 представлены частотные зависимости $\text{tg}\delta(f)$, а также диаграммы Коула – Коула для нелегированной пленки диоксида ванадия и пленки, легированной вольфрамом $\text{W}(\text{VO}_2:\text{W})$. Сравнение диэлектрических спектров легированной пленки (рис. 5, c, d) со спектрами нелегированной (рис. 5, a, b) показывает, что для пленки $\text{VO}_2:\text{W}$ на частотной зависимости $\text{tg}\delta(f)$ при $T = 293 \text{ К}$ наблюдаются три максимума вместо двух, и, кроме того, имеет место усложненная структура КК-диаграммы. Последняя имеет три полуокружности по числу максимумов функции $\text{tg}\delta(f)$, хотя полуокружность наибольшего диаметра представлена лишь частично ввиду ограниченности частотного диапазона спектрометра. Частота максимума III, порожденного легированием, оказалась на два порядка выше частоты основного максимума I спектра нелегированной пленки.

Эквивалентные электрические схемы образцов. Анализ экспериментальных кривых выполнен на базе двух- и трехконтурной эквивалентных электрических схем. На вставках к рис. 5, a, c представлены схемы, содержащие комплексы из двух либо трех контуров, включенных параллельно друг другу. Физический смысл элементов предлагаемых схем таков: емкости CI, CII представляют собой электрические емкости совокупностей нелегированных зерен VO_2 , а CIII – емкость легированных зерен $\text{VO}_2:\text{W}$ (C_0 – емкость пустой ячейки, $C_0 = 22 \text{ пФ}$, она использована в расчетах, но на схемах не приведена); RI, RII и RIII – усредненные электрические сопротивления соответствующих совокупностей зерен. Емкости CsI, CsII и CsIII – суммарные электрические емкости тех трех частей

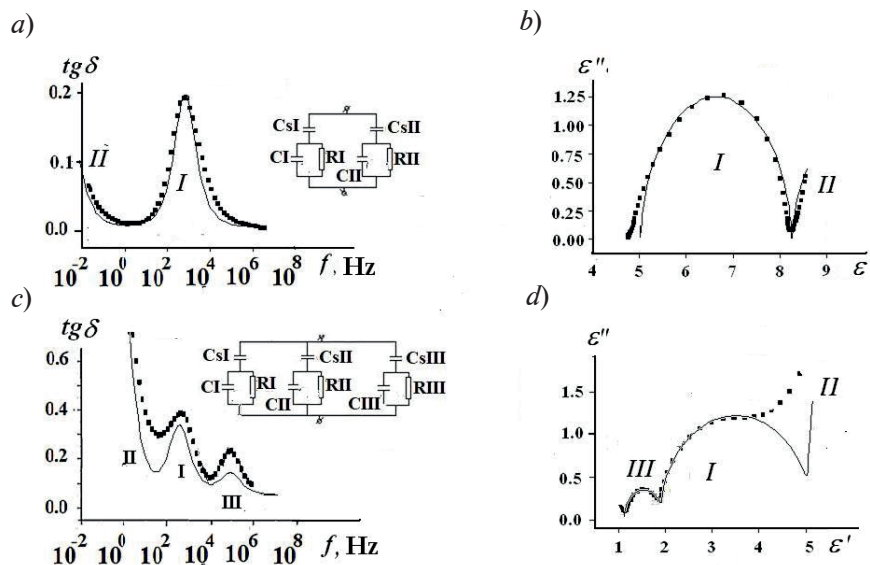


Рис. 5. Сравнение частотных зависимостей $\text{tg}\delta(f)$ и КК-диаграмм для нелегированной пленки VO_2 (a, b) и пленки, легированной вольфрамом $\text{VO}_2:\text{W}$ (c, d), при $T = 293$ К (точки – эксперимент, сплошные линии – результат расчета).

Значения параметров элементов эквивалентных схем представлены в табл. 2

подложки, на которых в случайном порядке располагаются зерна трех совокупностей с различными физическими свойствами.

Расчет трехконтурной схемы выполнен символическим методом с помощью стандартных компьютерных программ. Расчет позволяет получить численными методами решения как для зависимости $\text{tg}\delta(f)$, так и для диаграммы $\epsilon''(\epsilon')$. На рис. 5 результаты такого расчета приведены сплошными кривыми, причем они хорошо согласуются с результатами измерений (точки). Хорошее согласие служит подтверждением правомочности применения предложенных эквивалентных схем. Численные значения параметров эквивалентных схем приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения параметров эквивалентных схем для нелегированных и легированных пленок VO_2 (см. рис. 5)

Параметр	Обозначение на схемах	Значение параметра для пленки	
		VO_2	$\text{VO}_2:\text{Ni}$
Емкость конденсатора, пФ	CI	35	22
	CII	100	30
	CIII	—	500
	CsI	10	60
	CsII	35	25
	CsIII	—	70
Сопротивление резистора, МОм	RI	1,5	1500
	RII	10^5	0,07
	RIII	—	1500

Температурные зависимости особенностей ДС. Петля температурного гистерезиса частотного положения основного максимума f_0^I отвечает совокупности нелегированных зерен пленки и соответствует температуре совершения структурного ФП $T_C = 340$ К (67°C). Петлю частотного положения второго максимума f_0^{II} можно измерить лишь частично, так как его положение выходит за пределы частотного интервала спектрометра. Петля частотного положения третьего максимума f_0^{III} , который связан в диэлектрических спектрах с легированием пленки VO_2 вольфрамом, расположена при температуре $T_C = 320$ К (47°C), что соответствует петле термического гистерезиса проводимости пленки $\text{VO}_2:\text{W}$ (рис. 6), середина которой, соответствующая температуре равновесия фаз, также расположена при пониженной температуре, а именно $T_C = 320$ К.

Укажем на ряд особенностей петель гистерезиса пленок $\text{VO}_2:\text{W}$.

- Легирование вольфрамом понижает температуру T_C на 28°K .
- Легирование сужает петлю с 10 до 7 К.
- Легирование вольфрамом порождает непараллельность нагревной и охлаждающей ветвей петли.
- В результате легирования петли имеют резко асимметричные высокотемпературные и низкотемпературные области.
- Легирование вольфрамом укорачивает протяженность высокотемпературной области петли.

Указанные особенности имеют значение при анализе диэлектрических спектров легированных пленок $\text{VO}_2:\text{W}$.

Во-первых, длинный и узкий высокотемпературный «клюв» петли нелегированной пленки говорит о взаимосвязи между температурами равновесия фаз T_C и ширинами элементарных петель для наиболее крупных кристаллитов с узкими петлями (что не редкость в поведении свойств диоксида ванадия [25]).

Во-вторых, причина возникновения подобной зависимости состоит в прочной связи нанокристаллитов диоксида ванадия с подложкой из рутила TiO_2 , обеспечивающей запасание большой упругой энергии деформации при переходе решетки из моноклинной в тетрагональную фазу и возврат этой энергии в решетку при охлаждении.

В-третьих, процесс взаимодействия кристаллита с подложкой наиболее эффективен для немногочисленной совокупности самых крупных зерен, имеющих наибольшую площадь соприкосновения с подложкой. В этой совокупности фазовый переход формирует высокотемпературную вершину петли гистерезиса.

В-четвертых, легирование вольфрамом ослабляет связь кристаллитов с подложкой вследствие многократно большей, чем у ванадия, пространственной протяженности орбиталей вольфрама. Ослабление связи возникает ввиду насыщения области контакта с подложкой ионами вольфрама, а создаваемые им адгезионные связи обладают меньшей энергией, чем связи ванадия (согласно механизму Полинга (см. выше)).

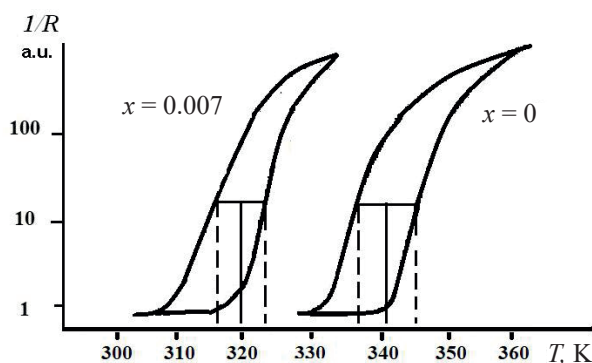


Рис. 6. Демонстрация изменения формы и положения петли термического гистерезиса проводимости пленок $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ при легировании вольфрамом: $x = 0$ и $x = 0,007$



В-пятых, указанное ослабление связи проявляется в уменьшении после легирования термической протяженности верхнего «клюва» петли и в возникновении непараллельности ветвей петли (см. рис. 5, *b*); кроме того, появляется фрагмент четвертой полуокружности КК-диаграммы в области, относящейся к высоким частотам (слева от центра большой полуокружности). Причина появления данного фрагмента состоит в опережающем росте концентрации электронов в слое контакта кристаллита с подложкой вследствие разрушения адгезионных связей, ослабленных экранированием вольфрамом.

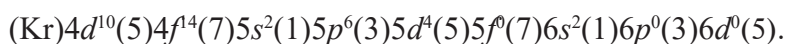
2.4.2. Интерпретация результатов

При легировании диоксида ванадия вольфрамом ион W^{4+} замещает ион V^{4+} , отдавая на формирование шести гибридных орбиталей четыре электрона и приобретая валентность $4+$. Ион W^{4+} в этом случае ведет себя в решетке диоксида ванадия аналогично иону V^{4+} , причем в полупроводниковой фазе он в состоянии образовывать димеры $W-W$ аналогично парам $Ni-Ni$ и $V-V$. Однако в отличие от иона V^{4+} , ион W^{4+} , как и ион Ni^{4+} , имеет дополнительный электрон на одной из оставшихся d -орбиталей, не участвующих в гибридизации; этот электрон не может оставаться в решетке без взаимодействия. В результате этого образуются димеры $W-W$, скрепленные двойной связью.

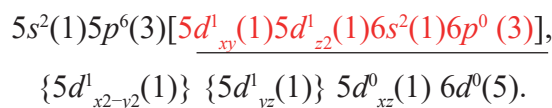
Донорные свойства иона вольфрама при отдаче электронов в зону проводимости π^* играют важную роль в процессе понижения температуры T_C фазового перехода, что обусловлено сильными корреляционными эффектами, приводящими к понижению энергии зоны проводимости π^* при ее заселении электронами.

Однако процесс снижения температуры T_C при легировании столь массивным атомом, как вольфрам, имеет свои особенности, требующие более детального анализа. Необходимо также объяснить появление третьего максимума в диэлектрическом спектре. Рассмотрим эти вопросы более подробно.

Электронная конфигурация нейтрального атома W такова:



Выделим конфигурации верхних электронных оболочек (5-ой и 6-ой):



Орбитали в квадратных скобках (выделены красным цветом и подчеркнуты) создают шесть гибридных орбиталей, обеспечивающих целостность кристаллического каркаса за счет σ -связей с кислородными ионами O^{2-} октаэдра. Обратим внимание читателя на то, что обе заключенные в фигурные скобки $5d$ -орбитали содержат по одному электрону. При этом $5d^1_{x^2-y^2}(1)$ -орбиталь могла бы создавать димеры $W-V$, подобные димерам $V-V$ нелегированной пленки. Однако наличие другой орбитали, а именно $5d^1_{yz}(1)$ с одним свободным электроном, определяет, как и в случае легирования никелем, создание димеров $W-W$, удерживаемых двойными связями: σ -связями орбиталей $5d^1_{x^2-y^2}(1)$ и π -связями крестообразных орбиталей $5d^1_{yz}(1)$. Ситуация здесь подобна ситуации с димерами $Ni-Ni$ в пленке $VO_2 : Ni$, однако с той существенной разницей, что в пленке $VO_2 : W$ легирование приводит к появлению в диэлектрических спектрах дополнительного максимума на предельно низких частотах (см. рис. 5).

Данная картина подобна картине, складывающейся в диэлектрических спектрах нелегированной пленки диоксида ванадия с бимодальным распределением кристаллитов по размерам. Причина подобия состоит в том, что обеспечение необходимой подвижности чрезвычайно тяжелого атома вольфрама заставляет в процессе синтеза использовать повышенную температуру подложки, которая, как указывалось, равна $650^\circ C$. Это неизбежно порождает возникновение значительной по численности отдельной совокупности малоразмерных кристаллитов с металлизированной ванадием поверхностью, аналогично бимодальному варианту нелегированного диоксида ванадия. Более детально причины расположения максимума в спектрах металлизированных зерен на предельно низких частотах описаны в п. 3 раздела, описывающего бимодальное распределение кристаллитов по размерам. Отличие состоит лишь в том, что высота дополнительного максимума спектра

тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ (максимум обусловлен вольфрамом) весьма велика из-за больших потерь энергии, обусловленных большой массой атома вольфрама.

Прежде чем перейти к объяснению более эффективного понижения температуры T_C при легировании вольфрамом, по сравнению с подобным явлением при использовании легких допантов, отметим следующее.

Согласно механизму Полинга (см. выше раздел 2.4.2), вследствие экранирования внутренними оболочками, энергии связей димеров W–W сильно занижены, по сравнению с таковыми для димеров V–V. Это увеличивает эффективность их термического разрушения, причем кратно сильнее, чем связей V–V или Ni–Ni у соответствующих димеров. Кроме того, анализ электронной гибридизации вольфрама показывает, что в построении кристаллического каркаса не участвуют орбитали $5d^{1_{x^2-y^2}}(1)$, $5d^{1_{yz}}(1)$ и $5d^{0_{xz}}(1)$. Две из них заняты электронами, а третья свободна. Принципиально важную роль играет неучастие в гибридизации ближайших орбиталей $5d^{0_{xz}}(1)$ и $6d^0(5)$, которые свободны от электронов. Эти незаполненные $5d^0$ - и $6d^0$ -орбитали образуют донорно-акцепторные π -связи $5d^0-2p_z^2$ и $6d^0-2p_z^2$ с ионами кислорода, расположенными в углах оснований октаэдров (аналогично соответствующим структурам с ионами V^{4+}). Эти связи включаются в формирование энергетического положения зон π и π^* (аналогично π -связям $3d^0-2p_z^2$ для октаэдров ванадия). При этом π^* -энергетическая зона в диоксиде ванадия играет роль зоны проводимости [3]. Энергетический зазор между связывающей (π) и разрыхляющей (π^*) зонами, ввиду экранирования внутренними оболочками, существенно ниже для π -связи $5d^0-2p_z^2$, чем для π -связи $3d^0-2p_z^2$ иона V^{4+} (не говоря уже о π -связи $6d^0-2p_z^2$), согласно тому же механизму Полинга [7]. В кристалле обе эти связи, участвуя в формировании зон π и π^* , приводят к тому, что легирование ионами вольфрама уменьшает ширину запрещенной зоны $VO_2:W$ пропорционально концентрации ионов вольфрама, ввиду описанного выше экранирования внутренними оболочками донорно-акцепторных связей $5d^0-2p_z^2 - \pi$ и $6d^0-2p_z^2 - \pi$.

И, наконец, несколько слов о функции распределения релаксаторов по временам релаксации.

В соответствии с наличием трех максимумов в диэлектрических спектрах, трех окружностей на КК-диаграмме и правомочности трехконтурной эквивалентной электрической схемы, можно заключить, что функция для комплексной диэлектрической проницаемости должна иметь вид

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_1}{1 + i\omega\tau_1} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{1 + i\omega\tau_2} + \frac{\Delta\varepsilon_3}{1 + i\omega\tau_3}.$$

Подгонка результатов расчета к опытным данным дает следующие численные значения времен релаксации для трех типов релаксаторов: $\tau_1 = 1$ с, $\tau_2 = 2 \cdot 10^{-4}$ с, $\tau_3 = 1,6 \cdot 10^{-6}$ с.

Заключение

Методом диэлектрической спектроскопии в работе исследованы тонкие нанокристаллические пленки сильно коррелированного материала – диоксида ванадия. Предварительно были изготовлены и проконтролированы как специально нелегированные пленки диоксида ванадия, так и пленки диоксида ванадия, легированные никелем и вольфрамом. Обработка, анализ и интерпретация полученных экспериментальных данных впервые привели авторов к следующим заключениям.

Показано, что как в легированных, так и в нелегированных нанокристаллических пленках диоксида ванадия значения параметров диэлектрических спектров (частотное положение ступенек $\varepsilon'(f)$, положение и форма максимумов $\varepsilon''(f)$ и $\operatorname{tg}\delta(f)$, форма и положение полуокружности на диаграмме Коула – Коула, особенности функции HN) обусловлены конкретным типом релаксаторов, а именно – свободными электронами, для которых скорость диэлектрического отклика определяется различными временами максвелловской релаксации $\tau_M = \varepsilon\varepsilon_0/\sigma$.

Установлено, что для совокупности нелегированных нанокристаллических зерен пленки время отклика в максимуме распределения релаксаторов по их временам при $T = 293$ К составляет $\tau_{M1} = 10^{-2}$ с, тогда как для совокупности легированных зерен никеля максвелловское время короче на два порядка: $\tau_{M2} = \tau_2 = 1,6 \cdot 10^{-4}$ с.



Показано, что в полупроводниковой фазе при температуре 20 °С, далекой от температуры фазового перехода (ФП) Пайерлса ($T_C = 67$ °С), максимумы функций $\epsilon''(f)$ и $\text{tg}\delta(f)$ располагаются на низких частотах, ввиду малости удельной электрической проводимости нанокристаллитов пленки, что соответствует большому максвелловскому времени релаксации $\tau = \epsilon\epsilon_0/\sigma$.

Доказано, что вследствие реализации механизма Полинга концентрация электронов в группе легированных никелем зерен пленки диоксида ванадия при любой температуре выше, чем в нелегированных, что определяет расположение максимумов функций $\epsilon''(f)$ и $\text{tg}\delta(f)$ для легированных никелем кристаллитов в более высокочастотной области диэлектрических спектров ($f_{2dop} = 1000$ Гц), чем для совокупности нелегированных зерен ($f_{undop} = 14$ Гц).

Установлено, что параметры диэлектрического спектра однозначно указывают на рост концентрации электронов в зоне проводимости полупроводниковой фазы пленок $\text{VO}_2:\text{Ni}$ и $\text{VO}_2:\text{W}$ при термическом разрушении димеров Ni-Ni и W-W , в полном соответствии с процессом разрушения димеров V-V нелегированных пленок.

Обнаружено, что до совершения структурного фазового перехода Пайерлса, при подъеме температуры на 40 °С (от 20 до 60 °С), положения максимумов функций $\epsilon''(f)$ и $\text{tg}\delta(f)$ на диэлектрических спектрах значительно смещаются в сторону высоких частот, а времена релаксации $\tau_1 = 1/2\pi f_1$, $\tau_2 = 1/2\pi f_2$ и $\tau_3 = 1/2\pi f_3$ укорачиваются на порядки, что определяется ростом удельной проводимости σ .

Показано, что информация, полученная методом диэлектрической спектроскопии (ДС), свидетельствует о совершении в пленке $\text{VO}_2:\text{Ni}$ комплексного мотт-пайерлсовского фазового перехода (ФП), когда структурному ФП Пайерлса предшествует протяженный по температуре электронный ФП Мотта. После него совершается ФП Пайерлса, а затем при дальнейшем росте температуры совершается второй фазовый переход Мотта, на что указывает метод ДС, демонстрируя укорочение времен релаксации τ_1 и τ_2 еще на два порядка.

На базе метода многоконтурных эквивалентных электрических схем продемонстрирована возможность адекватного математического описания как релаксационных процессов, так и многофакторных процессов переноса заряда в пленках соединений сильнокоррелированных металлов.

Показана возможность селективного исследования методом ДС особенностей протекания сквозного тока и деталей процессов накопления заряда в разноразмерных совокупностях нанокристаллитов, в процессе синтеза случайным образом перемешанных на подложке, несущей нанокристаллическую пленку.

Таким образом, на примере исследования диэлектрических спектров тонких пленок сильнокоррелированного материала — диоксида ванадия — показано, что высокая чувствительность метода ДС позволяет получать диэлектрические спектры предельно тонких (около 500 Å) пленок оксидов переходных металлов в границах широкого частотного диапазона ($10^{-3} - 10^{11}$ Гц).

Это позволяет утверждать, что описанные результаты исследования диэлектрических спектров совместно с результатами изучения процессов транспорта заряда, оптических свойств пленок и параметров фазовых превращений в нанокристаллических сильнокоррелированных материалах образуют единый исследовательский комплекс. Этот комплекс способен доставлять уникальную научную информацию, недоступную для исследования иными методами и незаменимую при создании прикладных устройств, синтезируемых на базе сильнокоррелированных материалов.

Работа поддержана финансированием с гранта РФФИ № 20-07-00730.

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малышев В. И. Введение в экспериментальную спектроскопию. М.: Наука, 1979. 479 с.
2. Шадрин Е. Б., Ильинский А. В. О природе фазового перехода металл — полупроводник в диоксиде ванадия // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. № 6. С. 1092–1099.

3. Ilinskiy A. V., Kvashenkina O. E., Shadrin E. B. Correlation nature of phase transformations in nanocomposites on the basis of VO_2 // Smart Nanocomposites. 2013. Vol. 4. No. 2. Pp. 65–74.
4. Адашкин А. М., Седов Ю. Е., Онегина А. К., Климов В. Н. Материаловедение в машиностроении. В 2 ч. 2-е изд. Часть 1. М.: Издательство «Юрайт», 2019. 258 с.
5. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. 12-е издание. СПб.: Издательство «Лань», 2021. 744 с.
6. Еремин В. В., Каргов С. И., Успенская И. А., Кузьменко Н. Е., Лунин В. Е. Основы физической химии. Теория и задачи. М.: Издательство «Экзамен», 2005. 480 с.
7. Полинг Л. Природа химической связи. Москва-Ленинград: Госхимиздат, 1963. 440 с.
8. Лободюк В. А., Эстрин Э. И. Изотермическое мартенситное превращение // Успехи физических наук. 2005. Т. 175. № 7. С. 745–765.
9. Диэлектрические измерения // Физическая энциклопедия. В 5 тт. 1988 – 1998. Гл. ред. А. М. Прохоров Т. 1. А – Д. М.: Советская энциклопедия, 1988. 704 с. (С. 700).
10. Волков А. С., Копосов Г. Д., Перфильев Р. О., Тягунин А. В. Анализ экспериментальных результатов по модели Гавриляка – Негами в диэлектрической спектроскопии // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 124. № 2. С. 206–209.
11. Волков А. С., Копосов Г. Д., Перфильев Р. О. О физическом смысле дисперсионных параметров частотной зависимости диэлектрической проницаемости в модели Гавриляка – Негами // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. № 3. С. 364–367.
12. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика: в 10 тт. Т. 3. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1989. 766 с.
13. Gatti M., Bruneval F., Olevano V., Reining L. Understanding correlations in vanadium dioxide from first principles // Physical Review Letters. 2007. Vol. 99. No. 26. P. 266402.
14. Ильинский А. В., Кастро Р. А., Пашкевич М. Э., Шадрин Е. Б. Диэлектрическая спектроскопия и особенности механизма фазового перехода полупроводник – металл в пленках VO_2 // Физика и техника полупроводников. 2020. Т. 54. № 2. С. 153–159.
15. Ильинский А. В., Пашкевич М. Э., Шадрин Е. Б. Поэтапное моделирование механизма фазового перехода полупроводник – металл в диоксиде ванадия // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2017. Т. 10. № 3. С. 9–17.
16. Ильинский А. В., Кастро Р. А., Пашкевич М. Э., Шадрин Е. Б. Диэлектрическая спектроскопия как метод исследования тонких пленок диоксида ванадия // Журнал технической физики. 2019. Т. 89. № 12. С. 1885–1890.
17. Хахаев И. А., Чудновский Ф. А., Шадрин Е. Б. Мартенситные эффекты при фазовом переходе металл – диэлектрик в пленке диоксида ванадия // Физика твердого тела. 1994. Т. 36. № 6. С. 1643–1649.
18. Анисимов С. И., Лукъянчук Б. С. Избранные задачи теории лазерной абляции // Успехи физических наук. 2002. Т. 172. № 3. С. 301–333.
19. Подсвилов О. А., Сидоров А. И., Цехомский В. А., Востоков А. В. Формирование нанокристаллов меди в фотохромных стеклах при электронном облучении и термообработке // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 9. С. 1776–1779.
20. Алиев Р. А., Климов В. А. Влияние условий синтеза на фазовый переход металл – полупроводник в тонких пленках диоксида ванадия // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. № 3. С. 515–519.
21. Асабина Е. А. Дефекты в твердых телах и их влияние на свойства функциональных материалов. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. 65 с.
22. Справочник химика. Под общ. ред. Б. П. Никольского. Т. 3. Ленинград: Химия, 1965. 1008 с.
23. Гурвич М. А., Климов В. А., Хахаев И. А., Чудновский Ф. А. Лазерное осаждение пленок диоксида ванадия // Письма в Журнал технической физики. 1993. Т. 19. № 9. С. 63–65.
24. Андреев В. Н., Климов В. А., Чудновский Ф. А. Температурная зависимость удельного сопротивления металлической фазы VO_2 // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1994. Т. 60. № 9. С. 637–638.
25. Виноградова О. П., Обыкновенная И. Е., Сидоров А. И., Климов В. А., Шадрин Е. Б., Ханнин С. Д., Хрушева Т. А. Синтез и свойства нанокристаллов диоксида ванадия в силикатных пористых стеклах // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 4. С. 734–740.



REFERENCES

1. **Malyshev V. I.**, Introduction to experimental spectroscopy, Nauka, Moscow, 1979 (in Russian).
2. **Shadrin E. B., Ilinskii A. V.**, On the nature of metal-semiconductor phase transition in vanadium dioxide, *Physics of the Solid State*. 42 (6) (2000) 1126–1133.
3. **Ilinskiy A. V., Kvashenkina O. E., Shadrin E. B.**, Correlation nature of phase transformations in nanocomposites on the basis of VO_2 , *Smart Nanocomposites*. 4 (2) (2013) 65–74.
4. **Adaskin A. M., Sedov Yu. E., Onegina A. K., Klimov V. N.**, *Materialovedeniye v mashinostroyenii* [Materials technology in machine-building], in 2 Vols., 2nd ed., Part 1, Yurait Publishing, Moscow, 2019 (in Russian).
5. **Akhmetov N. S.**, General and inorganic chemistry, 2nd Ed., Mir Publishers, Moscow, 1983.
6. **Eremin V. V., Kargov S. I., Uspenskaya I. A., et al.**, *Osnovy fizicheskoy khimii. Teoriya i zadachi* [Fundamentals of physical chemistry. Theory and examples], "Exam" Publishing, Moscow, 2005 (in Russian).
7. **Pauling L.**, The nature of the chemical bond, 3rd Ed. Cornell Univ. Publishing, New York, 1960.
8. **Lobodyuk V. A., Estrin E. I.**, Isothermal martensitic transformations, *Physics–Uspekhi*. 48 (7) (2005) 713–732.
9. Dielectric measurements. In book: *Fizicheskaya entsiklopediya v 5 tt, 1988 – 1998*, Gl. redaktor A. M. Prokhorov, T. 1 (A – Д) [Physical Encyclopaedia, in 5 Vols., 1988–1998, Chief Editor A. M. Prokhorov, Vol. 1 (A – Д), Soviet Encyclopaedia, Moscow (1988) P. 700 (in Russian).
10. **Volkov A. S., Koposov G. D., Perfilyev R. O., Tyagunin A. V.**, Analysis of experimental results by the Havriliak – Negami model in dielectric spectroscopy, *Opt. Spectrosc.* 124 (2) (2018) 202–205.
11. **Volkov A. S., Koposov G. D., Perfilyev R. O.**, On the physical meaning of disperse parameters of frequency dependence of dielectric permittivity in the Havriliak – Negami model, *Opt. Spectrosc.* 125 (3) (2018) 379–382.
12. **Landau L. D., Lifshits E. M.**, Course of theoretical physics, Vol. 3. Quantum mechanics (Non-relativistic theory), 3rd edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 1981.
13. **Gatti M., Bruneval F., Olevano V., Reining L.**, Understanding correlations in vanadium dioxide from first principles, *Phys. Rev. Lett.* 99 (26) (2007) 266402.
14. **Ilinskiy A. V., Shadrin E. B., Kastro R. A., Pashkevich M. E.**, Dielectric spectroscopy and features of the mechanism of semiconductor – metal phase transition in VO_2 films, *Semiconductors*. 54 (2) (2020) 205–211.
15. **Ilinskiy A. V., Pashkevich M. E., Shadrin E. B.**, Step-by-step modeling of the semiconductor-metal phase transition mechanism in vanadium dioxide, *St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics*. 10 (3) (2017) 9–17.
16. **Ilinskii A. V., Kastro R. A., Pashkevich M. E., Shadrin E. B.**, Dielectric spectroscopy as a method for testing thin vanadium dioxide films, *Techn. Phys.* 64 (12) (2019) 1790–1795.
17. **Khakhaev I. A., Chudnovskii F. A., Shadrin E. B.**, Martensitic effects in the metal-insulator phase transition in a vanadium dioxide film, *Physics of the Solid State*. 36 (6) (1994) 898–901.
18. **Anisimov S. I., Lukyanchuk B. S.**, Selected problems of laser ablation theory, *Physics–Uspekhi*. 45 (3) (2002) 293–324.
19. **Podsvirov O. A., Vostokov A. V., Sidorov A. I., Tsekhomskii V. A.**, Formation of copper nanocrystals in photochromic glasses under electron irradiation and heat treatment, *Physics of the Solid State*. 52 (9) (2010) 1906–1909.
20. **Aliyev R. A., Klimov V. A.**, Effect of synthesis conditions on the metal-semiconductor phase transition in vanadium dioxide thin films, *Physics of the Solid State*. 46 (3) (2004) 532–536.
21. **Asabina E. A.**, Defekty v tverdykh telakh i ikh vliyaniye na svoystva funktsionalnykh materialov [Defects in solids and their influence on the properties of functional materials], The University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 2012 (in Russian).
22. **Nikolsky B. P.** (Editor), *Chemist's handbook*, Vol. 3, Khimiya, Leningrad, 1965 (in Russian).
23. **Andreev V. T., Gurvitch M. A., Klimov V. A., et al.**, Laser deposition of vanadium dioxide films, *Pis'ma v Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki*. 19 (9) (1993) 63–65 (in Russian).
24. **Andreev V. T., Chudnovskii F. A., Klimov V. A.**, Resistivity of the metallic phase of epitaxial VO_2 films, *Pis'ma v ZhETF*. 60 (9) (1994) 637–638 (in Russian).
25. **Vinogradova O. P., Obyknovennaya I. E., Sidorov A. I., et al.**, Synthesis and the properties of vanadium dioxide nanocrystals in porous silicate glasses, *Physics of the Solid State*. 50 (4) (2008) 768–774.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ШАДРИН Евгений Борисович — доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией физики фазовых переходов в твердых телах Физико-технического института имени А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия.

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

jenjasha@yandex.ru

ORCID: 0000-0002-1423-2852

ИЛЬИНСКИЙ Александр Валентинович — доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики фазовых переходов в твердых телах Физико-технического института имени А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия.

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

ilinskiy@mail.ioffe.ru

ORCID: 0000-0002-1548-1180

КАСТРО АРАТА Рене Алехандро — доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, профессор кафедры физической электроники Российского государственного педагогического университета имени А. И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия.

191186, Россия, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48

recastro@mail.ru

ORCID: 0000-0002-1902-5801

КАПРАЛОВА Виктория Маратовна — кандидат физико-математических наук, доцент Высшей школы электроники и микросистемной техники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

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

kapralova2006@yandex.ru

ORCID: 0000-0001-9050-4453

КОНОНОВ Алексей Андреевич — кандидат физико-математических наук, ассистент кафедры физической электроники Российского государственного педагогического университета имени А. И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия.

191186, Россия, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48

kononov_aa@icloud.com

ORCID: 0000-0002-5553-3782

ПАШКЕВИЧ Марина Эрнстовна — старший преподаватель кафедры высшей математики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

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

marpash@yandex.ru

ORCID: 0000-0002-3373-4129

THE AUTHORS

SHADRIN Evgeny B.

Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences

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

jenjasha@yandex.ru

ORCID: 0000-0002-1423-2852

ILINSKIY Alexandr V.

Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences

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

ilinskiy@mail.ioffe.ru

ORCID: 0000-0002-1548-1180

CASTRO ARATA Rene Alehandro

Herzen State Pedagogical University of Russia
48 Moyka Emb., St. Petersburg, 191186, Russia
recastro@mail.ru
ORCID: 0000-0002-1902-5801

KAPRALOVA Viktoria M.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
kapralova2006@yandex.ru
ORCID: 0000-0001-9050-4453

KONONOV Aleksey A.

Herzen State Pedagogical University of Russia
48 Moyka Emb., St. Petersburg, 191186, Russia
kononov_aa@icloud.com
ORCID: 0000-0002-5553-3782

PASHKEVICH Marina E.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
marpash@yandex.ru
ORCID: 0000-0002-3373-4129

*Статья поступила в редакцию 22.08.2022. Одобрена после рецензирования 23.08.2022.
Принята 23.08.2022.*

Received 22.08.2022. Approved after reviewing 23.08.2022. Accepted 23.08.2022.

Научная статья
УДК 535.37
DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15402>

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ БЛИЖНЕГО ИК-ДИАПАЗОНА В КВАНТОВЫХ ЯМАХ *n*-GaAs/AlGaAs С РАЗЛИЧНЫМ ПОЛОЖЕНИЕМ КОМПЕНСИРУЮЩЕЙ АКЦЕПТОРНОЙ ПРИМЕСИ

**Р. Б. Адамов¹, А. Д. Петрук¹, Г. А. Мелентьев¹, И. В. Седова²,
С. В. Сорокин², И. С. Махов³, Д. А. Фирсов¹, В. А. Шалыгин¹ ✉**

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

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

³ Высшая школа экономики (Санкт-Петербургский филиал), Санкт-Петербург, Россия
✉ vadim_shalygin@mail.ru

Аннотация. В работе проведены сравнительные исследования фотолюминесценции (ФЛ) ближнего ИК-диапазона в структурах с квантовыми ямами *n*-GaAs/AlGaAs с различными профилями селективного легирования. Проанализированы спектры ФЛ, зарегистрированные при температуре 5 К для различной интенсивности межзонной оптической накачки, определены основные каналы излучательной рекомбинации. Получены зависимости интенсивности основных линий ФЛ от уровня накачки. Результаты проведенного исследования позволяют утверждать, что с точки зрения эффективности использования наноструктур GaAs/AlGaAs для генерации терагерцового излучения на примесных переходах, наиболее эффективны структуры с особым профилем легирования, когда компенсирующая акцепторная примесь располагается не в квантовой яме *n*-GaAs, а в формирующих ее барьерах.

Ключевые слова: квантовая яма, GaAs, AlGaAs, фотолюминесценция, оптическая накачка, терагерцовое и инфракрасное излучение

Финансирование: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-22-00103, <https://rscf.ru/project/22-22-00103/>).

Для цитирования: Адамов Р. Б., Петрук А. Д., Мелентьев Г. А., Седова И. В., Сорокин С. В., Махов И. С., Фирсов Д. А., Шалыгин В. А. Фотолюминесценция ближнего ИК-диапазона в квантовых ямах *n*-GaAs/AlGaAs с различным положением компенсирующей акцепторной примеси // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2022. Т. 15. № 4. С. 32–43. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15402>

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.15402>

NEAR-INFRARED PHOTOLUMINESCENCE IN *n*-GaAs/AlGaAs QUANTUM WELLS WITH DIFFERENT LOCATIONS OF COMPENSATING ACCEPTOR IMPURITY

**R. B. Adamov¹, A. D. Petruk¹, G. A. Melentev¹, I. V. Sedova²,
S. V. Sorokin², I. S. Makhov³, D. A. Firsov¹, V. A. Shalygin¹ ✉**



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

² Ioffe Institute of RAS, St. Petersburg, Russia;

³ Higher School of Economics (St. Petersburg Branch), St. Petersburg, Russia;

✉ vladim_shalygin@mail.ru

Abstract. In the paper, comparative studies of near-IR photoluminescence (PL) in structures with GaAs/AlGaAs quantum wells possessing different selective doping profiles have been performed. The PL spectra recorded at 5 K for different intensities of interband optical pumping were analyzed and main channels of radiative recombination were determined. The dependences of the main PL line intensities on the pump level were obtained. The results of the studies performed suggest that *n*-GaAs/AlGaAs nanostructures with the compensating acceptor impurity located not in the *n*-GaAs quantum well, but in its barriers, are preferable for terahertz radiation generation.

Keywords: quantum well, GaAs, AlGaAs, photoluminescence, optical pumping, IR radiation, terahertz radiation

Funding: The reported study was funded by Russian Science Foundation (Grant No. 22-22-00103).

For citation: Adamov R. B., Petruk A. D., Melentev G. A., Sedova I. V., Sorokin S. V., Makhov I. S., Firsov D. A., Shalygin V. A., Near-infrared photoluminescence in *n*-GaAs/AlGaAs quantum wells with different locations of compensating acceptor impurity, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 15 (4) (2022) 32–43. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15402>

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

Введение

В последние годы интенсивно исследуются оптические переходы, связанные с примесными состояниями в квантовых ямах (КЯ). Актуальность этой тематики в значительной степени обусловлена возможностью создания источников терагерцового (ТГц) излучения, которые работают при оптической или электрической накачке неравновесных носителей заряда и основаны на переходах электронов и дырок с участием примесных состояний. Использование селективно-легированных квантовых ям вместо однородно-легированных объемных монокристаллов дает удобную возможность для управления энергетическим спектром примесных состояний за счет изменения параметров КЯ, что позволяет изменять рабочую частоту источника ТГц-излучения, основанного на примесных переходах носителей заряда. Как показывают расчеты, для заданной пары полупроводников (КЯ/барьер), управлять частотой ТГц-излучения можно путем варьирования ширины КЯ, а также профиля легирования в этой яме [1, 2].

Простейшая наноструктура, в которой одновременно наблюдается фотолюминесценция (ФЛ) ближнего ИК- и ТГц-диапазонов представляет собой КЯ, селективно-легированные донорами (структура I на рис. 1). При межзонной оптической накачке такой структуры, в зоне проводимости генерируются неравновесные электроны, а в валентной зоне – дырки, которые захватываются в КЯ и в процессе термализации постепенно опускаются на дно подзон размерного квантования $e1$ и $hh1$, соответственно. При низких температурах неравновесная дырка может рекомбинировать с электроном, локализованным на донорном центре (что соответствует электронному переходу $D \rightarrow hh1$), в результате чего донор станет ионизованным. Впоследствии ионизованный донор способен захватить неравновесный электрон из зоны проводимости (переход $e1 \rightarrow D$), и такой захват может сопровождаться эмиссией ТГц-излучения.

Подобные исследования были проведены для КЯ GaAs/AlGaAs с использованием кремния в качестве донорной примеси [3, 4]. В последующей работе [5] было показано,

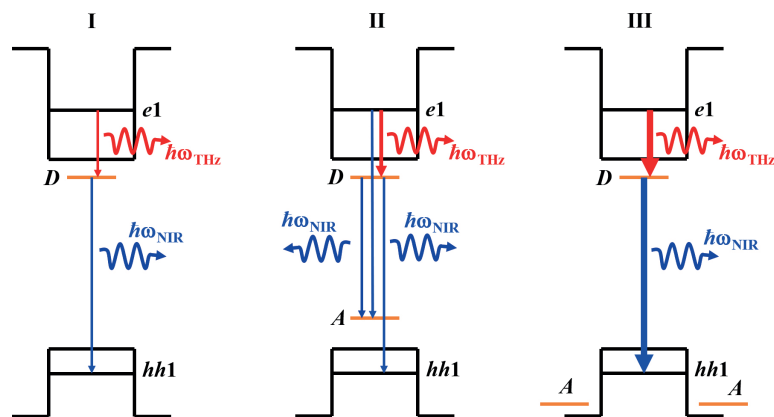


Рис. 1. Диаграммы излучательных оптических переходов для структур разного типа: I – получена селективным легированием донорами (D) в КЯ; II – произведена компенсация доноров акцепторами (A) непосредственно в КЯ; III – компенсация доноров в КЯ произведена путем акцепторного легирования барьеров, формирующих КЯ.

Показаны только основные примесные состояния D и A , а также первые уровни размерного квантования в зоне проводимости ($e1$) и в подзоне тяжелых дырок ($hh1$). THz, NIR – излучения в ТГц- и ближнем ИК-диапазонах; линии фотолюминесценции для свободных и связанных экситонов не показаны

что если в такой структуре (структура I на рис. 1) произвести компенсацию доноров акцепторами (бериллием Be) непосредственно в КЯ (структура II на рис. 1), то при низких температурах можно добиться увеличения интегральной интенсивности ТГц-излучения, вызванного донорными примесными переходами электронов, примерно на порядок. Это связано с уменьшением равновесной заселенности донорных состояний, участвующих в переходе $e1 \rightarrow D$, а также с дополнительным увеличением скорости опустошения основного состояния донора D , которое является конечным состоянием для этого перехода, за счет наличия донорно-акцепторной рекомбинации (переходы $D \rightarrow A$) в структуре типа II.

В данной работе разработан новый дизайн структур с селективно легированными КЯ, нацеленный на дополнительное увеличение эффективности генерации ТГц-излучения при межзонной оптической накачке (структура III на рис. 1). В этой структуре компенсирующая акцепторная примесь располагается не в КЯ, а в формирующих ее барьерах. В отличие от структуры типа II, в структуре типа III отсутствует нежелательный канал излучательной рекомбинации, обусловленный электронными переходами $e1 \rightarrow A$, которые уменьшают концентрацию неравновесных электронов в электронной подзоне $e1$, являющейся начальным состоянием для излучательных переходов ТГц-диапазона ($e1 \rightarrow D$). Это должно обеспечить выигрыш в эффективности генерации ТГц-излучения при межзонной оптической накачке.

Возможен также дополнительный выигрыш, связанный с тем, что в структуре типа III отрицательный заряд акцепторов, заполненных электронами, локализован за пределами КЯ, а потому их электрическое поле не препятствует захвату неравновесных электронов на донорные уровни в КЯ, в частности, при излучательных переходах $e1 \rightarrow D$.

Цель работы состояла в сравнении фотолюминесценции ближнего ИК-диапазона в структурах типа III и типа II, в анализе спектров ФЛ, зарегистрированных при гелиевой температуре для различной интенсивности межзонной оптической накачки, а также в определении основных каналов излучательной рекомбинации.

Характеристики исследованных образцов

Гетероструктуры с селективно легированными множественными КЯ GaAs/AlGaAs были выращены на подготовленных для эпитаксии (“epi-ready”) полуизолирующих подложках арсенида галлия GaAs (001) с нелегированным буферным слоем GaAs толщиной около 200 нм при температуре подложки $T_s \approx 580^\circ\text{C}$ методом молекулярной пучко-



вой эпитаксии (МПЭ) с использованием двухкамерной установки SemiTEq (Россия). В качестве источников молекулярных пучков использовались стандартные эффузионные ячейки галлия, алюминия и клапанный источник мышьяка. В качестве легирующих примесей *n*- и *p*-типа использовались, соответственно, кремний и бериллий.

Методом МПЭ были выращены две гетероструктуры, имеющие в своем составе два (верхний и нижний) барьерных слоя $\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$ толщиной 30 нм каждый, 50 квантовых ям GaAs толщиной 7,6 нм, разделенных барьерами $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ (7,0 нм), и покровный слой GaAs толщиной 5 нм. Скорость осаждения всех слоев гетероструктуры составила примерно 10 нм/мин.

Различия двух выращенных структур состояли в различной схеме легирования КЯ арсенида галлия и барьеров $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$. В одной структуре (структура типа II) было осуществлено селективное легирование центральной области (около 2,6 нм) КЯ арсенида галлия одновременно и кремнием, и бериллием с концентрацией $1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Барьеры $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ оставались нелегированными.

В другом случае (структура типа III) центральная область КЯ (около 2,6 нм) была тоже легирована кремнием (поверхностная плотность доноров составляла $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, что соответствует объемной концентрации $1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), в то время как в центральной части барьеров $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ путем легирования бериллием были сформированы области толщиной 5 нм с такой же поверхностной плотностью акцепторов ($3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$).

Методика эксперимента

При исследованиях образцы размещали в оптическом криостате замкнутого цикла Montana Instruments Cryostation s50, обладающем низким уровнем вибраций и позволяющем охладить образцы до температуры около 5 К. Криостат был оснащен двумя последовательно установленными «теплым» и «холодным» окнами, изготовленными из плавленого кварца и используемыми для проведения оптических измерений. Для оптического возбуждения структур использовался твердотельный лазер на кристалле иттрий-литиевого фторида, легированном неодимом (Nd:YLF лазер), работающий в непрерывном режиме генерации, с длиной волны излучения 527 нм. Мощность лазерного излучения изменялась с помощью регулируемого ослабителя, представляющего собой поворотный оптический фильтр с градиентом оптической плотности. Излучение лазера накачки направлялось на образец с помощью серии зеркал и фокусировалось на поверхности образца с помощью микрообъектива $10\times$ (Mitutoyo M Plan NIR). Диаметр лазерного пятна на поверхности образцов был около 20 мкм.

Излучение фотолюминесценции ближнего ИК-диапазона, исходившее из образцов, собиралось в коллимированный пучок этим же микрообъективом. Исследование спектров ближней ИК-фотолюминесценции проводили с помощью монохроматора Andor Shamrock 500i с нарезной дифракционной решеткой, содержащей 1200 штрихов/мм. Детектирование ближнего ИК-излучения осуществляли с помощью кремниевой ПЗС-матрицы с термоэлектрическим охлаждением. Спектральное разрешение полученных спектров ФЛ характеризуется величиной около 0,06 нм (около 0,11 мэВ).

Результаты и их обсуждение

Для обеих выращенных структур при гелиевой температуре были получены спектры фотолюминесценции в спектральном диапазоне от 1505 до 1570 мэВ, который охватывает всю полосу ближней ИК-фотолюминесценции (рис. 2). Видно, что при возрастании мощности межзонной оптической накачки от 0,05 до 50 мВт спектры ФЛ испытывают существенную трансформацию.

С целью анализа природы этой трансформации каждый спектр был разложен на несколько спектральных контуров с различными профилями (Лоренца или Гаусса). Спектральные положения этих контуров подбирались эвристически и полагались не зависящими от уровня накачки. Для заданной мощности накачки результирующую спектральную кривую находили как сумму отдельных спектральных линий, амплитуды и ширины которых определяли путем подгонки результирующей кривой под экспериментальный спектр ФЛ.

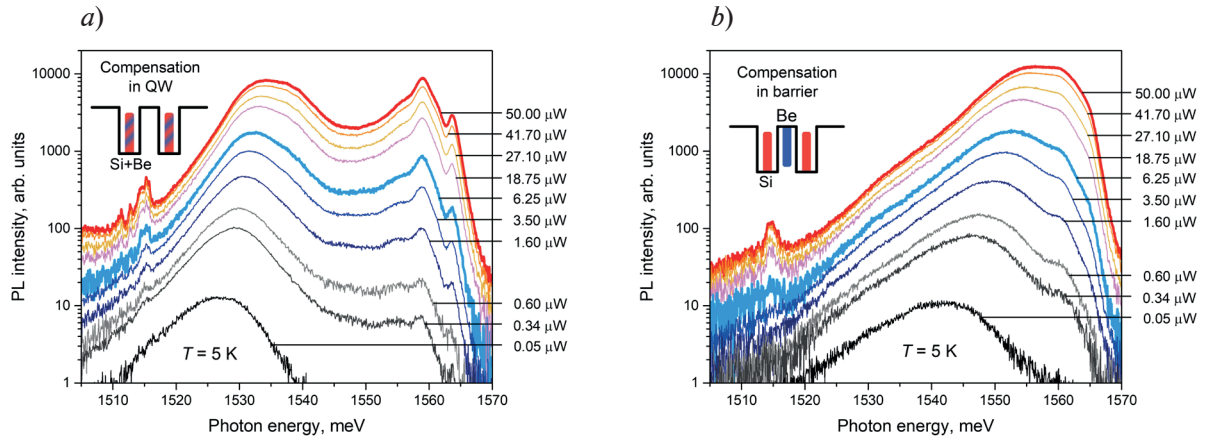


Рис. 2. Экспериментальные спектры ФЛ при межзонной накачке для структуры с КЯ n -GaAs/AlGaAs, в которой компенсация доноров акцепторами произведена непосредственно в КЯ (а), а также для случая компенсации в области барьеров, формирующих КЯ (б). Числа у кривых указывают мощность накачки

Лоренцевский профиль характерен для однородно-уширенных линий, а гауссовский – для неоднородно-уширенных. Линии рекомбинации свободных экситонов мы полагаем однородно-уширенными, поскольку их спектральное положение зависит преимущественно от ширины квантовых ям, которая была одинакова по всей структуре (благодаря использованию прецизионного метода молекулярно-пучковой эпитаксии).

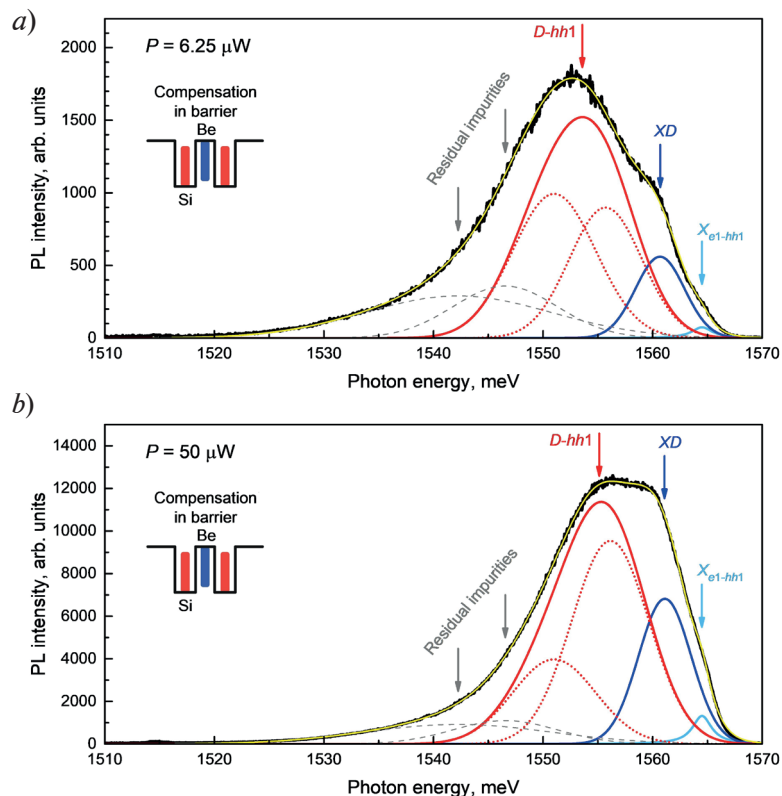


Рис. 3. Спектры ФЛ для структуры с КЯ n -GaAs/AlGaAs, в которой компенсация произведена путем акцепторного легирования барьеров, при разной мощности накачки, мкВт: 6,25 (а) и 50 (б). Жирные сплошные линии – эксперимент, светлые кривые поверх этих линий показывают сумму спектральных профилей отдельных линий ФЛ. Тонкие сплошные кривые показывают профили основных линий ФЛ (X_{e1-hh1} , XD , $D-hh1$), штриховые кривые – слабые линии рекомбинационного излучения, связанного с остаточными примесями. Спектральные позиции пиков ФЛ указаны стрелками. Линия ФЛ, обусловленная переходами $D \rightarrow hh1$, описывалась суммой двух гауссовских профилей (пунктирные кривые)



Все остальные линии в спектрах ФЛ связаны с наличием примесных состояний в квантовых ямах. Сам энергетический спектр примесных состояний существенно зависит от положения примеси относительно центра КЯ, что приводит к неоднородному уширению линий ФЛ вследствие различного положения примесей в КЯ.

Анализ механизмов ФЛ удобнее начать со структуры типа III, где компенсация проводилась путем размещения в барьере слоя, легированного акцепторами. На рис. 3 показаны результаты разложения экспериментального спектра ФЛ на пять линий при двух уровнях накачки. Самую высокочастотную линию (1563,8 мэВ) мы связываем с рекомбинацией свободных экситонов, сформированных из электронов подзоны $e1$ и дырок подзоны $hh1$. В дальнейшем будем обозначать эти экситоны через X_{e1-hh1} . Найденное в эксперименте спектральное положение линии рекомбинационного излучения X_{e1-hh1} отличается от теоретически ожидаемого на $-2,6$ мэВ, что скорее всего указывает на небольшое превышение (около 4 %) реальной ширины квантовой ямы относительно номинальной. Согласно расчетам, при ширине квантовой ямы 7,9 нм энергия межзонных оптических переходов $e1 \rightarrow hh1$ составляет 1572,5 мэВ, энергия связи экситона X_{e1-hh1} равна 8,6 мэВ [6], и рекомбинация этого экситона должна сопровождаться эмиссией фотонов с энергией 1563,9 мэВ, что с точностью до спектрального разрешения совпадает с экспериментом. Эта линия имеет лоренцевский контур.

Следующая линия (1561 мэВ), очевидно, обусловлена рекомбинацией экситона, связанного на доноре (будем обозначать эту линию через XD). В эксперименте эта линия сдвинута по отношению к линии X_{e1-hh1} на $-2,8$ мэВ, что близко к теоретически рассчитанному значению энергии связи экситона, связанного на нейтральном доноре, равному $-2,5$ мэВ для КЯ шириной 7,9 нм [7]. Эта линия имеет гауссовский профиль.

Затем следует самая интенсивная линия ФЛ, которую мы связываем с излучательными переходами $D \rightarrow hh1$, играющими позитивную роль, как отмечалось выше, при излучательных переходах ТГц-диапазона $e1 \rightarrow D$. Эта линия имеет асимметричную форму, что обусловлено конечной толщиной легированного слоя в квантовой яме (примерно 30 % от ширины ямы) и тем, что энергия связи для доноров, локализованных в центре квантовой ямы, имеет максимальную величину и убывает по мере удаления доноров от центра (см. статью [8]). Соответствующим образом изменяются и энергии переходов $D \rightarrow hh1$. Для простоты мы описывали эту асимметричную линию суммой двух гауссовских профилей (со спектральным положением пиков 1551,0 и 1556,1 мэВ). Отметим, что при малых уровнях накачки преобладает рекомбинация с самых глубоких донорных уровней, которые заселяются неравновесными электронами в первую очередь. С ростом накачки эти переходы постепенно насыщаются и все более интенсивными становятся переходы с мелких уровней. Это сопровождается высокочастотным сдвигом пика на суммарной кривой двух гауссовских профилей. При увеличении накачки от 6,25 до 50 мкВт, пик 1556,1 мэВ становится значительно интенсивнее пика 1551,0 мэВ, в результате максимум асимметричной линии $D \rightarrow hh1$ смещается от 1553,6 мэВ на 1,7 мэВ в высокочастотном направлении (см. рис. 3). Заметим, что энергия фотонов, соответствующих этому пику, меньше энергии межзонных переходов $e1 \rightarrow hh1$ (1572,5 мэВ) на 17 – 19 мэВ, что хорошо согласуется с экспериментально наблюдавшимся пиком ТГц-фотолюминесценции, обусловленным переходами электронов на основное состояние донора (в КЯ такой же ширины) [5].

Имеются еще две линии ФЛ, которые наблюдаются при энергиях фотонов менее 1550 мэВ и имеют значительно меньшую интенсивность, по сравнению с основной линией $D \rightarrow hh1$. Мы связываем эти линии с неконтролируемыми остаточными акцепторными примесями, возникающими в процессе роста структур методом МПЭ [9], и описываем их гауссовским профилем.

Спектры ФЛ для структуры типа II, в которой компенсация доноров акцепторами производилась непосредственно в квантовой яме, имеют более сложную структуру (рис. 4). Во-первых, в них присутствуют три из вышеперечисленных линий излучательной рекомбинации: линия свободного экситона (X_{e1-hh1}), линия экситона, связанного на доноре (XD), и линия, соответствующая переходам $D \rightarrow hh1$. Между двумя последними линиями в данной структуре возникает еще одна сравнительно узкая линия, которая, очевидно, соответствует рекомбинации экситона, связанного на акцепторе (XA).

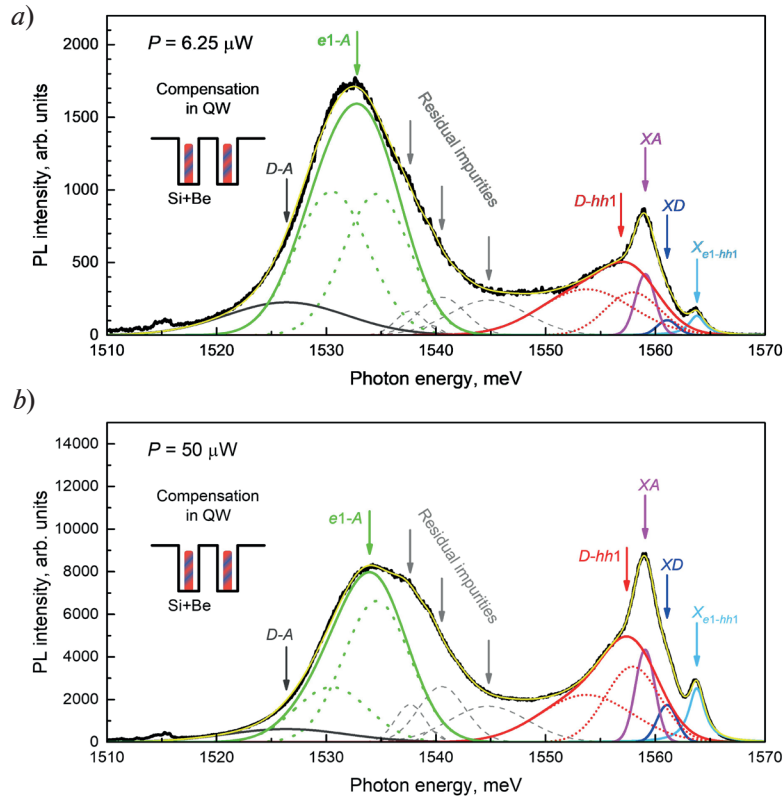


Рис. 4. Спектры ФЛ для структуры с КЯ n -GaAs/AlGaAs, в которой компенсация доноров акцепторами произведена непосредственно в КЯ, при разной мощности накачки, мВт: 6,25 (а) и 50 (б).

Жирные сплошные линии — эксперимент, светлые кривые поверх этих линий показывают сумму спектральных профилей отдельных линий ФЛ. Тонкие сплошные кривые показывают профили основных линий ФЛ, штриховые кривые — слабые линии рекомбинационного излучения, связанного с остаточными примесями. Спектральные позиции пиков ФЛ указаны стрелками. Линии ФЛ, обусловленной переходами $D \rightarrow hh1$ и $e1 \rightarrow A$, описывались суммой двух гауссовских профилей (показаны пунктирными кривыми)

В эксперименте она наблюдается при энергии фотона 1559 мэВ, т. е. сдвинута на -5 мэВ относительно линии свободного экситона X_{e1-hh1} . Этот сдвиг с точностью до 20 % совпадает с результатом, полученным ранее при исследовании акцепторных центров бериллия в квантовых ямах GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As близкой по величине ширины [10].

При энергиях фотона менее 1550 мэВ наблюдается несколько линий, которые мы связываем с различными переходами с участием акцепторов и описываем гауссовскими профилями. Среди них самой интенсивной является асимметричная линия, которую мы связываем с переходами $e1 \rightarrow A$. По аналогии с линией $D \rightarrow hh1$, эту линию мы также описывали суммой двух гауссовских профилей, с учетом того, что энергия связи акцептора бериллия в центре КЯ составляет 35 мэВ и убывает по мере удаления от центра КЯ [11]. Путем подгонки под экспериментальные спектры ФЛ были найдены спектральные положения гауссовских профилей: 1531 и 1535 мэВ. При увеличении накачки от 6,25 до 50 мВт, пик асимметричной линии $e1 \rightarrow A$ смещается от 1533 мэВ на 1,1 мэВ в высокочастотном направлении (см. рис. 4). Аналогичная трансформация линии ФЛ, обусловленной переходами $e1 \rightarrow A$, ранее наблюдалась в структурах с квантовыми ямами GaAs/AlGaAs, которые не подвергались специальному легированию [12]. В спектральной полосе между линиями $e1 \rightarrow A$ и $D \rightarrow hh1$ наблюдаются три относительно слабые линии ФЛ, которые могут быть связаны с неконтролируемыми остаточными акцепторами. Наконец, вблизи энергии 1526 мэВ наблюдается слабая широкая линия ФЛ, которая быстро насыщается с ростом накачки (см. рис. 4 и 5, а). Спектральное положение этой линии соответствует переходам $D \rightarrow A$ (расчетная энергия этих переходов при расположении доноров и акцепторов в центре ямы составляет 1525 мэВ, а на краю легированной области — 1531 мэВ).

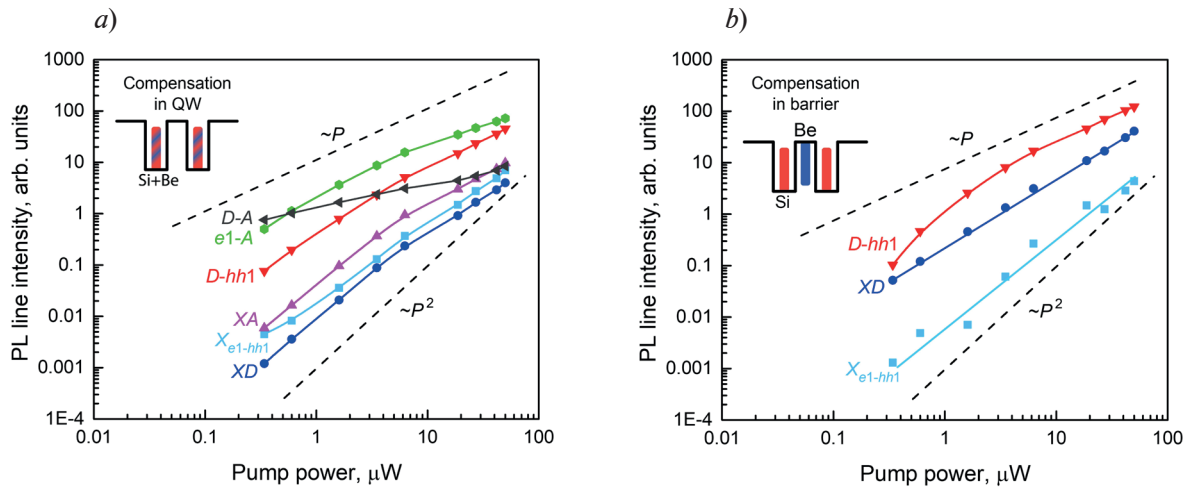


Рис. 5. Экспериментальные зависимости (символы) интенсивности основных линий ФЛ от уровня накачки для разных структур с КЯ $n\text{-GaAs/AlGaAs}$: при компенсации доноров акцепторами непосредственно в КЯ (a) и при акцепторном легировании барьеров (b). Сплошные линии проведены для наглядности

При достаточно больших уровнях накачки в спектрах ФЛ обеих структур (типов II и III) присутствуют относительно слабые узкие линии вблизи энергии фотона 1515 мэВ , которые не связаны с квантовыми ямами, а обусловлены экситонной рекомбинацией в объемных слоях GaAs (подложка и буферный слой) [12].

Зависимости интенсивностей основных линий рекомбинационного излучения от уровня оптической накачки приведены на рис. 5. По вертикальной оси графиков для каждой линии фотолюминесценции отложена площадь под ее спектральным контуром.

Проанализируем эти зависимости с точки зрения эффективности использования обеих структур для генерации ТГц-излучения на переходах $e1 \rightarrow D$. В первую очередь заметим, что в структуре типа III, где компенсация проводилась путем размещения в барьере слоя, легированного акцепторами, линия $D \rightarrow hh1$ имеет в 2,3 раза большую интенсивность (при максимальной накачке), чем суммарная интенсивность линий $D \rightarrow hh1$ и $D \rightarrow A$ в структуре типа II (где компенсация производилась в КЯ). Таким образом, в структуре типа III обеспечивается значительное увеличение скорости опустошения основного донорного уровня, по сравнению со структурой типа II, что позволяет рассчитывать на примерно двукратное увеличение интенсивности ТГц-излучения при переходах $e1 \rightarrow D$. Важно также отметить, что в структуре типа III отсутствует линия $e1 \rightarrow A$, играющая отрицательную роль в структуре типа II. И хотя в структуре типа III имеются аналогичные каналы рекомбинации, связанные с неконтролируемыми остаточными акцепторами, роль этого нежелательного механизма рекомбинации снижается в 2,2 раза.

Таким образом, проведенные исследования спектров ФЛ в ближнем ИК-диапазоне подтвердили, что для увеличения эффективности генерации ТГц-излучения на примесных переходах при межзонной оптической накачке наноструктур GaAs/AlGaAs целесообразно использовать особый профиль селективного легирования: донорами – в квантовых ямах и акцепторами в барьерах.

Заключение

В работе проведены сравнительные исследования фотолюминесценции ближнего ИК-диапазона в структурах с квантовыми ямами GaAs/AlGaAs с различными профилями селективного легирования. Проведен анализ спектров фотолюминесценции при гелиевой температуре для различных интенсивностей межзонной оптической накачки, определены основные механизмы излучательной рекомбинации. Получены зависимости интенсивности основных линий фотолюминесценции от уровня накачки. Результаты проведенных исследований позволяют утверждать, что с точки зрения эффективности

использования наноструктур GaAs/AlGaAs для генерации ТГц-излучения на примесных переходах, наиболее эффективны структуры с особым профилем легирования, когда компенсирующая акцепторная примесь располагается не в квантовой яме n -GaAs, а в формирующих ее барьерах.

Таким образом, интенсивность терагерцовой фото- и электролюминесценции, связанной с донорными состояниями, может быть существенно увеличена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фирсов Д. А., Шалыгин В. А., Паневин В. Ю. и др. Излучение и фотопроводимость в квантовых ямах GaAs/AlGaAs n -типа в терагерцовой области спектра: роль резонансных состояний // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. № 11. С. 1443–1446.
2. Воробьев Л. Е., Фирсов Д. А., Паневин В. Ю., Софронов А. Н., Балагула Р. М., Махов И. С. Излучение ближнего и дальнего инфракрасного диапазона из квантовых ям GaAs/AlGaAs при межзонном оптическом возбуждении // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2013. № 4-2 (182). С. 109–114.
3. Фирсов Д. А., Воробьев Л. Е., Паневин В. Ю., Софронов А. Н., Балагула Р. М., Махов И. С., Козлов Д. В., Васильев А. П. Терагерцовое излучение, связанное с примесными переходами электронов в квантовых ямах при оптической и электрической накачке // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49. № 1. С. 30–34.
4. Makhov I. S., Panevin V. Yu., Firsov D. A., Vorobjev L. E., Vasil'ev A. P., Maleev N. A. Terahertz photoluminescence of the donor doped GaAs/AlGaAs quantum wells controlled by the near-infrared stimulated emission // Journal of Luminescence. 2019. Vol. 210. June. Pp. 352–357.
5. Makhov I. S., Panevin V. Yu., Firsov D. A., Vorobjev L. E., Klimko G. V. Impurity-assisted terahertz photoluminescence in compensated quantum wells // Journal of Applied Physics. 2019. Vol. 126. No. 17. P. 175702.
6. Khramtsov E. S., Belov P. A., Grigoryev P. S., Ignatiev I. V., Verbin S. Yu., Efimov Yu. P., Eliseev S. A., Lovtcius V. A., Petrov V. V., Yakovlev S. L. Radiative decay rate of excitons in square quantum wells: Microscopic modeling and experiment // Journal of Applied Physics. 2016. Vol. 119. No. 18. P. 184301.
7. Haufe A. Calculation of bound excitons in GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs quantum well structures // Solid State Communications. 1988. Vol. 67. No. 9. Pp. 899–901.
8. Bastard G. Hydrogenic impurity states in a quantum well: A simple model // Physical Review B. 1981. Vol. 24. No. 8. Pp. 4714–4722.
9. Dingle R., Weisbuch C., Stormer H. L., Morkoc H., Cho A. Y. Characterization of high purity GaAs grown by molecular beam epitaxy // Applied Physics Letters. 1982. Vol. 40. No. 6. Pp. 507–510.
10. Holtz P. O., Sundaram M., Merz J. L., Gossard A. C. Observation of the acceptor-bound exciton confined in narrow GaAs/Al_xGa_{1-x}As quantum wells in photoluminescence excitation // Physical Review B. 1989. Vol. 40. No. 14. Pp. 10021–10024.
11. Masselink W. T., Chang Y.-C., Morkoc H., Reynolds D. C., Litton C. W., Bajaj K. K., Yu P. W. Shallow impurity levels in AlGaAs/GaAs semiconductor quantum wells // Solid-State Electronics. 1986. Vol. 29. No. 2. Pp. 205–214.
12. Алфёров Ж. И., Копьёв П. С., Бер Б. Я., Васильев А. М., Иванов С. В., Леденцов Н. Н., Мельцер Б. Я., Уральцев И. Н., Яковлев Д. Р. Собственная и примесная люминесценция в GaAs–AlGaAs-структурах с квантовыми ямами // Физика и техника полупроводников. 1985. Т. 19. № 4. С. 715–721.

REFERENCES

1. Firsov D. A., Shalygin V. A., Panevin V. Yu., et al., Terahertz emission and photoconductivity in n -type GaAs/AlGaAs quantum wells: The role of resonant impurity states, Semiconductors. 44 (11) (2010) 1394–1397.
2. Vorobyev L. E., Firsov D. A., Panevin V. Yu., et al., Near- and far-infrared emission from GaAs/AlGaAs quantum wells under interband optical excitation, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics, (4-2 (182)) (2013) 109–114.



3. Firsov D. A., Vorobyev L. E., Panevin V. Yu., et al., Terahertz radiation associated with the impurity electron transition in quantum wells upon optical and electrical pumping, Semiconductors. 49 (1) (2015) 28–32.
4. Makhov I. S., Panevin V. Yu., Firsov D. A., et al., Terahertz photoluminescence of the donor doped GaAs/AlGaAs quantum wells controlled by the near-infrared stimulated emission, J. Lumin. 210 (June) (2019) 352–357.
5. Makhov I. S., Panevin V. Yu., Firsov D. A., et al., Impurity-assisted terahertz photoluminescence in compensated quantum wells, J. Appl. Phys. 126 (17) (2019) 175702.
6. Khramtsov E. S., Belov P. A., Grigoryev P. S., et al., Radiative decay rate of excitons in square quantum wells: Microscopic modeling and experiment, J. Appl. Phys. 119 (18) (2016) 184301.
7. Haufe A., Calculation of bound excitons in GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs quantum well structures, Solid State Commun. 67 (9) (1988) 899–901.
8. Bastard G., Hydrogenic impurity states in a quantum well: A simple model, Phys. Rev. B. 24 (8) (1981) 4714–4722.
9. Dingle R., Weisbuch C., Stormer H. L., et al., Characterization of high purity GaAs grown by molecular beam epitaxy, Appl. Phys. Lett. 40 (6) (1982) 507–510.
10. Holtz P. O., Sundaram M., Merz J. L., Gossard A. C., Observation of the acceptor-bound exciton confined in narrow GaAs/AlGa_{1-x}As quantum wells in photoluminescence excitation, Phys. Rev. B. 40 (14) (1989) 10021–10024.
11. Masselink W. T., Chang Y.-C., Morkoç H., et al., Shallow impurity levels in AlGaAs/GaAs semiconductor quantum wells, Solid-State Electron. 29 (2) (1986) 205–214.
12. Alferov Zh. I., Kopyev P. S., Ber B. Ya., et al., Sobstvennaya i primesnaya lyuminesentsiya v GaAs–AlGaAs-strukturakh s kvantovymi yamami [Intrinsic and impurity luminescence in GaAs–AlGaAs structures with quantum wells], Physics and Technics of Semiconductors. 19 (4) (1985) 715–721 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

АДАМОВ Роман Борисович — аспирант Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

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

roma.adamow@gmail.com

ORCID: 0000-0002-7731-349X

ПЕТРУК Антон Дмитриевич — аспирант Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

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

wotgustik@yandex.ru

ORCID: 0000-0003-1824-9173

МЕЛЕНТЬЕВ Григорий Александрович — старший преподаватель Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

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

gamelen@spbstu.ru

ORCID: 0000-0002-1680-333X

СЕДОВА Ирина Владимировна — 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

irina@beam.ioffe.ru

ORCID: 0000-0002-9540-0933

СОРОКИН Сергей Валерьевич — 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
sorokin@beam.ioffe.ru
ORCID: 0000-0003-0320-2233

МАХОВ Иван Сергеевич — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики» (Санкт-Петербургский филиал), Санкт-Петербург, Россия.
190008, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Союза Печатников, 16
imahov@hse.ru
ORCID: 0000-0003-4527-1958

ФИРСОВ Дмитрий Анатольевич — доктор физико-математических наук, профессор Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
dmfir@rphf.spbstu.ru
ORCID: 0000-0003-3947-4994

ШАЛЫГИН Вадим Александрович — доктор физико-математических наук, профессор Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
vadim_shalygin@mail.ru
ORCID: 0000-0001-6728-7286

THE AUTHORS

ADAMOV Roman B.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
roma.adamow@gmail.com
ORCID: 0000-0002-7731-349X

PETRUK Anton D.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
wotgustik@yandex.ru
ORCID: 0000-0003-1824-9173

MELENTEV Grigorii A.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
gamelen@spbstu.ru
ORCID: 0000-0002-1680-333X

SEDOVA Irina V.
Ioffe Institute of RAS
26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia
irina@beam.ioffe.ru
ORCID: 0000-0002-9540-0933

SOROKIN Sergey V.

Ioffe Institute of RAS

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

sorokin@beam.ioffe.ru

ORCID: 0000-0003-0320-2233

MAKHOV Ivan S.

National Research University 'Higher School of Economics'

16 Soyuz Pechatnikov St. St. Petersburg, 190008, Russia

imahov@hse.ru

ORCID: 0000-0003-4527-1958

FIRSOV Dmitry A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

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

dmfir@rphf.spbstu.ru

ORCID: 0000-0003-3947-4994

SHALYGIN Vadim A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

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

vadim_shalygin@mail.ru

ORCID: 0000-0001-6728-7286

*Статья поступила в редакцию 27.09.2022. Одобрена после рецензирования 20.11.2022.
Принята 20.11.2022.*

Received 27.09.2022. Approved after reviewing 20.11.2022. Accepted 20.11.2022.

Математическое моделирование физических процессов

Научная статья

УДК 533.9

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15403>

РАСЧЕТ КЛЮЧЕВЫХ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ МНОГОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВНЕШНЕГО ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСА

М. В. Тимшина¹ ✉, Н. В. Калинин²

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

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

✉ mariyatimshina@yandex.ru

Аннотация. Проведено численное исследование взаимодействия лазерного излучения с плазменной средой цилиндрической формы. В качестве среды рассмотрена плазма натрия, а внешнего облучателя – CO₂-лазер. В расчетах применялось одномерное двухтемпературное одножидкостное радиационно-гидродинамическое приближение, учитывающее поглощение лазерного излучения плазмой за счет обратного тормозного эффекта и неравновесный ионный состав. Используемые характеристики лазерного импульса относятся к диапазону, хорошо освоенному экспериментально; его интенсивность составляла примерно 100 ТВт/см². Проведенные расчеты направлены на развитие исследований по созданию активных сред лазеров на переходах многозарядных ионов, работающих в экстремально ультрафиолетовом и мягком рентгеновском спектральных диапазонах.

Ключевые слова: плазма многозарядных ионов, радиационно-гидродинамическая модель, взаимодействие лазерного излучения с плазмой

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-38-90259).

Для цитирования: Тимшина М. В., Калинин Н. В. Расчет ключевых параметров плазмы многозарядных ионов при воздействии внешнего лазерного импульса // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2022. Т. 15. № 4. С. 44–54. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15403>

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.15403>

THE MULTICHARGED ION PLASMA UNDER EXTERNAL LASER PULSE: CALCULATION OF ITS KEY PARAMETERS

M. V. Timshina¹ ✉, N. V. Kalinin²

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

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

✉ mariyatimshina@yandex.ru

Abstract. The paper presents a numerical study of laser radiation interaction with cylindrical plasma medium. The model has been described in detail. Non-equilibrium sodium ions were



chosen as the active medium and a CO₂-laser as an external irradiator. The calculations used the one-dimensional two-temperature single-fluid radiative-hydrodynamic approximation taking into account the non-equilibrium ionic composition and the radiation absorption by plasma due to the inverse bremsstrahlung effect. In the calculations, the used laser pulse characteristics belonged to the range well-studied experimentally; e.g. the intensity of the incident laser radiation was about 100 TW/cm². The performed calculations were aimed at the development of research on the creation of active laser media based on the multicharged ions' transitions working in the extreme UV and soft X-ray bands.

Keywords: highly ionized plasma, radiation-hydrodynamic model, laser-plasma interaction

Funding: The reported study was funded by Russian Foundation for Basic Research according to the grant RFBR No. 20-38-90259.

For citation: Timshina M. V., Kalinin N. V., The multicharged ion plasma under external laser pulse: calculation of its key parameters, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 15 (4) (2022) 44–54. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15403>

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

Введение

Успехи в создании и применении лазеров инфракрасного, видимого и ультрафиолетового спектральных диапазонов стимулируют развитие работ по созданию лазеров экстремально ультрафиолетового и мягкого рентгеновского (ЭУФ- и МР-) излучения [1, 2]. Коротковолновое излучение в ЭУФ- и МР- спектральных диапазонах имеет ряд важных преимуществ перед более длинноволновым излучением: его можно сконцентрировать на поверхности с линейными размерами порядка длины волны лазерного излучения; это позволяет получать большую концентрацию энергии при меньших длинах волн. Такая особенность создает уникальные перспективы их применения в физике высоких энергий. Кроме того, ЭУФ- и МР- излучения обладают высокой контрастностью и малой длительностью импульса. Их яркость превосходит яркость рентгеновских трубок более, чем на порядок, и сравнима с яркостью синхротронного излучения. Это определяет перспективы применения коротковолнового лазерного излучения для развития многих современных научных направлений в области физики и химии, биологии и медицины. Отметим, в частности, физику твердого тела, физику плотной плазмы, визуализацию наноструктур различной природы, например клеточную визуализацию [3 – 6], где наиболее интересным является излучение с длинами волн, не превышающими 10 нм.

В настоящее время развиваются два принципиально разных подхода к созданию источников коротковолнового излучения. В основу одного из них положен принцип преобразования (умножения) частоты лазеров, генерирующих в других спектральных диапазонах, методами нелинейной оптики [7]. Другой подход направлен на генерацию излучения непосредственно в необходимом коротковолновом диапазоне. В рамках этого подхода успешно разрабатываются лазеры на свободных электронах [8], позволяющие на уникальных крупномасштабных установках получать импульсы рентгеновского излучения с рекордно высокими характеристиками: длины волн здесь могут достигать десятки доли нанометров, а интенсивность излучения – 10^{30} фотон/(с·мм²·мрад²). В то же время проявляется интерес к созданию эффективных и более компактных коротковолновых лазеров, в которых активная среда формируется на переходах многозарядных ионов в высокоионизованной неравновесной плазме [9, 10]. Для получения высокоионизованной плазмы, содержащей многозарядные ионы необходимой изоэлектронной последовательности, применяются сильноточные Z-разряды и мощные импульсные лазеры [11, 12]. Предпочтение на сегодняшний день отдается импульсным лазерам – наиболее мощным на сегодняшний день лабораторным источникам.

Описание модели

В данной работе приведены результаты моделирования именно указанного выше способа формирования активной среды на неравновесной плазме многозарядных ионов. В качестве активной среды выбран газообразный натрий. Такой выбор связан с наличием подходящих электронных переходов (≤ 10 нм) для водородо- и гелиевоподобных ионов:

при переходах $3 \rightarrow 2$ Na^{+10} длина волны излучения составляет 5,4 нм,
 переходах $4 \rightarrow 3$ Na^{+10} она составляет 15,4 нм,
 переходах $3 \rightarrow 2$ Na^{+9} она составляет 6,6 нм.

В качестве внешнего источника облучения рассматривали CO_2 -лазер с длиной волны 10,6 мкм. Потоки лазерного излучения на боковую поверхность ограничивали уровнем (хорошо освоенным экспериментально), не превышающим 100 ТВт/см^2 . При таких потоках основным механизмом лазерного поглощения является обратное тормозное [13]; в связи с этим в модели учитывали только этот (классический) механизм.

На сегодняшний день уже создан ряд программ, моделирующих лазерную плазму многозарядных ионов, в том числе и программные комплексы, например, RADEX/LASNEX, HEIGHTS, RZLINE, RALEF, Z* [14 – 16]. Эти программы направлены на создание лазерно-плазменных точечных ЭУФ-источников излучения для применения в микроэлектронике. При проведении данного исследования мы ни в коей мере не предполагали конкурировать с такими программами. Основной мотивацией использования собственного программного кода была возможность выполнения нересурсоемких расчетов для различных экспериментальных условий, с целью поиска оптимальных вариантов для создания лазерного источника в коротковолновом диапазоне.

Рассмотрим цилиндрически симметричную плазменную мишень, находящуюся в вакууме, на поверхность которой падает равномерно распределенный поток лазерного излучения. Физические процессы, развивающиеся в плазме мишени в результате поглощения лазерного излучения, описываются уравнениями радиационной магнитной газовой динамики (РМГД) в двухтемпературном (2T) одномерном (1D) осесимметричном приближении.

В модели учитываются следующие физические явления:

- нестационарная ионизация,
- обмен энергией за счет упругих столкновений между электронами и тяжелыми частицами,
- перенос энергии за счет электронной теплопроводности,
- объемное охлаждение плазмы собственным излучением в сплошном спектре.

Рассматриваются потоки лазерного излучения интенсивностью $QL \leq 100 \text{ ТВт/см}^2$, при которых не развиваются параметрические неустойчивости в плазме и при которых можно не учитывать роль давления излучения.

Соответствующая система одномерных нестационарных уравнений в лагранжевых массовых переменных (1) состоит из уравнений сохранения массы (2), импульса (3), энергии (4), (5); система имеет следующий вид [17]:

$$\frac{dr}{dt} = u, \quad (1)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\rho} \right) = \frac{\partial}{\partial m} (ru), \quad (2)$$

$$\frac{du}{dt} = -r \frac{\partial}{\partial m} (P + P_\omega), \quad (3)$$

$$\frac{d}{dt} (E_e + E_{ion}) = -(P + P_\omega) \frac{\partial}{\partial m} (ru) - \frac{\partial W_e}{\partial m} - \frac{\partial W_L}{\partial m} - Q_{\Delta T} - Q_{rad}, \quad (4)$$

$$\frac{dE_i}{dt} = -P_i \frac{\partial}{\partial m} (ru) + Q_{\Delta T}, \quad (5)$$



$$W_e = -r^2 \chi_0 T_e^{5/2} \rho \frac{\partial T_e}{\partial m}, \quad (6)$$

$$Q_{\Delta T} = C_0 \rho^2 \frac{T_i - T_e}{T_e^{3/2}}, \quad (7)$$

$$W_L = \frac{Q_L(t)}{2\pi} (e^{-(S-s)} - e^{-(S+s)}), \quad (8)$$

где t – время; r – эйлерова координата; m – лагранжева массовая координата (производные по времени – лагранжевы); u, ρ – скорость и плотность плазмы; P_ω – искусственная вязкость; E_e, E_i – удельная внутренняя энергия электронов и ионов соответственно; E_{ion}, P_i, P_e – удельная энергия ионизации, давление ионного и электронного компонентов соответственно ($P = P_i + P_e$); $Q_{\Delta T}$ – скорость обмена энергией между ионами и электронами при упругом взаимодействии; W_e – поток тепла, обусловленный электронной теплопроводностью; W_L – поток лазерного излучения, падающего на боковую поверхность плазменного сгустка; η – коэффициент поглощения плазмой мишени лазерного излучения; $Q_L(t)$ – функция, определяющая изменение во времени потока лазерного излучения,

падающего на мишень; s – текущее значение оптической толщины, $s = \int_0^r \eta dr$; S – полная оптическая толщина плазменного сгустка, $S = \int_0^{R_{pl}(t)} \eta dr$ ($R_{pl}(t)$ – радиус движущейся границы плазма – вакуум); Q_{rad} – удельная мощность собственного излучения плазмы.

Следует добавить, что

$$P_i = N_i T_i, \quad P_e = N_e T_e, \quad N_e = Z N_i, \quad (9)$$

где N_i, N_e, T_i, T_e – концентрации и температуры ионного и электронного компонентов соответственно; Z – средний заряд ионов.

Нестационарную ионизацию рассматривали в рамках кинетической модели с использованием аппроксимационных интерполяционных коэффициентов ионизации и рекомбинации. Уравнение, определяющее средний заряд плазмы, следует выражению

$$\frac{dZ}{dt} = (V_{ion} - V_{thr} - V_{ph})Z, \quad (10)$$

где V_{ion} – скорость столкновительной ионизации; V_{thr} – скорость тройной рекомбинации; V_{ph} – скорость фоторекомбинации [13, 18].

Нагрев плазменного сгустка лазером определяется потоком излучения, падающего на его поверхность.

В осесимметричном случае распределение потоков лазерного излучения, распространяющихся в плазме к оси сгустка W_{L+} (со знаком плюс) и в противоположном направлении W_{L-} (со знаком минус), определяется уравнением

$$\frac{\partial W_{L\pm}}{\partial m} = \pm \frac{W}{\rho r} \eta, \quad (11)$$

где η – коэффициент поглощения лазерного излучения.

На оси сгустка эти потоки удовлетворяют условиям симметрии; на его внешней поверхности они равны заданному потоку лазерного излучения, поэтому функция Q_L имеет следующий вид:

$$Q_L = \frac{1}{2\pi} \frac{W_{L+} + W_{L-}}{\rho r} \eta. \quad (12)$$

В общем случае коэффициент поглощения является функцией интенсивности лазерного излучения и параметров физического состояния плазмы. При интенсивности лазерного излучения $Q_L < 100$ ТВт/см² коэффициент поглощения определяется главным образом

параметрами состояния плазмы. В рассматриваемой модели поглощение лазерного излучения описывалось в упрощенном приближении только за счет обратного тормозного механизма. В этом приближении та часть лазерного излучения, которая достигала критической поверхности (где частота лазерного излучения ω равна ленгмюровской частоте, т. е. $\omega = \omega_L$), поглощается полностью в этой лагранжевой ячейке.

В этом случае коэффициент поглощения лазерного излучения определяется по формуле

$$\eta = 1,98 \cdot 10^{-23} G \frac{\lambda^2}{T_e^{3/2}} \frac{N^2 Z^3}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad (13)$$

где G – фактор Гаунта; λ , см, – длина волны излучения лазера; T_e , К, – температура электронов; $\beta = \omega_L / \omega$ ($\omega_L = \sqrt{4\pi N_e e^2 / m_e}$ – ленгмюровская частота); условие $\beta = 1$ определяет критическое значение концентрации электронов $N_e = N_{ecr}$.

Критическую плотность плазмы определяли по формуле

$$\rho_{cr} = 1,88 \cdot 10^{-3} \frac{A}{Z \lambda^2}, \quad (14)$$

где A , а.е.м., – атомная масса иона; λ , мкм, – длина волны лазерного излучения.

Если при распространении лазерного излучения на некоторой поверхности получена критическая концентрация электронов, то в этой точке ставили условие полного поглощения лазерного излучения, что означает отсутствие потока излучения W_{L-} в противоположном направлении.

Систему уравнений решали в областях $0 \leq r \leq R_{pl}(t)$, $0 \leq m \leq M$, $t > 0$.

Граничные условия задавали в следующем виде:

на оси плазменного сгустка, с учетом условий симметрии, – при $m = 0$, $u(0, t) = 0$,

$$\frac{\partial T_e}{\partial m} = 0;$$

на его внешней поверхности – при $r = R_{pl}(t)$, $m = M$, $P(M, t) = 0$, $\frac{\partial T_e}{\partial m} = 0$.

Апробация модели производилась по данным, приведенным в работах [19, 20], где описаны аналогичные расчеты лазерной плазмы и приведены паттерны изменения характеристик плазмы; с ними проводили сравнение.

В работе [19] моделируется плазменный шнур из углерода с начальной концентрацией $N_0 = 10^{20} \text{ см}^{-3}$, температурой $T_{e0} = T_{i0} = 50 \text{ эВ}$ и радиусом $R_0 = 20 \text{ мкм}$. Импульс неодимового лазера имеет форму трапеции с временами нарастания и спада, равными 80 пс, длительностью импульса 240 пс, вложенной энергией 34 Дж/см.

В работе [20] на цилиндрический сгусток натрия с начальной концентрацией тяжелых частиц $N_0 = 10^{20} \text{ см}^{-3}$, температурой $T_{e0} = T_{i0} = 1 \text{ эВ}$ и радиусом $R_0 = 0,1 \text{ мм}$ действуют излучением CO_2 -лазера с гауссовой формой импульса, с энерговкладом 6 Дж/(см·рад) и характерным временем 1 нс. В первом случае наблюдается максимум температуры электронов около 400 эВ в первые 100 нс, а максимальное сжатие – 1,1. Во втором случае равновесный заряд за 0,4 нс достигает своего максимально возможного значения; максимальные значения температуры электронов составляли примерно 300 эВ, ионов – около 150 эВ.

Стоит отметить, что качественно пространственные профили температуры в наших расчетах выглядят более однородными. Тем не менее, сходство результатов нашего кода с результатами, представленными на рисунках в работах [19, 20], можно считать удовлетворительным.

Результаты расчетов и их обсуждение

Описанная выше модель уже использовалась в наших расчетах (см. работу [21]). В настоящей статье мы рассмотрим результаты работы кода для следующих условий: цилиндрический сгусток газообразного натрия с начальной концентрацией тяжелых частиц $N_0 = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (это соответствует $\beta_{init} = 4,9$), с начальным радиусом 0,01 см равномерно с боковых сторон облучается CO_2 -лазером; начальная температура ионов и электронов натрия – 3 эВ, начальный средний заряд задается по модели Саха.

Использованы следующие параметры лазера:

$$\text{гауссова форма импульса, т. е. } Q(t) = Q_0 \frac{\beta_1}{\beta_0} \exp \left[-\beta_0^2 \left(\frac{2t}{\tau} - 1 \right)^2 \right];$$

$$Q_0 = 50 \text{ Дж/см}, \tau = 1 \text{ нс}, \beta_1 = 0,8, \beta_0 = 2,1$$

(параметры β_1, β_0 выбирали из условий, описанных в статье [20]).

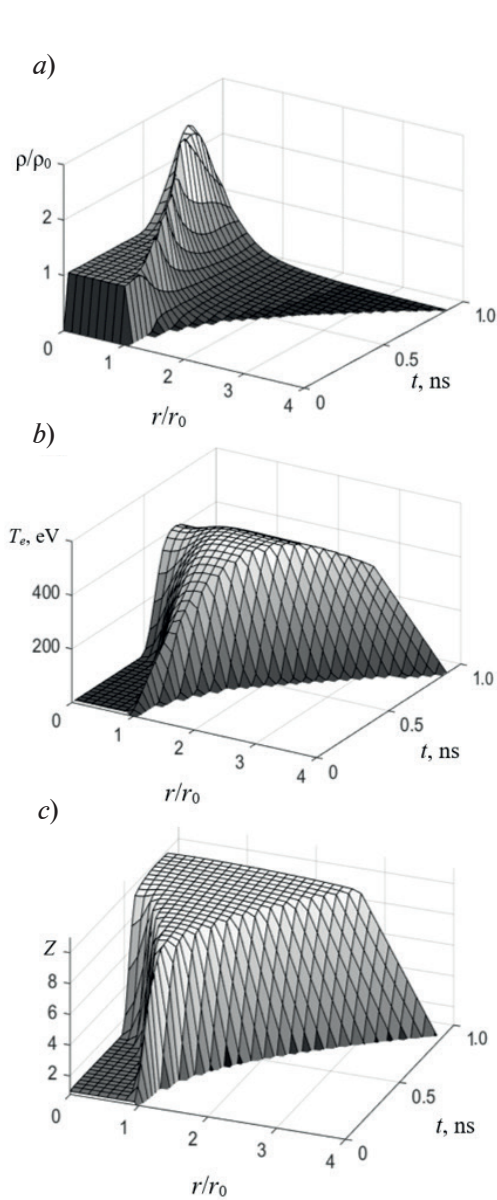


Рис. 1. Пространственно-временные распределения плотности (a), электронной температуры (b) и среднего неравновесного заряда (c) плазмы; $Q_0 = 50 \text{ Дж/см}$, $\beta_{init} = 4,9$

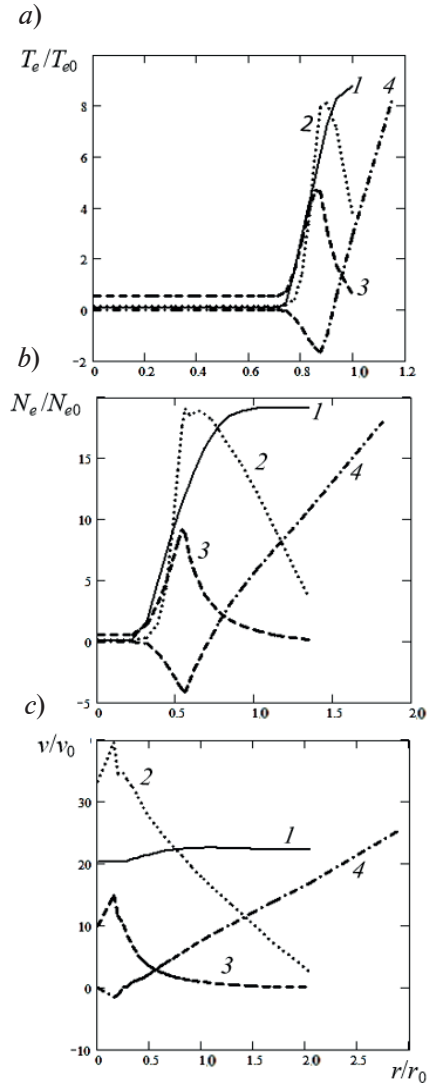


Рис. 2. Радиальные (по радиусу сгустка плазмы) распределения нормированных значений температуры электронов (1) и ионов (2), концентрации электронов (3), а также скорости (4) плазмы, облучаемой CO_2 -лазером, в моменты времени 0,20 нс (a), 0,45 нс (b) и 0,70 нс (c) от начала экспозиции;
 $Q_0 = 50 \text{ Дж/см}$, $\beta_{init} = 4,9$; $T_{e0} = 20 \text{ эВ}$, $T_{i0} = 10 \text{ эВ}$, $N_e = 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $v_0 = 20 \text{ км/с}$

Такие условия в данной работе считались базовыми. На рис. 1 представлена пространственно-временная эволюция степени сжатия плазмы (отношения ее текущей плотности к начальной), температуры электронов и среднего заряда плазмы. На рис. 2 дополнительно приведены пространственные графики температуры электронов и ионов, концентрации электронов, скорости плазмы для различных моментов времени с начала действия лазерного излучения. Видно, что значительная часть энергии лазера поглощается во внешних слоях сгустка, вследствие чего происходит их интенсивный нагрев и расширение. В процессе разлета плотность плазмы на границе с вакуумом снижается и лазерное излучение начинает проникать во все более глубокие слои сгустка, поэтому температура электронов начинает выравниваться по радиусу этого сгустка. В рассмотренных случаях наблюдается заметный отрыв электронной температуры от температуры ионов, что оправдывает использование двухтемпературного приближения. Собственное излучение плазмы мало, по сравнению с лазерным излучением, и не играет существенной роли в процессе переноса энергии.

Аналогичные случаи наблюдали с меньшим значением β_{init} , а именно при $\beta_{init} = 1,9$ и $0,8$ (во втором случае плотность меньше критической). Основные результаты расчетов приведены в таблице: температура, степень сжатия и средний заряд, максимально достижимые за время действия лазерного импульса. Особенно стоит отметить наличие локального максимума на зависимости максимально достижимого среднего заряда от начальной плотности плазмы. На рис. 3 приведены пространственно-временные графики среднего неравновесного заряда плазмы для случаев $\beta_{init} = 1,9$ и $0,8$. Видно, что при $\beta_{init} < 1$ прак-

Таблица

Расчетные значения ключевых параметров плазмы, максимально достижимых за время действия лазерного импульса

E , Дж/см	β_{init}	Z_{max}	$(T_e)_{max}$, эВ	$(\rho/\rho_0)_{max}$
50	4,9	9,85	455	2,79
	1,9	11,00	953	1,49
	0,8	9,85	811	1,01
60	4,9	10,00	530	2,59
70		11,00	606	2,47
80		11,00	676	2,38

Обозначения: E – энерговклад, β_{init} – начальная концентрация тяжелых частиц, Z_{max} – средний заряд ионов, $(T_e)_{max}$ – температура электронов, $(\rho/\rho_0)_{max}$ – степень сжатия плазмы

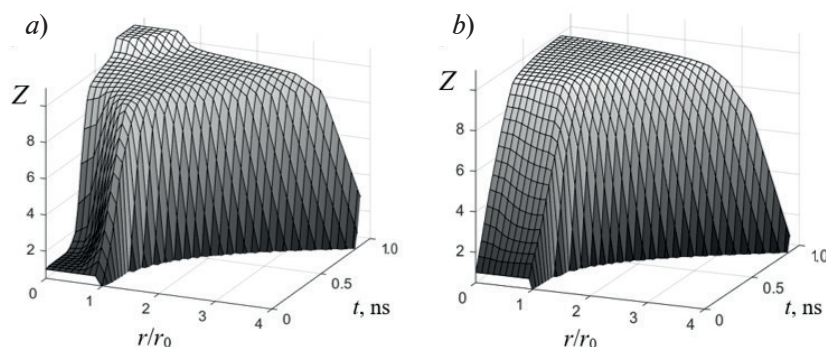


Рис. 3. Пространственно-временные распределения среднего неравновесного заряда плазмы для начальных концентраций тяжелых частиц $\beta_{init} = 1,9$ (a) и $0,8$ (b)



тически незаметно образование внешних слоев с более высокими характеристиками; эти слои продвигаются к оси сгустка (их наличие можно видеть также на рис. 1).

Кроме варьирования начальной концентрации, варьировали также энерговклад в диапазоне 50 – 80 Дж/см для базового случая $\beta_{init} = 4,9$ (см. таблицу). Установлено, что для получения практически полной ионизации сгустка при данных начальных условиях, достаточно энерговклада в 70 Дж/см. Аналогичным образом для других начальных и внешних условий с помощью расчетов можно находить минимальные энерговклады, необходимые для получения того или иного состава плазмы.

Заключение

Для задач получения эффективного усиления коротковолнового излучения на плазме многозарядных ионов необходимым условием (хотя и недостаточным) можно считать получение определенного зарядового состава плазмы. В данной работе приведены расчеты, которые показывают возможность достижения наиболее благоприятных условий для получения определенного заряда плазмы.

Использованные в расчетах электромагнитные потоки CO_2 -лазера, облучающие боковую поверхность среды, относятся к диапазону, хорошо освоенному экспериментально на сегодняшний день: интенсивность лазерной генерации W не превышает 100 ТВт/см². Динамика поведения плазмы проиллюстрирована с помощью пространственно-временных графиков основных характеристик цилиндрических плазменных сгустков. Рассмотрены случаи с разной начальной плотностью и показано, что существует локальный максимум на зависимости максимально достижимого среднего заряда от начальной плотности плазмы. Особое внимание в расчетах уделено среднему заряду плазмы. Рассмотрены случаи, когда средний заряд достигает $(9 - 11) \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, что дает потенциальную возможность формирования плазмы, состоящей из водородо- и гелиевоподобных ионов среды, и источника на их электронных переходах с длинами волн $\lambda \leq 10$ нм.

В дальнейшем планируется применять использованный в работе код для анализа идей временного профилирования лазерного импульса и начального неоднородного распределения плотности плазмы в мишени, чтобы решать проблемы получения плазмы с необходимым неравновесным ионным составом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Элтон Р. Рентгеновские лазеры: Пер. с англ. М.: Мир, 1994. 335 с.
2. Бойко В. А., Бункин В. Ф., Держиев В. И., Яковленко С. И. Возможности усиления ультрафиолетового и мягкого рентгеновского излучения на переходах многозарядных ионов в рекомбинирующей плазме // Известия АН СССР. Серия физическая. 1983. Т. 47. № 10. С. 1880–1897.
3. Nilsen J. X-ray lasers: The evolution from Star Wars to the table-top // Proceedings of SPIE. 2021. Vol. 11886. International Conference on X-Ray Lasers. 2020. P. 1188604 (8 July 2021).
4. Suckewer S., Jaegle P. X-ray laser: past, present, and future // Laser Physics Letters. 2009. Vol. 6. No. 6. Pp. 411–436.
5. Kördel M., Dehlinger A., Seim C., Vogt U., Fogelqvist E., Sellberg J. A., Stiel H., Hertz H. M. Laboratory water-window X-ray microscopy // Optica. 2020. Vol. 7. No. 6. Pp. 658–674.
6. Do M., Isaacson S. A., McDermott G., Le Gros M. A., Larabell C. A. Imaging and characterizing cells using tomography // Archives of Biochemistry and Biophysics. 2015. Vol. 581. 1 September. Pp. 111–121.
7. Harth A., Guo Ch., Cheng Y.-Ch., et al. Compact 200 kHz HHG source driven by a few-cycle OPCPA // Journal of Optics. 2018. Vol. 20. No. 1. P. 014007.
8. Dunne M. X-ray free-electron lasers light up materials science // Nature Reviews Materials. 2018. Vol. 3. 16 August. Pp. 290–292.
9. Namba S., John C., Morishita T., Kubo N., Kishimoto M., Hasegawa N., Nishikino M. Observation of gain coefficients of 15.47 nm Li-like Al soft X-ray laser in a recombining plasma pumped by a compact YAG laser // High Energy Density Physics. 2020. Vol. 36. August. P. 100790.
10. Wachulak P., Torrisi A., Nawaz M. F., et al. A compact “Water Window” microscope with 60 nm spatial resolution for applications in biology and nanotechnology // Microscopy and Microanalysis. 2015. Vol. 21. No. 5. Pp. 1214–1223.

11. Rocca J. J. Table-top soft X-ray lasers // Review of Scientific Instruments. 1999. Vol. 70. No. 10. Pp. 3799–3827.
12. Barnwal S., Nigam S., Aneesh K., Prasad Y. B. S. R., Sharma M. L., Tripathi P. K., Joshi A. S., Naik P. A., Vora H. S., Gupta P. D. Exploring X-ray lasing in nitrogen pinch plasma at very high and fast discharge current excitation // Applied Physics B. 2017. Vol. 123. No. 6. P. 178.
13. Кузенов В. В., Лебо А. И., Лебо И. Г., Рыжков С. В. Физико-математические модели и методы расчета воздействия мощных лазерных и плазменных импульсов на конденсированные и лазерные среды. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2017. 326 с.
14. Basko M. M., Tsygvintsev I. P. A hybrid model of laser energy deposition for multi-dimensional simulations of plasmas and metals // Computer Physics Communications. 2017. Vol. 214. May. Pp. 59–70.
15. Sizyuk V., Hassanein A., Morozov V., Tolkach V., Sizyuk T., Rice B. Numerical simulation of laser-produced plasma devices for EUV lithography using the heights integrated model // Numerical Heat Transfer. Part A. 2006. Vol. 49. No. 3. Pp. 215–236.
16. Ким Д. А., Вичев И. Ю. Моделирование деформации жидкой оловянной капли в результате воздействия лазерного импульса. Препринты ИПМ им. М. В. Келдыша. № 122. М.: Изд. Института прикладной математики им. М. В. Келдыша РАН, 2017. 19 с.
17. Sedov M. V., Platonov K. Yu., Andreev A. A. Simulation of the generation of K_α -radiation upon the interaction of intense laser radiation with a solid target // Bulletin of St. Petersburg State University. Physics and Chemistry. 2017. Vol. 4. No. 62. Pp. 23–33.
18. Афанасьев Ю. В., Гамалий Е. Г., Розанов В. Б. Основные уравнения динамики и кинетики лазерной плазмы // Труды ФИАН. Т. 134. Теория нагрева и сжатия низкоэнтропийных термоядерных мишеней (Сборник статей). М.: Наука, 1982. С. 10–31.
19. Бахвалов Н. С., Боровский А. В., Коробкин В. В., Чижонков Е. В., Эглит М. Э. Нагрев и неравновесная тепловая ионизация плазмы коротким лазерным импульсом. Препринт ИОФ АН СССР. № 166. М.: Изд. Института общей физики Академии наук СССР, 1986. 21 с.
20. Бабарсков Е. В., Держиев В. И., Евстигнеев В. В., Яковленко С. И. Анализ формирования активной среды плазменного лазера на $\lambda = 15,5$ нм с помощью CO_2 -лазера // Квантовая электроника. 1981. Т. 8. № 10. С. 2136–2144.
21. Калинин Н. В., Тимшина М. В. Динамика и неравновесный состав плазмы многозарядных ионов, создаваемой при взаимодействии мощного лазерного излучения с цилиндрической плазменной мишенью // Письма в Журнал технической физики. 2022. Т. 48. № 6. С. 11–15.

REFERENCES

1. Elton R. C., X-ray lasers, Academic Press inc., New York, 1990.
2. Boyko V. A., Bunkin V. F., Derzhiyev V. I., Yakovlenko S. I., Vozможности usileniya ultrafioletovogo i myagkogo rentgenovskogo izlucheniya na perekhodakh mnogozaryadnykh ionov v rekombiniruyushchey plazme [Amplification potentials for ultraviolet and soft X-ray radiation based on multicharged-ion's transitions in the recombining plasma], Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Physical Series. 47 (10) (1983) 1880–1897 (in Russian).
3. Nilsen J., X-ray lasers: The evolution from Star Wars to the table-top, Proc. SPIE. 2021. Vol. 11886. Intern. Conf. on X-Ray Lasers. 2020. P. 1188604 (8 July 2021).
4. Suckewer S., Jaegle P., X-ray laser: past, present, and future, Laser Phys. Lett. 6 (6) (2009) 411–436.
5. Kördel M., Dehlinger A., Seim C., et al., Laboratory water-window X-ray microscopy, Optica. 7 (6) (2020) 658–674.
6. Do M., Isaacson S. A., McDermott G., et al., Imaging and characterizing cells using tomography, Arch. Biochem. Biophys. 581 (1 September) (2015) 111–121.
7. Harth A., Guo Ch., Cheng Y.-Ch., et al., Compact 200 kHz HHG source driven by a few-cycle OPCPA, J. Opt. 20 (1) (2018) 014007.
8. Dunne M., X-ray free-electron lasers light up materials science, Nat. Rev. Mat. 3 (16 August) (2018) 290–292.
9. Namba S., John C., Morishita T., et al., Observation of gain coefficients of 15.47 nm Li-like Al soft X-ray laser in a recombining plasma pumped by a compact YAG laser, High Energy Density Phys. 36 (August) (2020) 100790.



10. Wachulak P., Torrisi A., Nawaz M. F., et al., A compact “Water Window” microscope with 60 nm spatial resolution for applications in biology and nanotechnology, *Microsc. Microanal.* 21 (5) (2015) 1214–1223.
11. Rocca J. J., Table-top soft X-ray lasers, *Rev. Sci. Instr.* 70 (10) 3799–3827.
12. Barnwal S., Nigam S., Aneesh K., et al., Exploring X-ray lasing in nitrogen pinch plasma at very high and fast discharge current excitation, *Appl. Phys. B.* 123 (6) (2017) 178.
13. Kuzenov V. V., Lebo A. I., Lebo I. G., Ryzhkov S. V., Physical and mathematical models and methods of calculation for interaction of intensive laser and plasma pulses with condensed and gas environments, 2nd Ed., Published by MGTU named after N. E. Bauman, Moscow, 2017 (in Russian).
14. Basko M. M., Tsygvintsev I. P., A hybrid model of laser energy deposition for multi-dimensional simulations of plasmas and metals, *Comput. Phys. Commun.* 214 (May) (2017) 59–70.
15. Sizyuk V., Hassanein A., Morozov V., et al., Numerical simulation of laser-produced plasma devices for EUV lithography using the heights integrated model, *Numer. Heat Transf. A.* 49 (3) (2006) 215–236.
16. Kim D. A., Vichev I. Y., Modeling of liquid tin target by laser pulse, *Keldysh Institute Preprints*, Moscow. (122) (2017) 1–19 (in Russian).
17. Sedov M. V., Platonov K. Yu., Andreev A. A., Simulation of the generation of K_α -radiation upon the interaction of intense laser radiation with a solid target, *Bull. St. Petersburg State Univ. Phys. & Chem.* 4 (62) (2017) 23–33.
18. Afanasiev Yu. V., Gamaliy E. G., Rozanov V. B., Osnovnyye uravneniya dinamiki i kinetiki lazernoy plazmy [Basic equations of dynamics and kinetics of a laser plasma], *Trudy FIAN. Teoriya nagreva i szhatiya nizkoentropiynykh termoyadernykh misheney* [LPI Transactions: The theory of heating and compression of low-entropic thermonuclear targets]. 134 (1982) 10–31 (in Russian).
19. Bakhvalov N. S., Borovskii A. V., Korobkin V. V., et al., Heating and non-equilibrium thermal ionization of a plasma by means of a short laser pulse, *Preprint of General Physics Institute of the Academy of Sciences of the USSR*, Moscow (166) (1986) 1–22 (in Russian).
20. Babarskov E. V., Derzhiev V. I., Evstigneev V. V., Yakovlenko S. I., Analysis of the formation of the active medium at $\lambda = 15.5$ nm plasma laser pumped by a CO_2 laser, *Soviet Journal of Quantum Electronics.* 11 (10) (1981) 1306–1310.
21. Kalinin N. V., Timshina M. V., Dinamika i neravnovesnyy sostav plazmy mnogozaryadnykh ionov, sozdavayemoy pri vzaimodeystvii moshchnogo lazernogo izlucheniya s tsilindricheskoy plazmennoy mishenyu [Dynamics and nonequilibrium composition of multicharged ion plasma produced in interaction between high-power laser radiation and a cylindrical plasma’s target], *Techn. Phys. Lett.* 48 (6) (2022) in print.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ТИМШИНА Мария Викторовна — младший научный сотрудник лаборатории квантоворазмерных гетероструктур Физико-технического института имени А. Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия.

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
mariyatimshina@yandex.ru
ORCID: 0000-0002-3868-3797

КАЛИНИН Николай Валентинович — доктор физико-математических наук, профессор кафедры высшей математики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
nvkalinin@rambler.ru
ORCID: 0000-0002-1767-4592

THE AUTHORS

TIMSHINA Mariia V.

Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences

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

mariyatimshina@yandex.ru

ORCID: 0000-0002-3868-3797

KALININ Nikolai V.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

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

nvkalinin@rambler.ru

ORCID: 0000-0002-1767-4592

*Статья поступила в редакцию 14.06.2022. Одобрена после рецензирования 18.08.2022.
Принята 18.08.2022.*

Received 14.06.2022. Approved after reviewing 18.08.2022. Accepted 18.08.2022.

Научная статья

УДК 53.093, 53.096, 57.031, 57.033, 57.038

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15404>

ФУРЬЕ-СПЕКТР ИНТЕГРАЛЬНОГО ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА СУПЕРКОМПЬЮТЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ РЯДА АМИНОКИСЛОТ

М. А. Баранов ✉, Э. К. Непомнящая, О. Ю. Цыбин

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

Санкт-Петербург, Россия

✉ baranovma1993@gmail.com

Аннотация. Реализован метод анализа молекулярных колебаний, основанный на вычислении Фурье-спектра частот суперкомпьютерных амплитудно-временных реализаций интегрального дипольного момента при суперкомпьютерном моделировании аминокислот глицина, дифенил-L-аланина и триптофана. Спектры верифицированы путем сопоставления с известными литературными данными квантовохимических вычислений, компьютерного моделирования и экспериментальной спектроскопии. Показано, что предложенные комплекс и методика позволяют эффективно вычислять достоверные спектры локальных колебаний атомной подсистемы молекулы. Полученные результаты полезны при разработке прототипов гибридных полупроводниковых микроэлектронных приборов с встроенными биомолекулярными компонентами.

Ключевые слова: аминокислота, гибридная биомолекулярная электроника, компьютерное моделирование, молекулярные колебания

Финансирование: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках программы «Суперкомпьютерное моделирование и технология биомолекулярных пленочных структур» (грант № 21-72-20029).

Для цитирования: Баранов М. А., Непомнящая Э. К., Цыбин О. Ю. Фурье-спектр интегрального дипольного момента суперкомпьютерных моделей ряда аминокислот // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2022. Т. 15. № 4. С. 55–68. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15404>

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.15404>

FOURIER SPECTRUM OF THE INTEGRAL DIPOLE MOMENT OF A NUMBER OF AMINO ACIDS SUPERCOMPUTER MODELS

M. A. Baranov ✉, E. K. Nepomnyashchaya, O. Yu Tsybin

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

✉ baranovma1993@gmail.com

Abstract. In order to analyze molecular vibrations, a method based on the calculation of the Fourier frequency spectrum of supercomputer amplitude-time realizations of the integral dipole moment in supercomputer simulation of glycine, Diphenyl-L-alanine, and tryptophan has been implemented. Under conditions of a zero external electromagnetic field, the frequency spectra of natural local vibrations of the atomic subsystem of the molecule were established to be the results of spectral analysis of these realizations. The spectra were verified by comparison with the known literature data on quantum chemical computing, computer simulation and experimental spectroscopy. It was shown that the proposed complex and technique made it possible to efficiently calculate reliable spectra of local amino acid vibrations. The results obtained may be useful for the development of prototypes of hybrid semiconductor microelectronic devices with built-in biomolecular components.

Keywords: amino acid, hybrid biomolecular electronics, computer modeling, molecular oscillation

Funding: The reported study was funded by Russian Science Foundation (grant No. 21-72-20029 “Supercomputer Simulation & Technology of Biomolecular Film Structures”)

For citation: Baranov M. A., Nepomnyashchaya E. K., Tsybin O. Yu., Fourier spectrum of the integral dipole moment of a number of amino acids supercomputer models, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 15 (4) (2022) 55–68. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15404>

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

Введение

Гибридные полупроводниковые микроэлектронные устройства (ГЭУ) с встроенными молекулярными компонентами, созданные в последние годы, представляют собой новые транзисторы, фото- и светодиоды, биосенсоры, кремнийорганические гибриды и другие приборы [1 – 6]. Известны многочисленные исследования, в которых встроенные биомолекулярные компоненты (БМК) представлены ДНК, белками, пептидами и другими молекулами [5 – 8]. Установлено, что такие БМК дают уникальные функциональные возможности для микроэлектроники (в том числе в таких отраслях, как энергетика, электротехника, связь), которые не обеспечиваются какими-либо другими способами. Первостепенное значение для использования БМК в качестве электронных компонентов имеет сохранение биологической функции белков и характеристик переноса носителей заряда, получение БМК с достаточно большой площадью на поверхности интерфейса, иммобилизация и структурные свойства как одиночных молекул, так и их кластеров, кристаллов, пленочных и объемных образований (см., например, обзор [9]). Однако, несмотря на значительные усилия исследователей, в этой, несомненно перспективной, области большая часть актуальных задач далека не только от решения, но даже от их обоснованной постановки. Осталось много принципиальных вопросов, не решенных в гибридной электронике и тем самым сдерживающих ее развитие. С позиций электродинамики и электроники биомолекулы предстают в основном не как носители и исполнители биологических функций, а как физические осцилляторы с особыми свойствами локализации динамических состояний в пространственной структуре и в амплитудно-частотном континууме.

Имеются два конструктивных подхода к реализации таких осцилляторов: один из них развит на основе белков, другой предполагает использование аминокислот (АК); при этом для обоих характерны проблемы и возможности, существенно разные для ГЭУ. Если принимать во внимание большее количество атомов, повышение разнообразия и значения вторичной и более высоких структур, а также возможное наличие иных (кроме аминокислотных остатков) включений, по сравнению с простыми физическими осцилляторами, то белковые БМК оказываются гораздо сложнее. Они имеют множество конформационных и структурных различий, а воспроизводятся с большой точностью только статистически. Аминокислоты биомолекулярных компонентов выглядят в целом не только более простыми, но и более универсальными, причем характеризуются высокой повторяемостью структур.

Двадцать две природные аминокислоты, из которых строятся все белки в живых клетках, охарактеризованы детальным физическим описанием, экологически безопасны, обеспечивают возможность их получения в чистом виде, в условиях относительно простого производства и с невысокой стоимостью. В первичных цепях структуры биомолекул, пептидные группы в виде аминокислотных остатков служат основными «строительными блоками», однако собственно этим блокам в исследованиях ГЭУ уделено пока значительно меньшее внимание, чем построенным из них белковым молекулам. В перспективных разработках элементной базы электроники интегральный электронный дипольный момент (ЭДМ) АК может служить параметром, информативным и удобным для выявления конформационной динамики в адсорбированных состояниях и в растворах, для



электрических потенциалов и температурных зависимостей, энергии взаимодействия с поверхностью твердого тела и т. п. Например, с помощью компьютерного моделирования олигопептидов аланина (Ala 2-Ala 20), различных по размеру, в водной среде и вакууме, было получено большое количество данных о наиболее вероятных конформационных состояниях молекулы и значениях ЭДМ при определенных (варьируемых) внешних условиях [10]. Закономерности изменения ЭДМ, выявленные в работе [10] одним из авторов данной статьи, образовали физически обоснованный, внутренне непротиворечивый комплекс, сопоставимый с литературными данными.

Наиболее точными методами получения значений частот колебаний изолированных свободных белковых молекул считаются квантовомеханические, например метод теории функционала плотности (ТФП), реализованный в современных комплексах программ GAUSSIAN, имеющие, однако, высокий уровень сложности. Кроме того, при таком моделировании колебательных спектров обычно требуется использовать эмпирические поправочные числовые факторы для корректировки вычисленных частот нормальных колебаний и интенсивностей колебательных переходов.

Для разработок же гибридных полупроводниковых микроэлектронных устройств необходимы более эффективные методы моделирования неравновесной динамики связанных молекул, находящихся в адсорбированном состоянии или в растворах в неравновесных состояниях. Получение амплитудно-временных реализаций ЭДМ в работе [10] с помощью суперкомпьютера имело большую временную продолжительность, которую, однако, можно считать допустимой для регистрации достаточно точного частотного спектра с использованием Фурье-анализа. Действительно, высокое разрешение линий в Фурье-спектре достигается в том случае, когда на протяжении записи амплитудно-временной реализации укладывается достаточно большое (порядка $10^5 - 10^6$ и выше) количество периодов колебаний.

С учетом представленной информации, в данной работе проведена апробация предложенного метода получения достаточно длительных амплитудно-временных реализаций интегрального ЭДМ и последующего их Фурье-анализа.

Метод моделирования молекулярной динамики

В данном исследовании моделирование молекулярной динамики было направлено на вычисление амплитудно-временных реализаций интегрального ЭДМ и исходило из решения уравнений Ньютона для каждого атома молекулярной системы:

$$m_a \ddot{\mathbf{r}}_a = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_a} U_{total}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad a = 1, 2, \dots, N, \quad (1)$$

где m_a — масса атома, $\ddot{\mathbf{r}}_a$ — ускорение, U_{total} — интеграл по всем компонентам потенциальной энергии системы, зависящий от взаимного расположения всех атомов и вычисленный в точке нахождения данного атома.

Получаемые траектории движения атомов в силовом поле эмпирического атом-атомного потенциала создавали детальную микроскопическую картину внутренней тепловой подвижности макромолекулы. Уравнения движения (1) в программе вычислений по временным шагам представляли в конечно-разностном виде. Задавая координаты и скорости всех частиц в начальный момент времени, вычисляли на каждом временном шаге новые значения действующих сил, координат и скоростей частиц. Температуру определяли как среднюю кинетическую энергию, приходящуюся на одну степень свободы системы:

$$T(t) = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^n m_i \mathbf{v}_i^2, \quad \mathbf{v}_i = \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}, \quad (2)$$

где N — полное число степеней свободы молекулы, $N = 3n - 6$ (n — полное число атомов); k_B — постоянная Больцмана.

В изолированной системе сохраняются полный импульс и момент импульса; сохраняется и полная энергия адиабатически изолированной системы, а температуру получают усреднением ее мгновенных значений $T(t)$ (см. уравнение (2)) по заданному интервалу времени.

Потенциальную энергию молекулы задавали в следующем виде:

$$U_{total} = \sum_{bonds} k_b (b - b_0)^2 + \sum_{angle} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{dihedrals} k_\phi [1 + \cos(n\phi - \delta)] + \\ + \sum_{impropers} k_\omega (\omega - \omega_0)^2 + \sum_{LJ} (-E_{min}) \cdot \left[\left(\frac{R_{min_{ij}}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{min_{ij}}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \epsilon_{14} \frac{q_i q_j}{\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (3)$$

где b , b_0 – коэффициенты растяжения молекулярных связей; θ , θ_0 – углы относительно плоскости; ϕ , δ – углы скручивания; ω , ω_0 – неправильные двугранные углы; R_{min} – расстояние между i -ым и j -ым атомами, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю; параметр E_{min} – минимум потенциальной энергии взаимодействия Леннарда – Джонса, $E_{min} = U_{LJ}(R_{min})$ (U_{LJ} – потенциал Леннарда – Джонса); ϵ_{14} – параметр, который представляет собой безразмерный масштабный коэффициент, $\epsilon_{14} = 1$, за исключением модифицированного взаимодействия 1 – 4, когда пара атомов разделена последовательностью из трех ковалентных связей (так что атомы также могут участвовать во взаимодействии под углом кручения); r_{ij} – расстояния между i -ым и j -ым атомами; q – заряд атома; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная; k_b , k_θ , k_ϕ , k_ω – коэффициенты взаимодействия.

Представленные в формуле (3) атомные взаимодействия включают растяжение связей и их изгибание под двугранным углом (proper and improper dihedrals).

Вероятность реализации ω_τ данного микроскопического состояния с энергией E_τ зависела только от значения энергии, и задавалась распределением Гиббса:

$$\omega_\tau = \frac{1}{Z} e^{-E_\tau / k_B T}, \quad (4)$$

где τ – порядковый номер реализации.

Постоянную нормировки Z выбирали при условии, в котором сумма вероятностей равна 1; она приобретала вид

$$Z = \sum_{\tau} e^{-E_\tau / k_B T}.$$

Мгновенные значения ЭДМ на каждом временном шаге рассчитывали путем суммирования парциальных моментов:

$$\mu = \sum_{n=1}^N q_n \mathbf{r}_n. \quad (5)$$

Отметим, что в уравнении (1) производится суммирование по всем зарядам в молекуле, с учетом их индивидуальных радиусов-векторов. Последовательность значений $\mu(t)$ в выражении (5) составляла амплитудно-временную реализацию мгновенных значений интегрального ЭДМ молекулы.

Выполнение программы вычислений для систем с большим числом атомов оказалось сложной и ресурсоемкой задачей. Поэтому для ее решения был разработан специальный программно-вычислительный комплекс (ПВК) для суперкомпьютерных расчетов, в состав которого вошли пакеты прикладных программ Avogadro, Visual Molecular Dynamics и NAMD, а также дополнительные оригинальные программы, написанные на языке Python.

Суперкомпьютерный программно-вычислительный комплекс

Для выполнения ПВК был использован кластер «РСК-Торнадо» суперкомпьютерного центра «Политехнический» Санкт-Петербургского Политехнического университета Петра Великого. Этот кластер с пиковой производительностью 1015 терафлопс содержит 668 двухпроцессорных узлов (Intel Xeon E5 2697 v3), из них 56 узлов имеют два ускорителя вычислений NVIDIA K40 [11].

На рис. 1 представлена блок-схема разработанного и адаптированного к суперкомпьютерному кластеру «РСК-Торнадо» алгоритма ПВК в плане подготовки и выполнения моделирования молекулярной динамики, а также спектральной обработки данных и представления результатов.

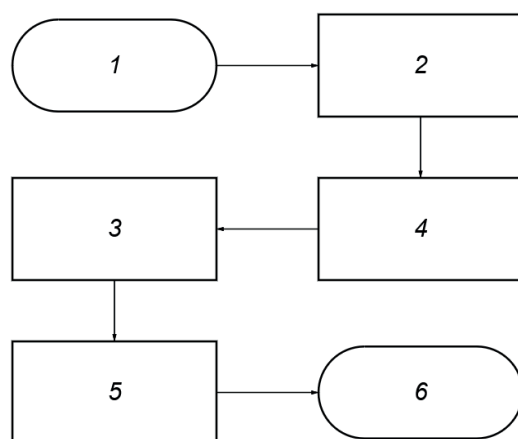


Рис. 1. Блок-схема алгоритма подготовки и выполнения моделирования молекулярной динамики, а также анализа полученных расчетных данных:

- 1 – определение параметров эксперимента, 2 – задание функций параметров силового поля, 3 – определение координат атомов молекул аминокислот, 4 – учет параметров окружения молекул аминокислот, 5 – проведение частотного анализа дипольных моментов молекул аминокислот, 6 – представление результатов

В рамках разработанного алгоритма для запуска этапа вычислений требовалось задать исходные параметры силового поля, определить координаты атомов в конкретной молекулярной модели, задать уравнения для учета параметров окружения молекул и представления параметров физико-математической модели колебательной системы.

Для задания моделей молекулярных систем были использованы лицензированные программы Avogadro и Visual Molecular Dynamics (VMD). Программа Avogadro позволяет создавать файлы, содержащие координаты атомов различных биологических молекул, в том числе аминокислот, а также выполнять предварительную оптимизацию геометрии молекулярной структуры. С помощью Avogadro были созданы первичные файлы с координатами атомов молекул глицина (GLY), дифенил-L-аланина (FF) и триптофана (TRP). Программа VMD позволяла создавать структурные файлы на основе топологии молекулярных связей, добавлять молекулы воды и ионы солей, визуализировать молекулярные системы, выполнять вычисления энергии и дипольных моментов конформационно-подвижных молекул.

На рис. 2 схематично показаны использованные в расчетах пространственно-структурные формулы молекул глицина, дифенил-L-аланина и триптофана.

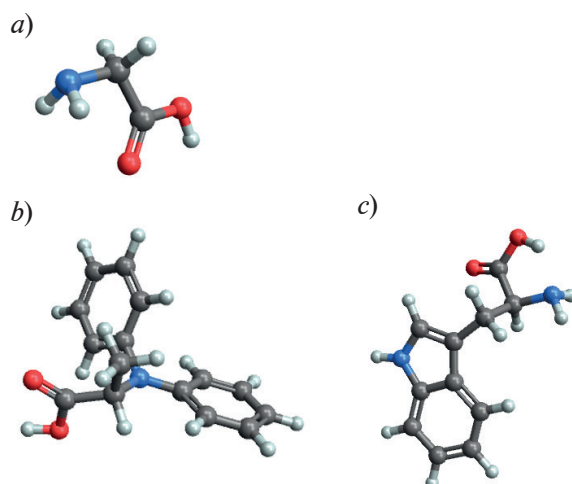


Рис. 2. Структурные формулы молекул глицина (a), дифенил-L-аланина (b) и триптофана (c). Атомы водорода, углерода, кислорода и азота обозначены серым, черным, красным и голубым цветами, соответственно

Выбор глицина для исследования обусловлен тем, что он является простейшей органической алифатической аминокислотой; это позволяет его использование в качестве модельного объекта для изучения и идентификации самых распространенных типов колебаний в АК. Дифенил-L-аланин и триптофан относятся к классу ароматических альфа-аминокислот. Дифенил-L-аланин по химическому строению можно представить как аминокислоту аланин, в которой два атома водорода замещены фенильной группой. Триптофан содержит ароматическое ядро индола, за счет чего является гидрофобным. Структуру триптофана можно представить в виде двух радикальных остатков: индола (ароматическое гетероциклическое соединение, образованное двумя сочлененными кольцами: бензольным и пиррольным) и аланина, соединенных через углеродную связь C—C. В основе обеих молекул находится аланин, что позволяет сравнивать частоты колебаний и при этом относить различия в колебательных спектрах к ароматической группе.

Модель молекулы каждой АК из экспериментального набора помещали в виртуальную ячейку в виде водного куба. Размер такого куба варьировался от 20 до 30 Å, в зависимости от размеров и положения биомолекул, а ячейки составляли периодическую последовательность. 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 во многих приложениях молекулярной динамики. Такая модель воды была реализована в силовом поле программы CHARMM, в которой параметры Леннарда — Джонса присваиваются атомам водорода в дополнение к параметрам кислорода в молекуле воды.

Для создания моделей, близких к реальным системам, в периодические водные ячейки, содержащие молекулы АК, были добавлены ионы соли NaCl с концентрацией 0,15 моль/л. При этом максимальное количество ионов на одну молекулу в водном кубе составляло около 30. Подобные методы обоснованы в экспериментах, описанных в работах [12 – 15].

Молекулярное моделирование проводили при условии наложения силового поля CHARMM27 с использованием пакета NAMD v.2.14 (Nanoscale Molecular Dynamics) в последовательности четырех этапов:

- минимизация энергии,
- нагрев системы,
- установление равновесных величин кинетической и интегральной потенциальной энергии,
- моделирование молекулярной динамики.

В пакете NAMD использовали модель параллельного программирования Charm++, обладающую высокой эффективностью распараллеливания для использования суперкомпьютерных вычислений. Ставили периодические граничные условия, задавали значения радиуса отсечки (для несвязанных взаимодействий с функцией переключения), начиная с 9 Å и до 12 Å (подробные параметры моделирования представлены в табл. 1). Для моделирования момента установления равновесия в системе ставили условия минимизации энергии, медленного нагрева системы (0,01 K за 1 фс) и стабилизации конформационного состояния молекул. В результате минимизации энергии получали стабильные состояния молекул, необходимые для дальнейшего вычисления интегрального ЭДМ молекул аминокислот, находящихся в вакууме или в растворе.

В рамках данной работы вычисляли ЭДМ одиночной молекулы аминокислоты в водном растворе, стабилизированном ионами натрия.

Для запуска этапа расчетов использовали специальный скрипт, содержащий указания для начала вычислений. Такой скрипт (вместе с необходимыми конфигурационными файлами для моделирования молекулярной динамики) отправляли в локальную директорию кластера. Отправка всех необходимых файлов происходила с использованием пакета SSHFS (Secure SHell File System) для систем LINUX. Набор необходимых файлов включал скрипт для запуска вычислений, файл .pdb, содержащий координаты всех атомов молекулярной системы, файл .psf, содержащий описание молекулярных связей, а также четыре файла namd конфигурации моделирования для минимизации и стабилизации энергии.

Таблица 1

Параметры, использованные при моделировании

Параметр	Значение
Интервал записи фреймов, фс	1–20
Время реализации, пс	100–2000
Температура, К	300
Давление, бар	1,01325
Невалентные взаимодействия, Å	18
Список Верде, Å	20
Частота обновления списка, ПГц	1
Количество фреймов, тыс.	100
Вес dcd-файла координат, Гб	0,015–20,0

Примечание. Использовали ансамбль частиц NPT, тип силового поля CHARMM и явный водный тип растворителя.

Машинное время вычислений составляло от единиц до сотен часов, в зависимости от количества атомов и уровня выделяемой мощности. В качестве выходных данных анализировали координаты атомов молекулярной системы в каждый момент времени реализации. Размер файла координат для каждого записанного фрейма варьировался от 14 Мб для вакуумных систем до 20 Гб для больших систем с растворителем. Анализ частот колебаний выполняли при помощи пакета VMD IR Spectral Density Calculator. Этот пакет позволял анализировать координаты атомов из файла скоростей .dcd и строить спектральную диаграмму изменения дипольного момента выбранных атомов. Для вычисления распределения плотности энергии колебаний по спектру частот использовали амплитудно-временные реализации мгновенных значений интегрального ЭДМ каждой молекулы. Для этого в программу загружали структурный файл и файл с наборами координат атомов молекулярной системы. Задавали выборку по атомам биомолекул, исключая ионы солей и молекулы воды, температуру, при которой выполнялось моделирование, шаг записи координат, соответствующий шагу в конфигурационном файле моделирования, и верхнюю граничную частоту вычислений в интервале 6000 см^{-1} . В результате расчета получали файл со значениями частот и спектральной плотности колебаний. Колебания молекул аминокислот визуально непрерывно контролировали в программе VMD.

Для дальнейшего анализа полученных расчетных данных использовали оригинальный разработанный алгоритм на языке Python, совмещенный с программным пакетом Big Data – Pandas. Этот алгоритм позволил обрабатывать файлы .csv и формировать набор данных, удобный для проведения различных операций над строками и столбцами таблицы.

Частотный спектр амплитудно-временных характеристик интегрального дипольного момента исследованных аминокислот

Типичные зависимости мгновенных значений полного интегрального ЭДМ и его проекций на оси координат от времени, показывающие пространственно-угловую архитектуру молекулы в ее динамике, представлены на рис. 3.

Проекции ЭДМ на оси координат dip_x , dip_y , dip_z флуктуируют по амплитуде относительно медленно, и они скоррелированы с течением времени; модуль же интегрального ЭДМ остается примерно постоянным в области относительно низких частот. Скорее всего, это указывает на наличие относительно медленных нелокальных (в том числе вращательных) движений молекулы приблизительно как целого, при длительном сохранении конформационной структуры. Амплитудно-временные реализации полного интегрального ЭДМ (см. рис. 3) содержат колебания на существенно более высоких частотах. Соот-

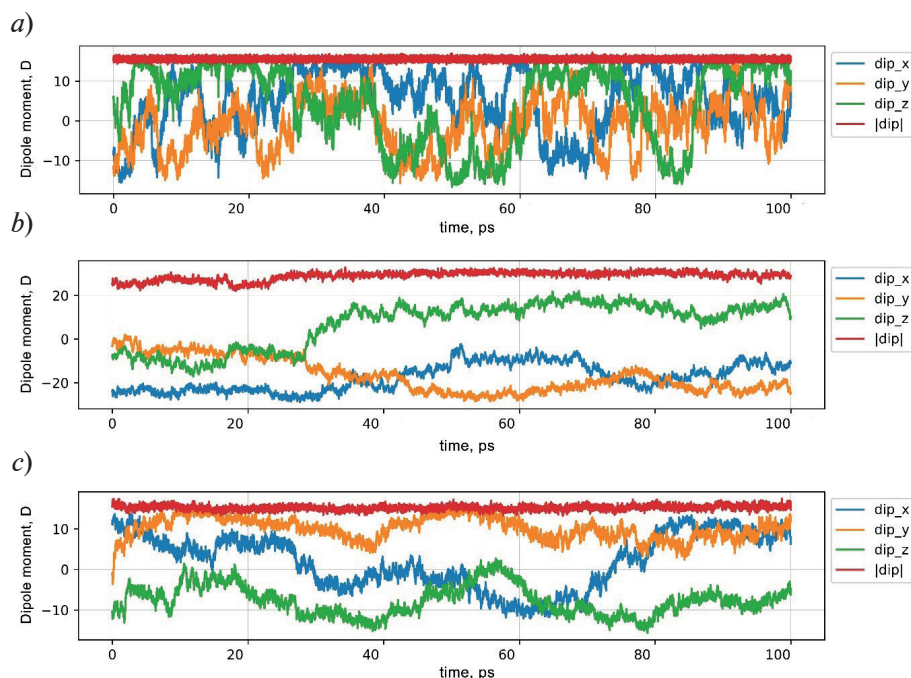


Рис. 3. Интегральные ЭДМ молекул АК глицина (a), дифенил-L-аланина (b) и триптофана (c), а также соответствующие проекции вектора ЭДМ на оси координат как функции времени (температура 300 K)

ветствующие частотные спектры представлены на рис. 4. Они имели квазидискретный характер и стабильную структуру пиков, что позволило выявить преимущественные частоты и дать соответствующую интерпретацию их связи с локальными внутримолекулярными колебаниями в атомной подсистеме.

Полученные результаты моделирования представлены в табл. 2 в соответствии с нормальными модами колебаний и данными, известными из публикаций в научно-технической литературе. Типичная пространственная локализация некоторых колебаний, соответствующая разным частотам в спектре, показана для молекулы триптофана на рис. 5.

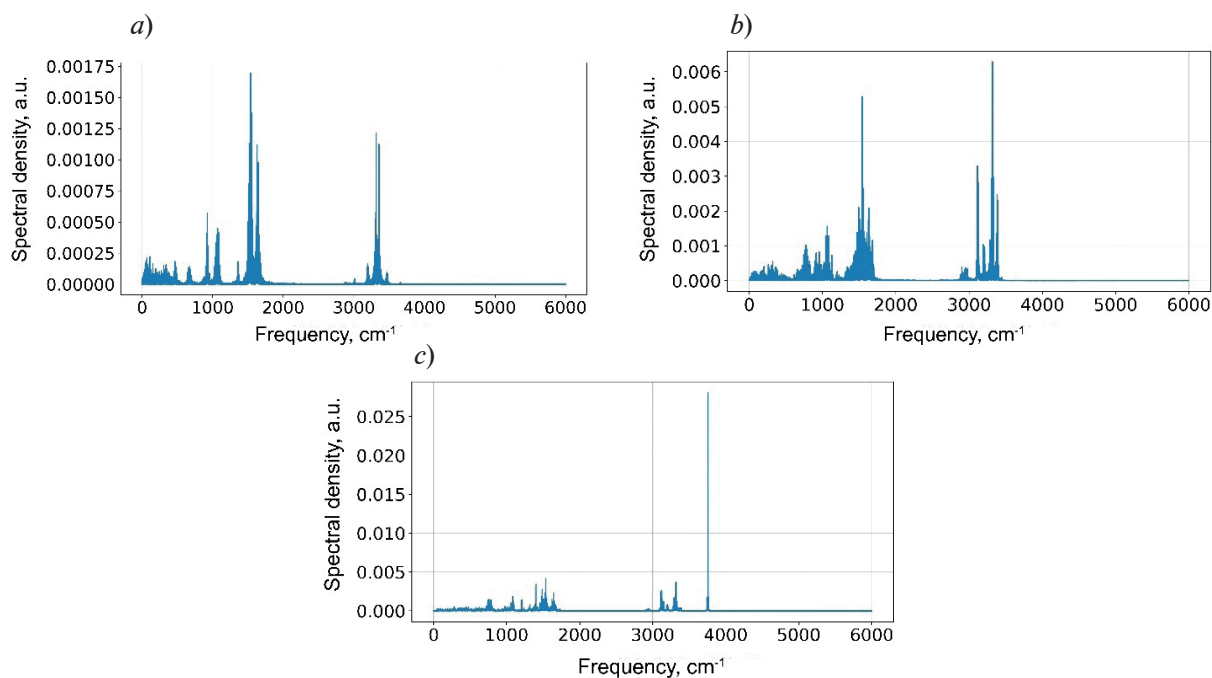


Рис. 4. Фурье-спектры амплитудно-временных реализаций полного интегрального ЭДМ АК глицина (a), дифенил-L-аланина (b) и триптофана (c)

Таблица 2

**Сопоставление вычисленных спектральных компонент
трех аминокислот с литературными данными**

Связь и тип колебания	Частота колебания связи, см ⁻¹					
	Результат моделирования			Литературные данные и источник		
	TRP	FF	GLY	TRP	FF	GLY
Водородная	38–200	57–201	43–210	40–215 [16]	59–216 [16]	22–233 [16]
CC ^α N, деформационное	240–242	278	–	238–269 [17]	258,278 [17]	–
CO ₂ , крутильное	–	260	–	–	258,261 [18]	–
NH ₃ ⁺	337–341	301–334	322–357	325–347 [17]	293,324 [18]	356 [18]
COO ⁻ , изгибное	582–597	479, 542–564 640–659	459, 543–563	499–655 [16]	535–647 [16,19]	504–607 [16]
TRP δ _{о.о.р.} , кольцо {ν ₄ }	683–687	–	–	660–692 [20]	–	–
νCC, Изменение кольца {ν ₁ }	745–766	–	–	716–795	–	–
δCH ₂ + t пиррол	844–874	–	–	790–828 [20]	–	–
δCOO ⁻ , ωCOO νCC	–	–	677	–	–	679 [20]
OCO ⁻	–	748–770	–	–	778 [20]	–
δCOO ⁻ , νCC, νCN	–	846	–	–	837–859 [19]	–
νCC, δCOO ⁻	–	–	855	–	–	882–916 [20]
νCC, νCN, r CH ₃	–	892, 949–955	–	–	913–931 [19, 20]	–
C–C	–	–	922–928	–	–	930, 988 [18, 20]
C–N	1036–1053 1060–1098	1039–1062 1134	1009–1061 1158	1018–1137 [18]		
C–O/OH	1202–1208	1200–1225	1229	1200–1300 [17]		
C–N (амидные III)	1321	1338	–	1200–1340 [17, 21]		
CH ₂ /COO ⁻	1401, 1486	1494	1362	1343/1330 [17]		
N–H (амидные II)	1536	1541–1548	1526–1552	1530–1580 [17, 21]		
Ножичные колебания NH ₂ /NH ₃	1620–1647	1606–1642	1629–1646	1604–1660 [17]		
Валентные C–H	2948	2887–2979	3013	2810–2900 [23]		
Асимметричные NH (амидные A)	3117–3122, 3205–3227, 3295–3332	3116, 3192–3206, 3318, 3384	3199, 3314, 3356, 3472	3300 [23]		
Растяжение O–H	3747–3765	–	3670	3700 [23]		

Обозначения: TRP, FF, GLY – молекулы триптофана, дифенил-L-аланина и глицина.

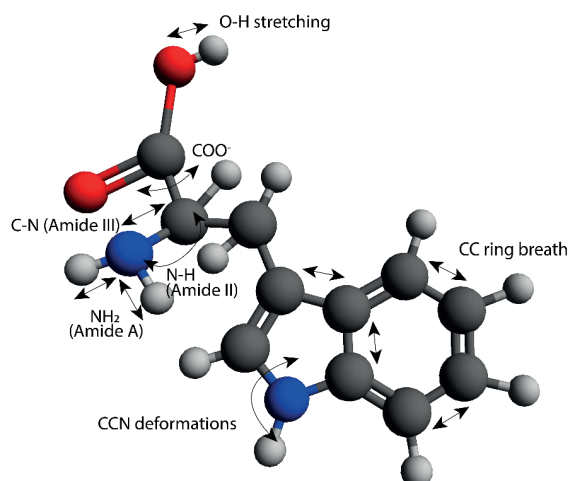


Рис. 5. Схематические изображения некоторых локальных колебательных движений в молекуле триптофана

Обсуждение

Значения частот собственных локальных колебаний, вычисленные с использованием амплитудно-временных реализаций мгновенного полного интегрального ЭДМ, лежат в области дальнего инфракрасного диапазона электромагнитных волн. Весь набор почти полностью совпадает с известными литературными результатами (как статистически, так и в деталях), которые были получены методами экспериментальной спектроскопии и вычислительными способами в широком диапазоне частот.

В табл. 2 можно выделить детальные соответствия полученных нами расчетных значений частот с экспериментальными. Например, для АК глицина наибольшее количество совпадений приходится на высокочастотную область колебаний (от 988 см^{-1}), где преобладают колебания аниона глицина, а также валентные колебания углеродной связи C—C скелета молекулы. В диапазоне $1083\text{--}1154\text{ см}^{-1}$ основной вклад вносит колебание связи C—N. Совпадения данных наблюдаются по всем трем изученным АК. Практически полное соответствие для трех АК наблюдается также в области $1200\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, где присутствуют две спектральные полосы колебаний. Это валентные колебания C—O и (менее интенсивная полоса) деформационные колебания группы OH. Кроме того, данная частотная область может включать в себя «вверные» колебания группы CH_2 -. Согласно литературным данным, на границе этой частотной области ($\sim 1337\text{ см}^{-1}$) могут присутствовать колебания связи $\text{C}_\alpha\text{--H}$, однако нашими расчетами не выявлено какого-либо пика спектральной плотности на указанной частоте.

Наибольшие совпадения по частотам пришлись на такие связи как N—H (амидные II), ножничные колебания связей NH_2/NH_3 , ассиметричный NH (амидные A). Каких-либо «избыточных» колебаний, не находящих соответствия среди известных мод, в вычисленных частотных спектрах не было обнаружено. Например, согласно золотому правилу « $(3n - 6)$ », молекула глицина должна иметь набор из 24 собственных частот. В табл. 2 можно видеть полученные нами значения, близко отвечающие этому требованию. Такое же соответствие получено для аминокислот FF и TRP.

Если оценивать в целом полученные результаты, то достигнутый в нашем исследовании большой и достаточно полный комплекс совпадений и соответствий можно считать надежным аргументом эффективности разработанной методики моделирования и вычислений.

Отметим, что имеются также некоторые расхождения вычисленных значений с известными частотами локальных мод, что может быть связано с такими факторами, как исходное состояние молекул и их окружение, в том числе наличие молекул растворителя или ионов солей. Присутствие молекул воды с растворенными в ней ионами солей может сдвигать значение частот за счет спонтанного образования атомных комплексов и электрического поля ионной среды.

Заключение

В настоящем исследовании разработан суперкомпьютерный программно-вычислительный комплекс, в состав которого вошли пакеты прикладных программ Avogadro, Visual Molecular Dynamics и NAMD, а также дополнительные оригинальные программы, написанные на языке Python. Комплекс реализован на суперкомпьютерном кластере «РСК-Торнадо» в СПбПУ Петра Великого и использован для получения длительных амплитудно-временных реализаций интегрального ЭДМ продолжительностью до 100 пс. В результате получены частотные спектры АК глицина, дифенил-L-аланина и триптофана в вакууме и в водно-солевом окружении в условиях нулевого внешнего электромагнитного поля.

Аминокислоты глицина, дифенил-L-аланина и триптофана в вакууме и в водно-солевом окружении, наряду с полиаланинами, могут представлять первостепенный интерес для исследований, благодаря их особым структурным и функциональным свойствам, а также возможности сопоставления получаемых результатов с известными результатами исследований.

Проведена верификация методики и полученных результатов путем сравнительного анализа и сопоставления с известными характеристиками, представленными в научнотехнической литературе, в том числе с квантовохимическими расчетами методом теории функционала плотности. Методом Фурье-анализа этих реализаций получены частотные спектры собственных локальных колебаний трех выбранных молекул АК: глицина, дифенил-L-аланина и триптофана. Проведена верификация метода, программного комплекса и полученных результатов путем сравнительного сопоставления частотных спектров с известными литературными данными. На основе сопоставительного анализа сделан вывод, что предложенный и апробированный метод позволяет эффективно вычислять достоверные спектры локальных колебаний АК. По сравнению с квантовомеханическими подходами, данный метод отличается более простыми вычислениями динамики связанных молекул в неравновесных состояниях в адсорбированном состоянии и в растворе. Полученные данные представляются полезными для разработки прототипов гибридных полупроводниковых микроэлектронных приборов с встроенными биомолекулярными компонентами. Разработанный программный комплекс можно использовать для суперкомпьютерного вычисления более сложных и представительных молекулярных сценариев. В частности, этот подход предполагается применить для моделирования динамики молекул, находящихся во внешнем высокочастотном электромагнитном поле.

Результаты работы были получены с использованием вычислительных ресурсов суперкомпьютерного центра Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (www.scc.spbstu.ru).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dimitrakopoulos C. D., Malenfant P. R. L. Organic thin film transistors for large area electronics // *Advanced Materials*. 2002. Vol. 14. No. 2. Pp. 99–117.
2. Heni W., Kutuvantavida Y., Haffner C., et al. Silicon-organic and plasmonic-organic hybrid photonics // *ACS Photonics*. 2017. Vol. 4. No. 7. Pp. 1576–1590.
3. Frommer W. B., Davidson M. W., Campbell R. E. Genetically encoded biosensors based on engineered fluorescent proteins // *Chemical Society Reviews*. 2009. Vol. 38. No. 10. Pp. 2833–2841.
4. Rodriguez-Mozaz S., De Alda L. M. J., Barcely D. Biosensors as useful tools for environmental analysis and monitoring // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2006. Vol. 386. No. 4. Pp. 1025–1041.
5. Lee M. Y., Lee H. R., Park C. H., Han S. G., Oh J. H. Organic transistor-based chemical sensors for wearable bioelectronics // *Accounts of Chemical Research*. 2018. Vol. 51. No. 11. Pp. 2829–2838.
6. Ruiz M. P., Aragonès A. C., Camarero N., Vilhena J. G., Ortega M., Zotti L. A., Pérez R., Cuevas J. C., Gorostiza P., Díez-Pérez I. Bioengineering a single-protein junction // *Journal of the American Chemical Society*. 2017. Vol. 139. No. 43. Pp. 15337–15346.
7. Amdursky N., Glowacki E.D., Meredith P. Macroscale biomolecular electronics and ionics // *Advanced Materials*. 2019. Vol. 31. No. 3. P. 1802221.

8. **Torculas M., Medina J., Xue W., Hu X.** Protein-based bioelectronics // *ACS Biomaterials Science & Engineering*. 2016. Vol. 2. No. 8. Pp. 1211–1223.
9. **Bostick C. D., Mukhopadhyay S., Pecht I., Sheves M., Cahen D., Lederman D.** Protein bioelectronics: A review of what we do and do not know // *Reports on Progress in Physics*. 2018. Vol. 81. No. 2. P. 026601.
10. **Зезина Т. И., Цыбин О. Ю.** Субпикосекундная динамика дипольного момента молекулярных полиаланинов // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. 2017. Т. 10. № 4. С. 100–110.
11. Политехник – РСК Торнадо. Технические характеристики. Режим доступа: <https://rscgroup.ru/project/spbstu-politechnic/> (Дата обращения: 15. 07. 2022).
12. **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.
13. **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.
14. **Baranov M., Nepomyashchaya E., Velichko E.** Computer simulation of biomolecules around metallic nanoparticle for biomolecular electronics // *Proceedings of the 2021 International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech 2021)*. October 14–15, 2021. St. Petersburg: SPbPU. Pp. 171–174.
15. **Velichko E., Zezina T., Baranov M., Nepomyashchaya E., Tsybin O.** Dynamics of polypeptide cluster dipole moment for nano communication applications // *Lecture Notes in Computer Science (including book subseries “Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics”)*. Vol. 11118. Berlin: Springer Science + Business Media, 2018. Pp. 675–682.
16. **Matei A., Drichko N., Compf B., Dressel M.** Far-infrared spectra of amino acids // *Chemical Physics*. 2005. Vol. 316. No. 1–3. Pp. 61–71.
17. **Barth A., Zscherp C.** What vibrations tell us about proteins // *Quarterly Reviews of Biophysics*. 2002. Vol. 35. No. 4. Pp. 369–430.
18. **Бутырская Е. В., Нечаева Л. С., Шапошник В. А., Дроздова Е. И.** Отнесение полос в ИК спектрах водных растворов глицина на основе квантово-химического расчета // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12. № 4. С. 501–512.
19. **Tortonda F. R., Pascual-Ahuir J.-L., Silla E., Tucyn I., Ramírez F. J.** Aminoacid zwitterions in solution: Geometric, energetic, and vibrational analysis using density functional theory-continuum model calculations // *The Journal of Chemical Physics*. 1998. Vol. 109. No. 2. Pp. 592–602.
20. **Wolpert M., Hellwig P.** Infrared spectra and molar absorption coefficients of the 20 alpha amino acids in aqueous solutions in the spectral range from 1800 to 500 cm⁻¹ // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2006. Vol. 64. No. 4. Pp. 987–1001.
21. **Itoh K., Ikeda A., Iwamoto T., Nishizawa S.** DFT calculation analysis of terahertz time-domain spectra of polyalanines // *Journal of Molecular Structure*. 2011. Vol. 1006. No. 1–3. Pp. 52–58.
22. **Barth A.** The infrared absorption of amino acid side chains // *Progress in Biophysics and Molecular Biology*. 2000. Vol. 74. No. 3–5. Pp. 141–173.
23. **Mohamed M. E., Mohammed A. M. A.** Experimental and computational vibration study of amino acids // *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*. 2013. Vol. 15. Pp. 1–17.

REFERENCES

1. **Dimitrakopoulos C. D., Malenfant P. R. L.,** Organic thin film transistors for large area electronics, *Adv. Mater.* 14 (2) (2002) 99–117.
2. **Heni W., Kutuvantavida Y., Haffner C., et al.,** Silicon-organic and plasmonic-organic hybrid photonics, *ACS Photonics*. 4 (7) (2017) 1576–1590.
3. **Frommer W. B., Davidson M. W., Campbell R. E.,** Genetically encoded biosensors based on engineered fluorescent proteins, *Chem. Soc. Rev.* 38 (10) (2009) 2833–2841.
4. **Rodriguez-Mozaz S., De Alda L. M. J., Barcely D.,** Biosensors as useful tools for environmental analysis and monitoring, *Anal. Bioanal. Chem.* 386 (4) (2006) 1025–1041.

5. Lee M. Y., Lee H. R., Park C. H., et al., Organic transistor-based chemical sensors for wearable bioelectronics, *Acc. Chem. Res.* 51 (11) (2018) 2829–2838.
6. Ruiz M. P., Aragonès A. C., Camarero N., et al., Bioengineering a single-protein junction, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (43) (2017) 15337–15346.
7. Amdursky N., Glowacki E.D., Meredith P., Macroscale biomolecular electronics and ionics, *Adv. Mater.* 31 (3) (2019) 1802221.
8. Torculas M., Medina J., Xue W., Hu X., Protein-based bioelectronics, *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2 (8) (2016) 1211–1223.
9. Bostick C. D., Mukhopadhyay S., Pecht I., et al., Protein bioelectronics: A review of what we do and do not know, *Rep. Progr. Phys.* 81 (2) (2018) 026601.
10. Zezina T. I., Tsybin O. Yu., Subpicosecond dynamics of the molecular polyaniline dipole moment, *St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics.* 10 (4) (2017) 100–110.
11. Polytechnic – RSK Tornado, Technical Characteristics, URL: <https://rscgroup.ru/project/spbstu-politechnic/> (The date of access is 15.07.2022).
12. 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 State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics.* 14 (4) (2021) 135–146.
13. 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.
14. Baranov M., Nepomyashchaya E., Velichko E., Computer simulation of biomolecules around metallic nanoparticle for biomolecular electronics, *Proc. 2021 Int. Conf. on Electr. Eng. & Photonics (EEExPolytech 2021).* Oct. 14–15, 2021, SPbPU, St. Petersburg (2021) 171–174.
15. Velichko E., Zezina T., Baranov M., et al., Dynamics of polypeptide cluster dipole moment for nano communication applications, In book: *Lecture Notes in Computer Science (including book subseries “Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics”)*. Vol. 11118, Springer Science + Business Media, Berlin (2018) 675–682.
16. Matei A., Drichko N., Compf B., Dressel M., Far-infrared spectra of amino acids, *Chem. Phys.* 316 (1–3) (2005) 61–71.
17. Barth A., Zscherp C., What vibrations tell us about proteins, *Q. Rev. Biophys.* 35 (4) (2003) 369–430.
18. Butyrskaya E. V., Nechaeva L. S., Shaposhnik V. A., Drozdova E. I., Solutions of glycine on the basis of quantum-chemical calculations, *Sorption and Chromatography Processes.* 12 (4) (2012) 501–512 (in Russian).
19. Tortonda F. R., Pascual-Ahuir J.-L., Silla E., et al., Aminoacid zwitterions in solution: Geometric, energetic, and vibrational analysis using density functional theory-continuum model calculations, *J. Chem. Phys.* 109 (2) (1998) 592–602.
20. Wolpert M., Hellwig P., Infrared spectra and molar absorption coefficients of the 20 alpha amino acids in aqueous solutions in the spectral range from 1800 to 500 cm⁻¹, *Spectrochim. Acta, Part A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 64 (4) (2006) 987–1001.
21. Itoh K., Ikeda A., Iwamoto T., Nishizawa S., DFT calculation analysis of terahertz time-domain spectra of polyanilines, *J. Mol. Struct.* 1006 (1–3) (2011) 52–58.
22. Barth A., The infrared absorption of amino acid side chains, *Prog. Biophys. Mol. Biol.* 74 (3–5) (2000) 141–173.
23. Mohamed M. E., Mohammed A. M. A., Experimental and computational vibration study of amino acids, *Int. Lett. Chem. Phys. Astron.* 15 (2013) 1–17.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

БАРАНОВ Максим Александрович — ассистент Высшей школы прикладной физики и космических технологий, младший научный сотрудник научной лаборатории лазерной фотометрии и спектроскопии Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
 baranovma1993@gmail.com
 ORCID: 0000-0003-4555-0009

НЕПОМНЯЩАЯ Элина Константиновна — ассистент Высшей школы прикладной физики и космических технологий, младший научный сотрудник научной лаборатории лазерной фотометрии и спектроскопии Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

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

elina.nep@gmail.com

ORCID: 0000-0002-4416-9380

ЦЫБИН Олег Юрьевич — доктор физико-математических наук, профессор Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

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

oleg.tsybin@gmail.com

ORCID: 0000-0002-8308-059X

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

NEPOMNYASHCHAYA Elina K.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

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

elina.nep@gmail.com

ORCID: 0000-0002-4416-9380

TSYBIN Oleg Yu.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

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

oleg.tsybin@gmail.com

ORCID: 0000-0002-8308-059X

Статья поступила в редакцию 22.07.2022. Одобрена после рецензирования 23.08.2022. Принята 23.08.2022.

Received 22.07.2022. Approved after reviewing 23.08.2022. Accepted 23.08.2022.

Научная статья

УДК 577.32

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15405>

ОЦЕНКА ТРУДНОИЗМЕРЯЕМЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМОДИССОЦИИ БИОМОЛЕКУЛ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ НЕПРЯМЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

А. П. Головицкий ✉, **Ю. А. Ключковская**

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

Санкт-Петербург, Россия

✉ alexandergolovitski@yahoo.com

Аннотация. Работа посвящена нахождению минимума экспериментальной информации о биомолекулах, необходимого для количественной оценки значений таких их физических параметров, которые по каким-либо причинам невозможно измерить непосредственно, но которые связаны известными математическими соотношениями с величинами, поддающимися измерению. Для случая, когда термодиссоциация сложной молекулы возможна по нескольким каналам вследствие разрыва различных внутримолекулярных связей, получено оригинальное аналитическое выражение, связывающее степень ассоциации биомолекул с температурой окружающей среды и с физическими параметрами исследуемой молекулы. В качестве примера показана возможность оценки с удовлетворительной точностью некоторых физических параметров термодиссоциации димера протеазы SARS-CoV-2, а также температурной зависимости степени ассоциации этого димера.

Ключевые слова: термическая диссоциация, биомолекула, степень ассоциации, трудноизмеряемый параметр, димер протеазы SARS-CoV-2

Для цитирования: Головицкий А. П., Ключковская Ю. А. Оценка трудноизмеряемых физических параметров термодиссоциации биомолекул по результатам непрямых измерений // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2022. Т. 15. № 4. С. 69–80. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15405>

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.15405>

THE ESTIMATION OF HARD-TO-MEASURE PHYSICAL PARAMETERS OF THERMAL DISSOCIATION OF BIOMOLECULES FROM RESULTS OF INDIRECT MEASUREMENTS

A. P. Golovitskii ✉, **J. A. Klyuchkovskaya**

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

✉ alexandergolovitski@yahoo.com

Abstract. The present paper is devoted to finding the necessary minimum of experimental information on biomolecules for quantitative evaluation of such physical parameters which cannot be directly measured for some reason, but are connected by known mathematical relations to any measureable quantities. For the case when thermal dissociation of a complex molecule is possible through several channels due to breaking of various intramolecular bonds, an original analytic expression relating the association degree of biomolecules to its physical parameters and the environment temperature has been deduced. It was exemplified the possibility to evaluate (with satisfactory accuracy) some physical parameters of thermal dissociation protease SARS-CoV-2 dimer and the temperature dependence of the association degree of this dimer as well.

Keywords: thermal dissociation, biomolecule, association degree, hard-to-measure parameter, protease SARS-CoV-2 dimer

For citation: Golovitskii A. P., Klyuchkovskaya J. A., The estimation of hard-to-measure physical parameters of thermal dissociation of biomolecules from results of indirect measurements, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 15 (4) (2022) 69–80. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15405>

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

Введение

Одним из важных факторов, влияющих на существование и распространение живых организмов на Земле, является температура. Для сред пребывания биомолекул живых организмов характерна изменчивость температуры в пределах так называемой витальной температурной зоны. У птиц и млекопитающих изменения внутренней температуры обычно лежат в пределах 25 – 42°C (298 – 315 K); у других животных, а также у растений они могут находиться в пределах температуры окружающей среды от –50 до +50°C (223 – 323 K).

Энергии внутримолекулярных связей в биомолекулах сравнительно невелики и составляют несколько десятых долей электронвольт [1, 2]. При отмеченных изменениях температуры T может изменяться состав биомолекул организма вследствие их термической диссоциации. Степень диссоциации, концентрации продуктов диссоциации, а также скорости биохимических реакций будут меняться с изменениями температуры.

Ввиду многообразия как самих биологических реакций, так и состава реагентов и продуктов, проведение полного цикла экспериментальных исследований по определению названных величин во всем витальном диапазоне температур представляется весьма затруднительным и времязатратным. С другой стороны, чисто теоретическая оценка *ab initio* внутренних параметров биосреды и их зависимостей от температуры также представляется затруднительной, ввиду очевидной сложности поставленной задачи и неполноты информации о необходимых данных.

Цель данной работы – обосновать выбор метода количественной оценки таких параметров биологической среды и их температурных зависимостей, величины которых крайне затруднительно или невозможно измерить непосредственно, но возможно определить на основании анализа некоторого (априори неизвестного) минимума технически доступной экспериментальной информации.

Иными словами, необходимо ответить на вопрос, какие параметры биосреды можно определить (рассчитать, исходя из определенной модели), обладая информацией о других ее параметрах – таких, для которых имеется возможность их прямого измерения.

Термической диссоциации и одновременно протекающему обратному процессу – рекомбинации фрагментов квазидвухатомной молекулы (димера) P соответствует реакция



где M – третье тело, необходимое для хода реакции; P_1, P_2 – макрофрагменты, образовавшиеся при диссоциации молекулы P . Отношение констант скоростей прямой (K_d) и обратной (K_r) реакций (1), т. е. диссоциации димера на мономеры и трехтельной рекомбинации мономеров обратно в димер, – называется константой равновесия K_c :

$$K_c = K_d / K_r. \quad (2)$$

Численно K_c определяется через концентрации реагентов и продуктов:

$$K_c = C_{P_1}^2 / C_P, \quad (3)$$

так как для реакции (1) $C_{P_1} = C_{P_2}$.

Сведения о константах скорости рассматриваемых реакций

Коэффициент скорости рекомбинации. Расчеты М. Боденштейна, Р. Толмена, Д. Штайнера и др. [3] продемонстрировали, что описать количественно реакцию трехтельной рекомбинации типа $P_1 + P_2 + M \rightarrow P + M$ можно лишь в предположении, что тройное столкновение протекает в две фазы: первоначально формируется сближенная пара – дублет, а затем, в результате сближения с третьей частицей, – триплет. Бимолекулярный механизм столкновения частиц $P_1 + P_2$ не соответствует всему процессу данной реакции, так как для окончания процесса нужна релаксация энергии, выделяющейся при столкновении $P_1 + P_2$. Процесс релаксации может произойти при соударении квазимолекулы с некоторой третьей частицей M , отводящей излишнюю энергию и приводящей молекулу P к стабильному состоянию [4]. Исходя из описанного механизма, получен ряд довольно сложных аналитических выражений для K_r (формулы Толмена, Касселя и др. [3, 5 – 7]). К сожалению, величины параметров, входящих в эти выражения, либо известны «плохо» (молекулярные массы биомолекул, диаметры фрагментов), либо известны лишь качественно из общих соображений (потенциальная энергия квазимолекулы на расстоянии r или расстояние между центром тяжести дублета и третьей частицей), либо вовсе неизвестны (как параметр δ в формуле Толмена). Это препятствует применению полученных теоретических формул для практических расчетов $K_r(T)$.

Из весьма немногочисленных результатов экспериментов следует, что

$$K_r(T) \approx BT^{-b},$$

где B – константа, а величина параметра b по данным [8] для разных молекул меняется в пределах $0,4 \leq b < 3,0$, но для большинства случаев (данные имеются только для не очень больших молекул) принимают значение $b \approx 1,5$ [9]. Значение константы B обычно определяют опытным путем.

Коэффициент скорости диссоциации. По определению,

$$K_d(T) = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} (kT)^{-3/2} \int_{W_d}^{\infty} \sigma_d(W) W \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) dW, \quad (4)$$

где W , эВ, – кинетическая энергия относительного движения столкновительных партнеров; W_d , эВ, – энергия диссоциации; T , К, – температура; k , эВ/К, – константа Больцмана; μ , г, – приведенная масса; σ_d , см², – сечение столкновительной диссоциации. Распределение молекул по энергиям полагается максвелловым.

Теоретические выражения для сечений столкновительной диссоциации $\sigma_d(W)$ имеются только для двухатомных молекул [10]; для сложных многоатомных молекул данные отсутствуют, а для оценок предлагаются различные формы сечений, полученные из «разумных соображений».

Для выяснения влияния формы сечения диссоциации $\sigma_d(W)$ на зависимость $K_d(T)$ рассчитаем этот коэффициент по формуле (4) для некоторых встречающихся в литературе гипотетических случаев форм $\sigma_d(W)$; при этом учтем, что для биомолекул в витальном диапазоне имеет место неравенство $W_d \gg kT$.

Случай 1. Для часто используемой модели «твердых шаров» сечение диссоциации имеет вид (см. кривую 1 на рис. 1):

$$\sigma_d(W) = \begin{cases} \sigma_0 & \text{при } W \geq W_d; \\ 0 & \text{при } W < W_d. \end{cases}$$

Тогда интеграл в формуле (4) принимает вид:

$$\int_{W_d}^{\infty} \sigma_d(W) W \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) dW = \sigma_0 kT (W_d + kT) \exp\left(-\frac{W_d}{kT}\right) \approx \sigma_0 kT W_d \exp\left(-\frac{W_d}{kT}\right), \quad (5)$$

$$K_d(T) \approx 2\sigma_0 \sqrt{\frac{2}{\pi\mu}} \frac{W_d}{\sqrt{kT}} \exp\left(-\frac{W_d}{kT}\right), \quad (6)$$

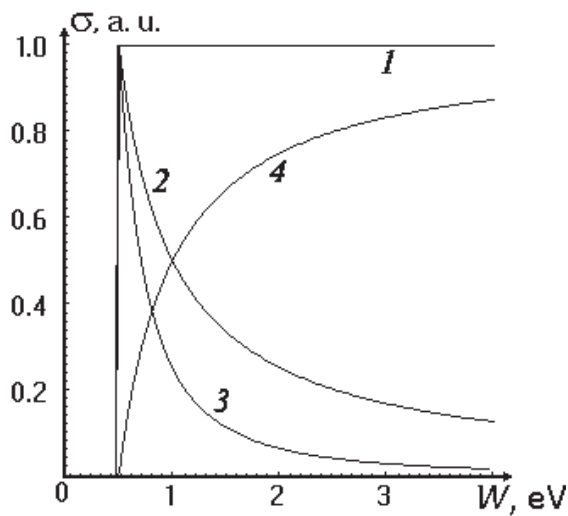


Рис. 1. Модельные энергетические зависимости сечений диссоциации молекул при столкновениях с другими молекулами при заданном значении $W_d = 0,5$ эВ. Номера кривых соответствуют нумерации рассмотренных случаев (см. пояснения в тексте)

Случай 2. Для модели, в которой

$$\sigma_d(W) = \begin{cases} \sigma_0 (W_d/W) & \text{при } W \geq W_d; \\ 0 & \text{при } W < W_d \end{cases}$$

(см. кривую 2 на рис. 1), получится, что

$$\int_{W_d}^{\infty} \sigma_d(W) W \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) dW = \sigma_0 kT W_d \exp\left(-\frac{W_d}{kT}\right),$$

а это совпадает с уравнением (5) и в итоге даст тот же результат для $K_d(T)$, который дает выражение (6).

Случай 3. Для модели, в которой

$$\sigma_d(W) = \begin{cases} \sigma_0 (W_d/W)^2 & \text{при } W \geq W_d; \\ 0 & \text{при } W < W_d \end{cases}$$

(см. кривую 3 на рис. 1), будет выполняться равенство

$$\int_{W_d}^{\infty} \sigma_d(W) W \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) dW = \sigma_0 W_d^2 \cdot \gamma\left(0, \frac{W_d}{kT}\right),$$

где $\gamma(x, y)$ – неполная гамма-функция.

При $W_d \gg kT$ можно ограничиться главным членом ее асимптотического разложения:

$$\gamma\left(0, \frac{W_d}{kT}\right) \approx \frac{kT}{W_d} \exp\left(-\frac{W_d}{kT}\right),$$

а тогда

$$\int_{W_d}^{\infty} \sigma_d(W) W \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) dW \approx \sigma_0 kT W_d \exp\left(-\frac{W_d}{kT}\right).$$

Сравнивая это приближенное равенство с уравнением (5), вновь получаем такой же результат для $K_d(T)$, что и выражение (6).

Случай 4. Для модели [11] справедливо следующее (см. кривую 4 на рис. 1):

$$\sigma_d(W) = \begin{cases} \sigma_0 (1 - W_d) & \text{при } W \geq W_d; \\ 0 & \text{при } W < W_d \end{cases}$$

$$\int_{W_d}^{\infty} \sigma_d(W) W \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) dW \approx \sigma_0 (kT)^2 \exp\left(-\frac{W_d}{kT}\right)$$

и соответственно

$$K_d(T) \approx 2\sigma_0 \sqrt{\frac{2}{\pi\mu}} \sqrt{kT} \exp\left(-\frac{W_d}{kT}\right). \quad (7)$$

Итак, для первых трех модельных случаев с существенно различными формами энергетической зависимости сечений диссоциации (рис. 2) получены фактически тождественные результаты для $K_d(T)$. В случае 4 имеется отличие от первых трех в показателе степени

kT в предэкспоненциальном множителе. Как показано ниже, такая разница практически не скажется на величине невязки между экспериментальной и аналитической зависимостями $K_d(T)$ в витальном диапазоне температур. Однако отсутствие информации о конкретной величине σ_0 для биомолекул воспрепятствует практическому использованию выражений (6) и (7).

К сожалению, нет надежных данных ни о форме $\sigma_d(W)$, ни и о величине σ_0 , поэтому при оценках формы $\sigma_d(W)$ обычно ограничиваются использованием простых разумных предположений (см., например, работу [9]).

Константа равновесия для термической диссоциации

Из вышеприведенного анализа теоретических и экспериментальных работ вытекает, что зависимость $K_c = K_d / K_r$ можно представить в виде простого выражения:

$$K_c(T) \approx \frac{A}{T^m} \exp\left(-\frac{W_d}{kT}\right), \quad (8)$$

где A – константа, зависящая от вида молекул; m – параметр, значения которого лежат в пределах от $-0,5$ до $2,0$ (по разным данным).

Правомерность использования выражения (8) подтверждается получением хороших аппроксимаций опубликованных в литературе экспериментальных данных о K_c , в том числе и для белковых молекул. Например, нам удалось аппроксимировать данные из работы [1] следующим выражением типа (8):

$$K_c \approx \frac{7,23 \cdot 10^8}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{6342,8}{T}\right) \text{ мкмоль/л} \quad (9)$$

с погрешностью $\rho = 3,3 \%$ (см. рис. 2,а).

Для получения выражения (9) (а также (10) и данных таблицы, представленной ниже) мы использовали квазилинейную показательно-экспоненциальную аппроксимацию с итерированием веса [12].

Удалось также аппроксимировать данные о константе из статьи [2] следующим выражением:

$$K_c \approx \frac{6,8 \cdot 10^5}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{6851}{T}\right) \text{ мкмоль/л} \quad (10)$$

(см. рис. 2,б) с погрешностью $\rho \approx 2,5 \%$. В работе [2] дополнительно сообщалось, что величина

$$W_d \approx 0,580 \pm 0,026 \text{ эВ};$$

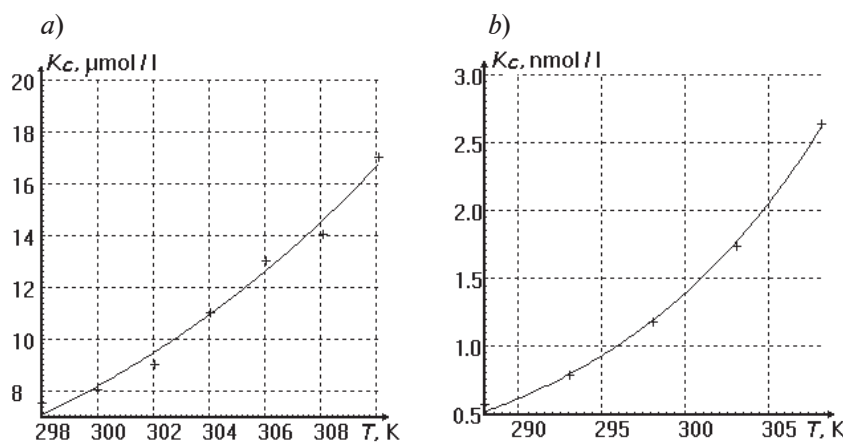


Рис. 2. Наши аппроксимации экспериментальных температурных зависимостей [1, 2] констант равновесия двух реакций термической диссоциации ассоциированных молекул:
а – димер-мономер протеазы SARS-CoV-2 [1], б – дикий тип мутированного hIL15 и его рецептор hIL-15Rα [2] в водных растворах

из аппроксимации (10) получается, что $W_d \approx 0,591$ эВ (расхождение $\rho = 1,9\%$). Иными словами, когда величина W_d известна априори, возникает возможность контроля точности аппроксимации.

Таблица

**Результаты наших аппроксимаций экспериментальных данных
о K_c из работ [1, 2] выражением (8)**

m	Значения, полученные по исходным данным статей [1] и [2]					
	$\rho, \%$		$W_d / k, \text{K}$		A	
	[1]	[2]	[1]	[2]	[1]	[2]
2,0	3,330	2,500	−5879	−6392	$2,96 \cdot 10^4$	28,5
1,5	3,321	2,500	−6034	−6545	$8,59 \cdot 10^5$	817
1,0	3,319	2,501	−6188	−6697	$2,49 \cdot 10^7$	$2,35 \cdot 10^4$
0,5	3,318	2,502	−6343	−6851	$7,23 \cdot 10^8$	$6,80 \cdot 10^5$
0,0	3,316	2,503	−6498	−7003	$2,10 \cdot 10^{10}$	$1,96 \cdot 10^7$
−0,5	3,314	2,504	−6653	−7156	$6,09 \cdot 10^{11}$	$5,64 \cdot 10^8$
−1,0	3,313	2,505	−6808	−7309	$1,77 \cdot 10^{13}$	$1,63 \cdot 10^{10}$

Примечания. 1. Использованы данные авторов статей L. Silvestrini et al. [1] и S. Sakamoto et al. [2]. 2. Было принято изменение T в пределах 300 ± 15 К.

Попробуем уточнить величину m в выражении (8), воспользовавшись результатами работ [1, 2], т. е. проведем аппроксимации экспериментальных данных этих работ выражением (8) при разных m (от -1 до $+2$) и при изменении T в пределах 300 ± 15 К. Искомые подбираемыми параметрами являлись A и W_d . Результаты сведены в таблицу.

Анализ результатов проведенных аппроксимаций показывает следующее:

погрешность аппроксимации ρ фактически не зависит от m при изменении m в пределах от -1 до $+2$;

полученные величины W_d меняются с изменением m незначительно — не более, чем на $\pm 10\%$.

Этот анализ позволяет заключить, что при погрешностях измерений $K_c(T)$ более нескольких десятых долей процента, извлечение информации о величине m из экспериментальных данных, снятых в пределах витального диапазона изменения T , оказывается невозможным, а также что вариации величины m оказывают лишь пренебрежимо малое воздействие на воспроизводимость формулой (8) экспериментальных данных о константе равновесия реакции (1). Из последнего следует, что в выражении (8) можно для простоты положить $m = 0$; это не сделает погрешность такой аппроксимации хуже в пределах изменений температуры, характерных для биомолекул.

Итак, если указанные погрешности эксперимента приемлемы для исследователя, то допустимо использовать следующую аппроксимацию константы равновесия:

$$K_c(T) \approx A \exp\left(-\frac{W_d}{kT}\right). \quad (11)$$

К сожалению, для биомолекул не представляется возможным провести теоретический расчет постоянной A с приемлемой точностью (не хуже $10 - 15\%$), ибо, как отмечалось выше, недостает информации о многих параметрах, фигурирующих в имеющихся теориях.

Степени ассоциации и диссоциации

Пусть термическая диссоциация биомолекулы Р может одновременно протекать по нескольким каналам распада типа





Для каждой i -й реакции будет своя константа равновесия K_{ci} , численно равная

$$K_{ci} = C_{P_{i1}}^2 / C_P, \quad (13)$$

так как $C_{P_{i1}} = C_{P_{i2}}$. Здесь C_P – концентрация молекул Р, сохранившихся при протекании всех реакций типа (12).

Определим величину β как отношение концентрации C_P всех нераспавшихся молекул Р к концентрации C_{P_0} потенциально возможных молекул Р (например, при низких температурах, когда термодиссоциация пренебрежимо мала, либо как количество молекул «сухого» вещества на единицу объема раствора), т. е. как

$$\beta = C_P / C_{P_0}. \quad (14)$$

Будем полагать раствор молекул Р слабым, таким, что C_P много меньше концентрации молекул растворителя и наличие растворенного вещества не влияет на объем раствора. Для фиксированного объема такого раствора будет выполняться равенство

$$C_P + \sum_i C_{P_{i1}} = C_{P_0}. \quad (15)$$

Тогда, учитывая, что $C_{P_{i1}} = \sqrt{C_P K_{ci}}$, согласно формуле (13), получим следующее выражение:

$$\beta = \left(1 + \sum_i \sqrt{K_{ci}} / \sqrt{C_P} \right)^{-1}. \quad (16)$$

Выражение (15) преобразуется в квадратное уравнение относительно $\sqrt{C_P}$:

$$C_P + \sqrt{C_P} \sum_i \sqrt{K_{ci}} - C_{P_0} = 0, \quad (17)$$

Его физически разумное решение имеет вид

$$\sqrt{C_P} = \sqrt{\frac{1}{4} \left(\sum_i \sqrt{K_{ci}} \right)^2 + C_{P_0}} - \frac{1}{2} \sum_i \sqrt{K_{ci}},$$

откуда вытекает, что

$$\frac{\sum_i \sqrt{K_{ci}}}{\sqrt{C_P}} = \frac{2}{\sqrt{1 + 4C_{P_0} \left(\sum_i \sqrt{K_{ci}} \right)^{-2}} - 1}.$$

Подставив это равенство в выражение (16), получим формулу

$$\beta = \left[1 + \frac{2}{\sqrt{1 + 4C_{P_0} \left(\sum_i \sqrt{K_{ci}} \right)^{-2}} - 1} \right]^{-1}. \quad (18)$$

Величины K_{ci} можно вычислять по формуле для аппроксимации константы равновесия (11).

Переменная $\beta(T)$ представляет собой степень ассоциации, тогда как величина

$$\alpha(T) = 1 - \beta(T) = \sum_i C_{P_{i1}} / C_{P_0} \quad (19)$$

является степенью диссоциации молекул Р.

Если молекула Р диссоциирует лишь одним единственным образом, т. е. если вероятности распада по иным возможным каналам пренебрежимо малы, то выражения (18) и (19) перейдут соответственно в следующие выражения:

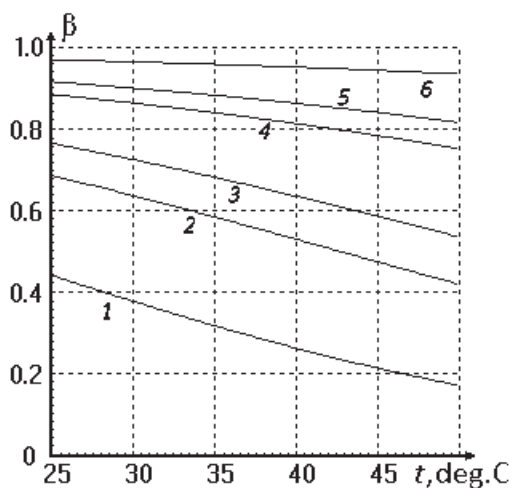


Рис. 3. Расчетные температурные зависимости степени ассоциации β димеров протеазы SARS-CoV-2 в водном растворе при различных концентрациях напуска C_{p_0} , мкмоль/л: 10 (1), 50 (2), 100 (3), 500 (4), 1000 (5), 10 000 (6).

Расчет выполнен по данным статьи [1]

значения последних. Дополнительно поставим задачу найти по возможности более простую связь при сохранении физической разумности, т. е. содержащую возможно меньшее количество подбираемых параметров, с тем чтобы улучшить обусловленность задачи. Образно говоря, подготовим своего рода «косвенный эксперимент», т. е. используем известные экспериментальные данные в качестве исходных для отыскания нужной информации о неизвестных параметрах.

Допустим, что мы способны сами измерять зависимость $C_p(T)$ или, что в литературе такая зависимость приведена (способы измерений $C_p(T)$ излагаются, например, в статье [1]). Вначале предположим, что изучаемая молекула Р диссоциирует лишь одним единственным образом. Если принять, что в качестве аппроксимации $K_c(T)$ можно использовать формулу (11), то с помощью выражения (20) получим:

$$C_p(T) = C_{p_0} \left[1 + \frac{2}{\sqrt{1 + 4 \frac{C_{p_0}}{A} \exp\left(\frac{W_d}{kT}\right)} - 1} \right]^{-1}. \quad (22)$$

Тогда переменную $C_p(T)$ можно аппроксимировать следующим выражением:

$$C_p(T) \approx A_1 \left[1 + \frac{2}{\sqrt{1 + 4 A_2 \exp\left(\frac{A_3}{T}\right)} - 1} \right]^{-1}, \quad (23)$$

содержащим всего три подбираемых параметра: A_1 , A_2 , и A_3 (см. кривую 1 на рис. 4).

Ввиду существенной нелинейности аппроксимации (23) и невозможности линеаризации, для нахождения численных значений параметров следует использовать метод Левенберга – Маркварта [13]. После нахождения значений параметров аппроксимации A_1 , A_2 и A_3 можно рассчитать значения C_{p_0} , A и W_d в соответствии с выражением (22).

Приведем результаты нашей аппроксимации данных работы [1]: среднеквадратичная интегральная невязка – 1,72 %; $A_1 = 9,701$, $A_2 = 1,93 \cdot 10^{-9}$, $A_3 = 6503$.

Расчет регрессионной неопределенности, а также степени мультиколлинеарности затруднителен из-за сильной нелинейности аппроксимации. Однако для контроля можно

$$\beta(T) = \left(1 + \frac{2}{\sqrt{1 + 4 C_{p_0} / K_c} - 1} \right)^{-1}; \quad (20)$$

$$\alpha(T) = 1 - \beta(T) = C_{p_1} / C_{p_0}. \quad (21)$$

На рис. 3 показана зависимость степени ассоциации β димеров протеазы SARS-CoV-2 от температуры при различных концентрациях напуска этих молекул в водном растворе. Расчет выполнен в настоящей работе по данным статьи [1], в соответствии с выражением (20); функция $K_c(T)$ вычислялась с помощью выражения (9).

Получение новой информации на основе известных данных

Выясним связь величин, которые можно измерять экспериментально (либо результаты измерений которых есть в литературе), с теми, которые не поддаются непосредственному измерению, — для того чтобы получить возможность вычислять

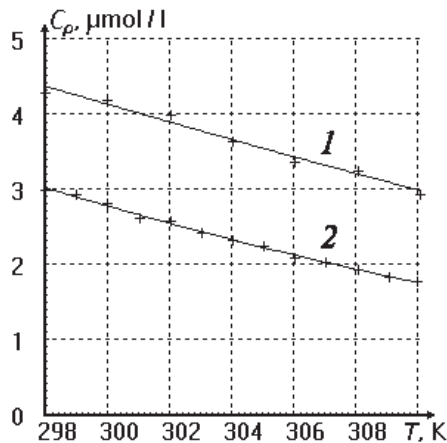


Рис. 4. Экспериментальные (символы) и аппроксимированные (линии) температурные зависимости концентрации недиссоциированных молекул в водном растворе ($C_{p_0} = 10$ мкмоль/л) для двух случаев:

1 – имелся один вариант диссоциации димер-мономер протеазы SARS-CoV-2 [1] (невязка 1,7 %); 2 (модельный) – наличие двух одновременных каналов диссоциации (невязка 1,3 %).

Выполнена аппроксимация выражением (23) по данным статьи [1]

сопоставить величины параметров, полученные из аппроксимации, с теми, которые известны из эксперимента (когда таковые имеются). Так например, в выражении (22) среди параметров была и величина C_{p_0} , которая была известна из экспериментов работы [1] и равна 10 мкмоль/л. Аппроксимация дала значение $C_{p_0} = 9,70$ мкмоль/л; погрешность составила 3 %, что вполне удовлетворительно.

Таким образом, результатов измерений одной зависимости $C_p(T)$ оказывается достаточно для оценки значений концентрации «сухого» вещества C_{p_0} энергии диссоциации молекулы W_d , а также предэкспоненциального множителя A в формуле (11). Заметим, что если анализы биожидкостей организмов проводятся *in vivo*, то величину C_{p_0} невозможно измерить непосредственно, так как биомолекулы при витальных температурах могут быть в значительной степени продиссоциированы. Знание же величины C_{p_0} может быть чрезвычайно важно при определении состояния организма.

Если термодиссоциация молекулы может протекать по нескольким различным каналам (см. реакцию (12)), то задача сводится к следующей аппроксимации:

$$C_p(T) = C_{p_0} \left[1 + \frac{2}{\sqrt{1 + \frac{4C_{p_0}}{\left(\sum_i \sqrt{A_i} \exp(-W_{di}/2kT) \right)^2 - 1}}} \right]^{-1}. \quad (24)$$

Видно, что выражение (24) содержит сумму спадающих экспонент, у которых численные значения предэкспоненциальных множителей и показателей подлежат определению. Известно [13 – 15], что такая задача в общем виде является плохо обусловленной, а ее решение – крайне неустойчивым по отношению к малым погрешностям исходных экспериментальных данных, без явной гарантии получения удовлетворительных результатов.

Впрочем, в частном случае, когда одна из величин W_{di} много меньше остальных, все члены с этими остальными окажутся в формуле (24) пренебрежимо малыми, по сравнению с членом с минимальной величиной W_{di} , и задача сведется к уже рассмотренной задаче (22), (23) с одной экспонентой.

В другом частном случае, когда имеется несколько минимальных величин W_{di} , но они

незначительно различаются по величине, как показали контрольные модельные расчеты, можно взять выражение для аппроксимации таким же, как выражения (22) и (23). Правда, теперь параметр A_3 уже не совпадает с энергией диссоциации для какой-то конкретной реакции типа (12), а делается просто подгоночным параметром. Но величину C_{p_0} все же можно определить с приемлемой точностью. Пример такой аппроксимации приведен на рис. 4 (кривая 2); здесь рассмотрен случай двух одновременных каналов диссоциации. Модельные константы равновесия (в мкмоль/л) принимались в следующем виде:

$$K_{c1}(T) \approx 2,1 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{6498}{T}\right); K_{c2}(T) \approx 3 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{7003}{T}\right).$$

Значение C_p в модели мы задавали равным 10 мкмоль/л. Модельные «экспериментальные данные» $C_p(T)^0$ были вычислены как решение уравнения (17), затем к ним добавлялась случайная погрешность, дававшая интегральную среднеквадратичную невязку 1,2 %. В итоге были найдены следующие значения параметров аппроксимации (23):

$$A_1 = 10,60, A_2 = 5,5 \cdot 10^{-10}, A_3 = 6593.$$

Отметим, что здесь аппроксимация (23) дала значение $C_{p_0} \approx 10,6$ мкмоль/л (погрешность составила 6 %), что говорит об удовлетворительной точности воспроизведения величины C_{p_0} . Другие параметры, как и ожидалось, можно сопоставлять с параметрами констант равновесия только по порядку величины.

Заключение

В работе показано, что провести априорный, чисто теоретический количественный расчет константы равновесия $K_c(T)$ с приемлемой точностью невозможно, так как для биомолекул пока нельзя теоретически рассчитать предэкспоненциальный множитель A в уравнении Аррениуса с допустимой точностью. Причина состоит в отсутствии количественной информации о многих параметрах, входящих в выражения, которые предлагаются имеющимися теориями.

Однако в процессе решения поставленной задачи удалось установить, что знание температурной зависимости доли недиссоциированных димеров $C_p(T)$ позволяет, в частности, не только определить расчетным путем концентрации «сухого» вещества C_{p_0} но и восстановить значения энергии диссоциации димера, а также температурные зависимости константы равновесия, степеней ассоциации и диссоциации биологических молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Silvestrini L., Belhaj N., Comez L., et al. The dimer-monomer equilibrium of SARS-CoV-2 main protease is affected by small molecule inhibitors // Scientific Reports. 2021. Vol. 11. 29 April. P. 9283.
2. Sakamoto S., Caaveiro J. M. M., Sano E., Tanaka Y., Kudou M., Tsumoto K. Contributions of interfacial residues of human interleukin15 to the specificity and affinity for its private α -receptor // Journal of Molecular Biology. 2009. Vol. 389. No. 5. Pp. 880–894.
3. Кузнецова Е. М., Байрамов В. М., Федорович Н. В., Шевельков В. Ф. Физическая химия в вопросах и ответах. Под ред. К. Ф. Топчиевой и Н. В. Федорович. М.: Изд-во Московского университета, 1981. 264 с.
4. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981. 262 с.
5. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985. 592 с.
6. Кубасов А. А. Химическая кинетика и катализ. В 2 ч. Часть 2. Теоретические основы химической кинетики. М.: Изд-во Московского университета, 2005. 158 с.
7. Степухович А. Д., Уманский В. М. Кинетика и механизм реакций тройной рекомбинации атомов и радикалов // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 8. С. 1356–1389.
8. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1988. 391 с.
9. Moratz T. J., Saunders T. D., Kushner M. J. High temperature kinetics in He and Ne buffered XeF lasers: The effect on absorption // Applied Physics Letters. 1989. Vol. 54. No. 2. Pp. 102–104.
10. Цыганов Д. Л. Константа скорости диссоциации двухатомной молекулы в рамках модели ударного возмущенного осциллятора (SFO-модель) // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 4. С. 543–555.

11. Вигасин А. А., Макаров В. Н. Константа скорости диссоциации двухатомных молекул и квазидвухатомных димеров // Вестник МГУ. Серия 2. Химия. 2000. Т. 41. № 5. С. 96–101.
12. Калиткин Н. Н. Численные методы. М.: Наука, 1978. 512 с.
13. Демиденко Е. З. Оптимизация и регрессия. М.: Наука, 1989. 296 с.
14. Головицкий А. П. Обратные задачи экспериментальной физики. Практические аспекты. СПб.: Изд-во СПбГТУ, 2001. 356 с.
15. Тайбин Б. З. Методы обнаружения параметров многоэкспоненциальных кривых релаксации. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1994. 104 с.

REFERENCES

1. Silvestrini L., Belhaj N., Comez L., et al., The dimer-monomer equilibrium of SARS-CoV-2 main protease is affected by small molecule inhibitors, Sci. Rep. 11 (29 April) (2021) 9283.
2. Sakamoto S., Caaveiro J. M. M., Sano E., et al., Contributions of interfacial residues of human interleukin15 to the specificity and affinity for its private α -receptor, J. Mol. Biol. 389 (5) (2009) 880–894.
3. Kuznetsova E. M., Bairamov V. M., Fedorovich N. V., Shevel'kov V. F., Fizicheskaya khimiya v voprosakh i otvetakh [Physical chemistry in questions and answers], Ed. by K. F. Topchiyev and N. V. Fedorovich, Moscow University Publ., Moscow, 1981 (in Russian).
4. Kondratiev V. N., Nikitin E. E., Gas-phase reactions: Kinetics and mechanisms, Springer, Berlin, 1981.
5. Panchenkov G. M., Lebedev V. P., Chemical kinetics and catalysis, Mir Publishers, Moscow, 1976.
6. Kubasov A. A., Khimicheskaya kinetika i kataliz, v 2 ch., Chast 2. Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy kinetiki [Chemical kinetics and catalysis, in 2 parts. Part 2: Theoretical foundations of chemical kinetics], Moscow University Publishing, Moscow, 2005 (in Russian).
7. Stepukhovich A. D., Umanskiy V. M., Kinetics and mechanism of three-body recombination of atoms and radicals, Russian Chemical Reviews. 38 (8) (1969) 590–607.
8. Denisov E. T., Kinetika gomogennykh khimicheskikh reaktsiy [Kinetics of homogeneous chemical reactions], High School Publishing, Moscow, 1988 (in Russian).
9. Moratz T. J., Saunders T. D., Kushner M. J., High temperature kinetics in He and Ne buffered XeF lasers: The effect on absorption, Appl. Phys. Lett. 54 (2) (1989) 102–104.
10. Tsyganov D. L., The rate constant of diatomic molecule dissociation within the shock forced oscillator model (SFO-model), High Temperature. 52 (4) (2014) 518–529.
11. Vigasin A. A., Makarov V. N., Dissociation rate constants for diatomics and quasidiatomic dimers. Moscow University Chemistry Bulletin. 41 (5) (2000) 300–304.
12. Kalitkin N. N., Chislennyye metody [Numerical methods], Nauka, Moscow, 1978 (in Russian).
13. Demidenko E. Z., Optimizatsiya i regressiya [Optimization and regression], Nauka, Moscow, 1989 (in Russian).
14. Golovitskii A. P., Obratnyye zadachi eksperimentalnoy fiziki. Prakticheskiye aspekty [Inverse problems of experimental physics: Practicality], SPSTU Publishing, St. Petersburg, 2001 (in Russian).
15. Taybin B. Z., Metody obnaruzheniya parametrov mnogoeksponentsialnykh krivykh relaksatsii [Detection procedure for finding the parameters of multi-exponential relaxation curves], SPbU Publishing, St. Petersburg, 1994 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ГОЛОВИЦКИЙ Александр Петрович — доктор физико-математических наук, профессор Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
alexandergolovitski@yahoo.com
ORCID: 0000-0003-4292-0959

КЛЮЧКОВСКАЯ Юлия Алексеевна — студентка Института электроники и телекоммуникаций Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
klyuchkovskaya2596@gmail.com

THE AUTHORS

GOLOVITSKII Alexander P.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
alexandergolovitski@yahoo.com
ORCID: 0000-0003-4292-0959

KLYUCHKOVSKAYA Julia A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
klyuchkovskaya2596@gmail.com

Статья поступила в редакцию 19.09.2022. Одобрена после рецензирования 15.11.2022. Принята 17.11.2022.

Received 19.09.2022. Approved after reviewing 15.11.2022. Accepted 17.11.2022.

Научная статья

УДК 532.542.4

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15406>

СТРУКТУРА ТРЕХМЕРНОГО ТЕЧЕНИЯ С ЛОКАЛЬНОЙ ТУРБУЛЕНТНОСТЬЮ В ОБЛАСТИ РАЗВЕТВЛЕНИЯ КАНАЛА КРУГЛОГО СЕЧЕНИЯ

Я. А. Гатаулин¹ ✉, Е. М. Смирнов¹,

В. М. Молочников^{2,3}, А. Н. Михеев³

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

² Казанский национальный исследовательский технический университет
имени А. Н. Туполева – КАИ, г. Казань, Россия;

³ Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук», г. Казань, Россия
✉ yakov_gataulin@mail.ru

Аннотация. Статья представляет результаты расчетно-экспериментального исследования течения с локальной турбулентностью в области разветвления канала круглого сечения, при входном числе Рейнольдса $Re = 1475$ и равном распределении расхода по двум ветвям. Численное решение задачи получено методом моделирования крупных вихрей (LES) по динамической модели Джермано – Лилли для оценки подсеточной вязкости. Эксперимент выполнен с использованием метода SIV. Находящиеся в согласии расчетные и опытные данные показывают, что непосредственно в области разветвления, как в прямом, так и в боковом каналах, в потоке выделяются зона струйного течения и рециркуляционная зона. Турбулентные напряжения значительны по величине лишь на участке длиной около четырех калибров. Вниз по потоку течение в обоих каналах реламинизируется.

Ключевые слова: разветвление кровотока, локальная турбулентность, метод моделирования крупных вихрей, SIV-измерение

Финансирование: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ), грант № 20-65-47018.

Для цитирования: Гатаулин Я. А., Смирнов Е. М., Молочников В. М., Михеев А. Н. Структура трехмерного течения с локальной турбулентностью в области разветвления канала круглого сечения // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2022. Т. 15. № 4. С. 81–94. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15406>

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.15406>

THE STRUCTURE OF A 3D FLOW WITH LOCAL TURBULENCE IN THE BRANCHING JUNCTURE OF A CIRCULAR-SECTION CHANNEL

Ya. A. Gataulin¹ ✉, E. M. Smirnov¹,

V. M. Molochnikov^{2,3}, A. N. Mikheev³

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

² Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev – KAI, Kazan, Russia;

³ FRC "Kazan Scientific Center of RAS", Kazan, Russia

✉ yakov_gataulin@mail.ru

Abstract. The paper presents the results of a computational and experimental studies of a flow with local turbulence in the branching juncture of a channel with a round cross-section for the inlet Reynolds number $Re = 1475$ and for equal flow rates in two branches. The numerical solution of the problem has been obtained by the LES technique using the Germano – Lilli dynamic model for estimating the subgrid viscosity. The experiment used the SIV method. The calculated and experimental data in agreement showed that a jet-flow zone and a recirculation one were distinguished in the flow, directly in the branching juncture both in the forward and in the side channels. Turbulent stresses were significant in magnitude only in the channel section about four gauges long. Downstream, the flow in both channels was relaminarized.

Keywords: blood flow branching, local turbulence, large eddy simulation, SIV measurement

Funding: The reported study was funded by Russian Science Foundation (Grant No. 20-65-47018).

For citation: Gataulin Ya. A., Smirnov E. M., Molochnikov V. M., Mikheev A. N., The structure of a 3D flow with local turbulence in the branching juncture of a circular-section channel, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 15 (4) (2022) 81–94. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15406>

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

Введение

Трубопроводные сети с разветвлениями широко используются для транспортировки жидкостей и газов в инженерных приложениях, например, в двигателях внутреннего сгорания, компрессорах, гидротурбинах и т. п. Типичные размеры и режимы работы перечисленных технических устройств с высокими значениями числа Рейнольдса определяют выраженный турбулентный характер течения на всем протяжении трубопроводной сети с разветвлениями.

Несколько иная ситуация возникает при обращении к вопросам гемодинамики сердечно-сосудистой системы человека. Течение крови в большинстве магистральных сосудов (артерий) характеризуется умеренными числами Рейнольдса (порядка 10^3), что порождает многоплановость проблемы развития турбулентных образований на участках сосудистого русла с резкими изменениями проходного сечения сосуда или же направления кровотока, включая случаи его разветвления.

Естественные бифуркации (разветвления) артерий являются типичным местом повышенного риска для возникновения и развития атеросклероза, одного из наиболее распространенных заболеваний, которое может привести к ишемическому инсульту, длительной нетрудоспособности человека или даже летальному исходу. Все это пробуждает интерес к детальному изучению трехмерной динамики кровотока в разветвленных артериях [1 – 3]. Область разветвления сосудистого русла иногда искусственно создается при хирургических операциях, которые ставят целью установку шунта (протеза) для восстановления кровотока по артерии, локально перекрытой вследствие развития патологии. При этом в анастомозах конец-в-бок (соединение протеза и сосуда) со временем может развиваться гиперплазия неоинтимы – чрезмерный рост тканей внутреннего слоя сосудов (интимы) в области шва, приводящий к зарастанию протеза.

Чаще всего основной причиной развития атеросклеротических бляшек и роста толщины неоинтимы считается низкое напряжение пристеночного сдвига. На эту взаимосвязь указывают результаты многочисленных исследований. Помимо самой величины сдвиговых напряжений, на рост внутреннего слоя стенки пораженного сосуда существенное влияние оказывает динамика изменения этого параметра: высокие градиенты напряжения трения на стенке во времени и пространстве коррелируют с ускоренным ростом бляшек и толщины интимы [4 – 6].



Возникновение аномальных (высоких или низких) значений поверхностного трения в области разветвления сосудов обусловлено сложной трехмерной динамикой течения. Локальная турбулизация потока в области разветвления сосуда может оказывать влияние на такие важные параметры, как положение и протяженность области рециркуляции, интенсивность пульсаций параметров кровотока, в том числе пристеночного напряжения сдвига. Это, в свою очередь, влияет на биохимические процессы в эндотелиальных клетках и может приводить к интенсивному росту интимы и, как следствие, зарастанию протеза.

В литературе имеется большое число работ, преимущественно численного характера, по исследованию вихревой структуры течения и его перехода к турбулентности (или же образования областей локальной турбулентности) в моделях кровеносных сосудов со стенозом [7 – 15]. В противоположность этому, практически отсутствуют публикации, посвященные систематическому изучению вопросов развития локальной турбулентности в областях разветвлений каналов, равно как и особенностей трехмерной структуры турбулизованного течения в этих областях при числах Рейнольдса порядка 10^3 .

Упомянем, однако, относительно недавнюю работу [16], в которой представлены результаты численного моделирования структуры полностью развитого турбулентного течения (при числе Рейнольдса порядка 10^6) и потерь давления на участке проточного тракта, где от основного канала круглого сечения ответвляется трубка несколько меньшего диаметра.

Настоящая расчетно-экспериментальная работа нацелена на прояснение картины динамики отрывного потока и возникновения турбулентности при протекании крови в анастомозах сосудов по типу конец-в-бок.

В связи с заявленной целью представлены методы и результаты экспериментального исследования, а также численного моделирования в среднем стационарного течения в канале с разветвлением, при числе Рейнольдса $Re = 1475$, близком к максимальному значению этого числа (по статистическим данным) для кровотока в бедренной артерии человека за период сердечных сокращений.

Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования выполнялись на специальной установке, схема которой показана на рис. 1. Движение жидкости в рабочем участке установки обеспечивается за счет статического напора, создаваемого напорным баком 1, установленным на жесткой раме. Постоянный уровень жидкости в этом баке (постоянный статический напор) поддерживается при помощи устройства перелива 2 и насоса 9, который перекачивает жидкость в напорный бак из бака-хранилища 7. Жидкость из напорного бака поступает в рабочий участок 10 через дозатор 3 с набором сопел различного проходного сечения. Требуемое значение расхода рабочей жидкости устанавливается через включение в работу определенного набора сопел. Рабочий участок имеет форму канала с ответвлением. Соотношение расходов жидкости, протекающей через основной участок и ответвление задается расходными шайбами 13, которые установлены в сливных магистралях 12. Соответствующие значения расхода контролируются прямыми измерениями веса жидкости, поступающей за требуемый промежуток времени через сливные магистрали в измерительные емкости, установленные на тензометрических весах 14.

Экспериментальная установка позволяет проводить исследования как для стационарного, так и для пульсирующего режимов течения. Создание пульсаций расхода в рабочем участке установки обеспечивается возвратно-поступательным движением поршня 4, приводимого в движение профилированным кулачком 5, который вращается электродвигателем 6 с частотным преобразователем.

Установка снабжена системой измерений мгновенных двумерных векторных полей скорости потока (*англ.* Smoke Image Velocimetry (SIV)) [17]. В качестве трассеров используются полиамидные частицы диаметром 5 мкм. Более высокая концентрация трассеров, по сравнению с методом цифровой трассерной визуализации потоков (*англ.* Particle Image Velocimetry (PIV)), способствует увеличению пространственного разрешения и снижению шумов измерений.

Рабочий участок установки представляет собой гладкую трубу с ответвлением, установленным под углом 60° (рис. 2). Внутренний диаметр основной трубы и ответвления,

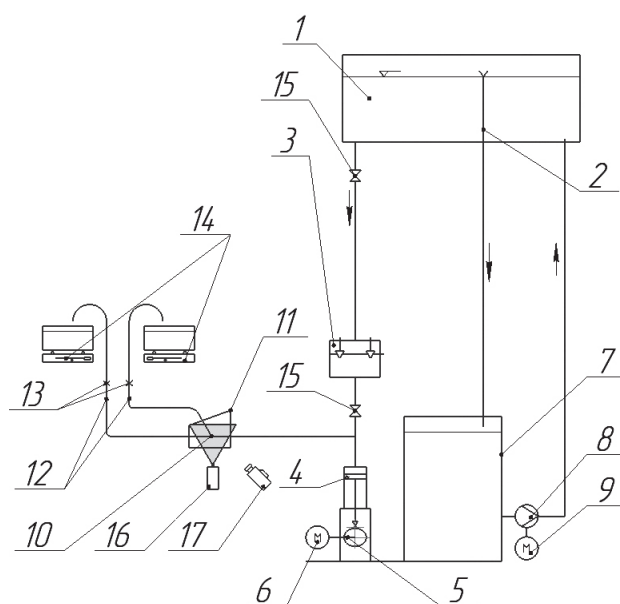


Рис. 1. Схема установки для исследования течения жидкости в канале с боковым разветвлением: 1 – напорный бак; 2 – система перелива; 3 – дозатор; 4 – поршень; 5 – кулачок; 6 – электродвигатель с частотным регулятором; 7 – бак-хранилище; 8 – насос; 9 – электропривод; 10 – рабочий участок; 11 – бокс; 12 – сливные магистрали; 13 – расходные шайбы; 14 – измерительные емкости с тензометрическими весами; 15 – запорные вентили; 16 – лазер; 17 – скоростная камера

выполненных из прозрачного поликарбоната, составляет $D = 17$ мм. В качестве рабочей жидкости используется водный раствор глицерина, массовая доля которого составляла 56,3 %. Для снижения погрешности результатов измерений, вызванной различием коэффициентов преломления рабочей жидкости и воздуха, рабочий участок размещался в заполненном глицерином боксе 11, выполненном в форме прямоугольного параллелепипеда.

Съемки картины течения методом SIV проводили в плоскости симметрии рабочего участка установки скоростной камерой Эверкам 2000-4М в световом ноже, создаваемом лазером непрерывного действия SSP-ST-532-NB-5-5-LED-VAC (длина волны излучения – 532 нм (ярко-зеленый цвет)). Камеру и лазер устанавливали на координатном устройстве, обеспечивающем их перемещение относительно рабочего участка.

Температура рабочей жидкости в опытах изменялась не более, чем на $0,5^\circ$, и ее контролировали при помощи аттестованного датчика температуры ТПТУ-1-1-100-142/0...100-0.25. Значение вязкости жидкости в условиях экспериментов составляло $\nu = 7,85 \cdot 10^{-6}$ м²/с, и его контролировали перед каждой серией опытов прямыми измерениями с помощью ви-

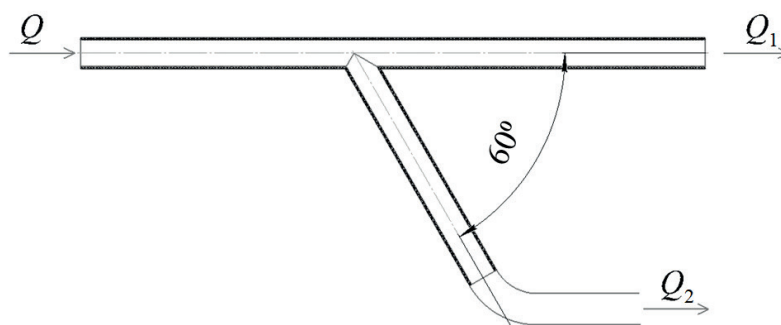


Рис. 2. Схема рабочего участка экспериментальной установки (см. поз. 10 на рис. 1): Q , Q_1 , Q_2 – расходы через основной канал и ответвления

скозиметра капиллярного ВПЖ (вискозиметр для прозрачных жидкостей), обладающего пределом погрешности 0,35 %.

Эксперименты выполнялись в условиях стационарного в среднем потока рабочей жидкости при числе Рейнольдса $Re = 1475$, рассчитанном по среднерасходной входной скорости U_b и диаметру D . Соотношение расходов через основной канал и ответвления составляло $Q_1/Q = Q_2/Q = 0,5$.

Аспекты численного моделирования

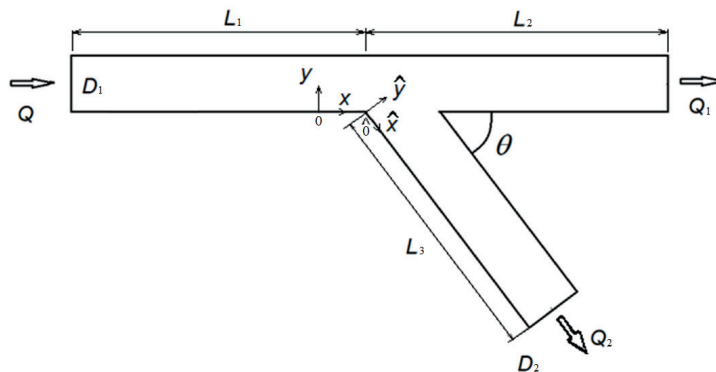


Рис. 3. Схема расчетной области при численном моделировании; показаны геометрия области и две введенные системы координат; D_i – диаметры каналов, $L_1 = L_2 = L_3 = 10D$

Геометрия расчетной области (рис. 3) при численном моделировании полностью соответствовала рабочему участку экспериментальной установки. На рис. 3 показаны две введенные системы координат. Начало декартовой системы x, y, z для основного канала располагается в плоскости симметрии, на стенке с примыкающим боковым каналом, на расстоянии, равном одному диаметру D канала (одному калибру) от точки разветвления (вершины тупого угла); ось x направлена вдоль потока. Начало декартовой системы координат $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$, введенной для бокового канала, располагается в вершине тупого угла (в начале разветвления); ось $\hat{x}$ направлена вдоль внешней стенки бокового канала, а ось $\hat{y}$ – в сторону внутренней стенки (образует с внутренней стенкой основного канала острый угол). Расчетная область включала входной участок протяженностью L_1 , равной $10D$, участок основного (прямого) канала после разветвления длиной $L_2 = 10D$ и боковой канал с длиной внешней стенки L_3 , также равной $10D$. Выбранные длины L_2 и L_3 достаточны для отсутствия какого-либо влияния искусственных граничных условий, накладываемых на выходах из расчетной области.

Численное моделирование исследуемого течения несжимаемой вязкой жидкости с постоянным коэффициентом вязкости выполняли по методу моделирования крупных вихрей (англ. Large Eddy Simulation (LES)) с применением динамической модели Джермано – Лилли [18, 19]. Расчеты проведены с привлечением гидродинамического «конечно-объемного» кода общего назначения ANSYS CFX, версия 18.2; уравнения гидродинамики в данном коде решаются в размерных величинах.

На входе в расчетную область задавалось распределение скорости, соответствующее профилю Пуазейля для развитого ламинарного течения в круглой трубе. Величина входной среднерасходной скорости U_b выбиралась из условия соответствия эксперименту по числу Рейнольдса $Re = 1475$. На выходе Q_1 (см. рис. 3) задавалось постоянное давление и «мягкие» граничные условия для скорости, на выходе Q_2 – условие заданного расхода (50 % от входного). На стенках ставилось условие прилипания.

Блочная расчетная гексаэдрическая сетка типа O-grid, фрагменты которой иллюстрируются на рис. 4, была построена с использованием программы ICEM CFD. В области разветвления продольный шаг сетки составлял $0,03D$, при этом максимальный поперечный шаг составлял $0,01D$. Общее число элементов сетки составляло около 6,5 млн. При вычислениях для аппроксимации конвективных слагаемых уравнений движения использовали центральную схему второго порядка точности, для производных по времени – трехслойную схему Эйлера. Шаг по времени составлял $0,0053t_s$ (t_s – временной масштаб

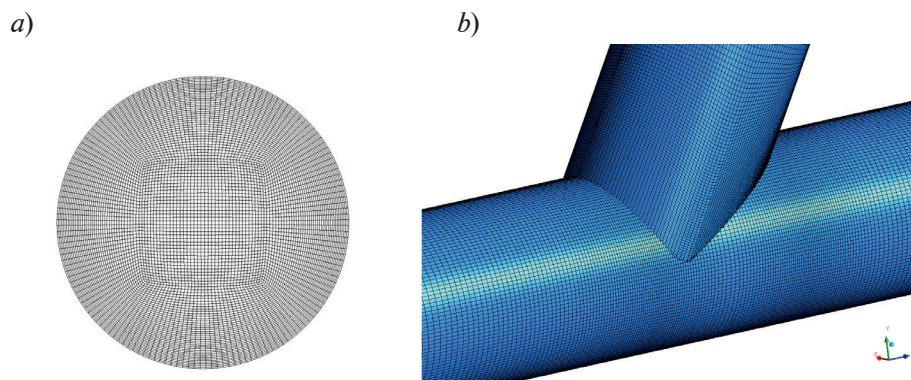


Рис. 4. Расчетные сетки в поперечном сечении (a) и в области разветвления (b)

задачи, $t_s = D/U_s$); такой выбор шага обеспечивал во всей расчетной области локальные значения числа Куранта, меньшие единицы.

Выборка, использованная для получения осредненных характеристик потока, накапливалась за период времени, равный $1050t_s$; предшествующий временной интервал, охватывающий около $600t_s$, был достаточен для выхода на статистически установившийся режим течения, при старте с нулевого поля скорости.

Расчеты проводились на кластере «Политехник – РСК Торнадо» суперкомпьютерного центра «Политехнический» (<http://www.scc.spbstu.ru>). Задача рассчитывалась на 18 двухпроцессорных узлах (Intel(R) Xeon(R) E5 2697v3) и распараллеливалась на 450 ядер; при этом для полного расчета требовалось около недели реального времени (76 тыс. ядро-часов).

Анализ и обсуждение полученных данных

Картины течения, полученные посредством визуализации экспериментальных и расчетных данных, показаны на рис. 5. Расчет и эксперимент дают схожую структуру течения. До разветвления течение ламинарное, далее вниз по потоку происходит потеря устойчивости сдвиговых слоев и последующая турбулизация течения. Высокоинтенсивные струи распространяются вдоль внутренних стенок разветвления (образующих острый угол), зоны турбулизированного течения примыкают к противоположным (внешним) стенкам.

Условимся осредненную по времени продольную (осевую) компоненту скорости и ее среднеквадратичную пульсацию в области основного канала обозначать как U и u_{rms} , а аналогичные величины в области бокового канала – теми же символами, но с крышечкой, т. е. как $\hat{U}$, $\hat{u}_{rms}$.

На рис. 6 показана изоповерхность Q -критерия [20], окрашенная в соответствии с локальными значениями среднеквадратичных пульсаций продольной скорости и дающая наглядное представление о наличии в области разветвления локализованных областей турбулизированного течения, заполненных разномасштабными вихревыми структурами.

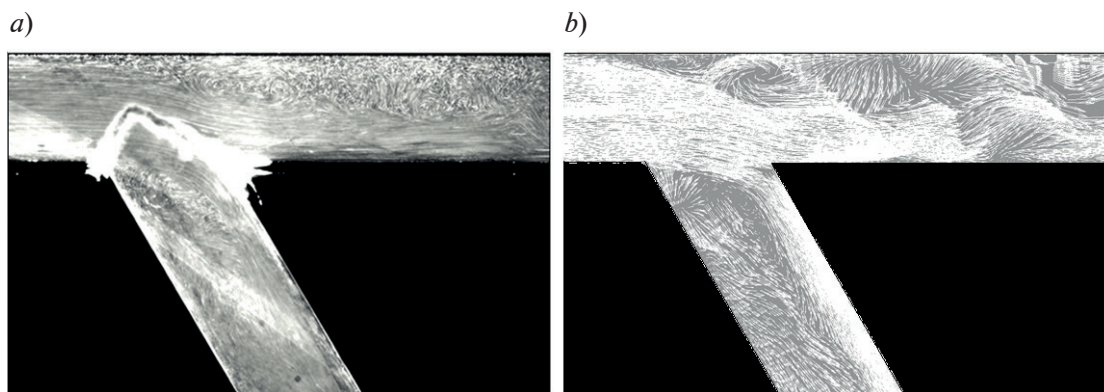


Рис. 5. Визуализация течения в плоскости симметрии канала: a – результат SIV-измерений, b – расчетное поле вектора скорости



Рис. 6. Иповерхность Q -критерия, окрашенная в соответствии со значениями среднеквадратичных пульсаций продольной скорости в двух ветвях канала

Измерения осредненной по времени продольной скорости и ее пульсаций выполняли в средней плоскости (плоскости симметрии) в сечениях рабочего участка со следующими нормированными координатами сечений:

для прямого канала

$$x/D = 0,00; 1,00; 1,58; 1,77; 2,17; 2,56; 3,15; 3,55; 4,34; 4,93;$$

для бокового канала

$$\hat{x}/D = 0,00; 0,20; 0,39; 0,59; 0,79; 1,38; 2,17; 2,76; 3,35.$$

На основе совокупности измеренных профилей продольной скорости и ее пульсаций посредством процедуры интерполяции в программе Tecplot360 были построены двумерные поля данных величин (рис. 7) в сопоставлении с расчетными данными.

Сравнение расчетных и экспериментальных полей продольной компоненты скорости (рис. 7) свидетельствует о хорошем качественном совпадении. За разветвлением можно выделить две основные области течения: высокоскоростные струи у внутренних стенок и рециркуляционные области у внешних стенок области разветвления. Однако обратное течение в зонах рециркуляции в прямом и боковом каналах, по данным расчетов, более интенсивное, в результате расчетная зона рециркуляции в боковом канале заметно больше экспериментальной.

После разветвления у внутренней стенки основного канала формируются высокоскоростная струя, максимальная скорость в которой почти в 1,5 раза превышает среднерасходную скорость U_b в канале до разветвления и, соответственно, почти в 3 раза превышает местную среднерасходную скорость, равную $0,5U_b$ с учетом отвода половины расхода в боковой канал. Вниз по потоку струя быстро теряет свою интенсивность. Продольный размер рециркуляционной области в прямом канале, по результатам расчетов и измерений, составляет примерно 3,2 и 4,0 калибра канала, соответственно.

В сдвиговых слоях, которые формируются на границе струи и низкоскоростной области, наблюдаются значительные поперечные градиенты скорости потока. В этих условиях сдвиговые слои теряют устойчивость. По мере развития нелинейных гидродинамических процессов максимальное значение пульсаций продольной компоненты скорости растет и в расчете достигает значений $u_{rms}/U_b \approx 0,45$ для прямого канала и $\hat{u}_{rms}/U_b \approx 0,20$ для бокового канала (рис. 7, c, d). В основном канале, при $x/D > 5$, распределение интенсивности пульсаций становится близким к равномерному, а в боковом канале относительно долго сохраняется картина с разделением поля $\hat{u}_{rms}$ на два слоя с разным уровнем интенсивности пульсаций. Экспериментальные данные указывают на те же тенденции, однако максимальный уровень пульсаций продольной скорости в прямом канале примерно на 30 % ниже.

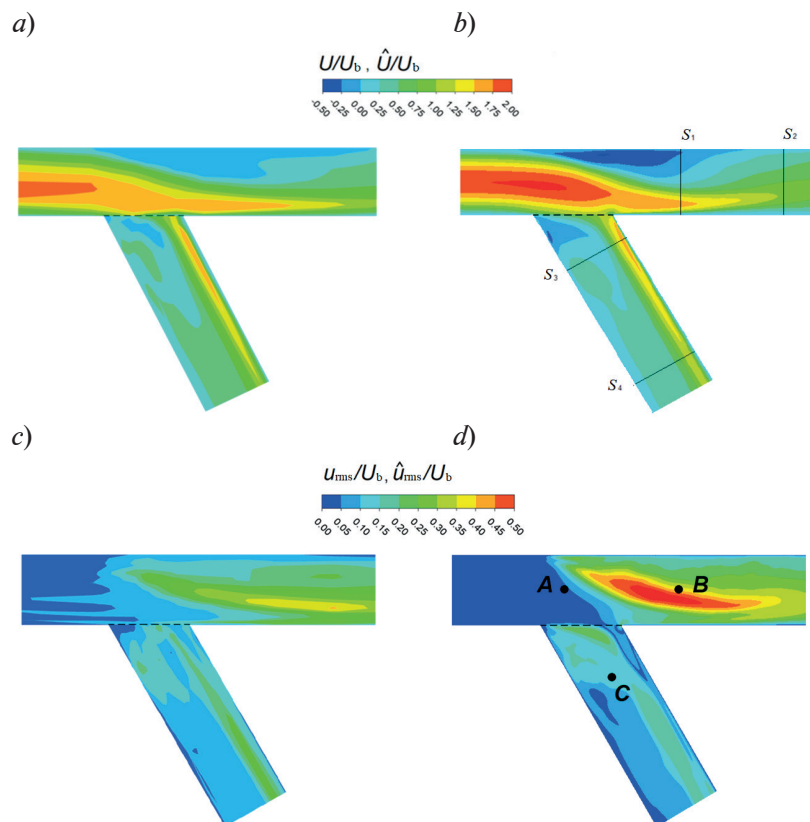


Рис. 7. Поля осредненной по времени продольной компоненты скорости (а, б) и среднеквадратичных значений пульсации этой компоненты (с, д):
а, с – эксперимент; б, д – расчет

На рис. 8 приведено сопоставление экспериментальных профилей осредненной продольной скорости с результатами численного моделирования при $x/D = 0,00$; 1,58 и 3,15 для прямого канала и $\hat{x}/D = 2,76$ для бокового. Результаты измерения продольной скорости потока на расстоянии одного калибра до разветвления (рис. 8, а) показали существенное отличие от профиля для развитого ламинарного течения в круглой трубе (профиль Пуазейля), в то время как по расчетному результату распределение скорости в данном сечении почти не отличается от профиля Пуазейля, заданного в качестве граничного условия на входе в расчетную область. Возможная причина проявившегося в эксперименте отличия профиля скорости на входном участке от профиля Пуазейля заключается в наличии остаточного вторичного (поперечного) течения, исходно возникшего в начале предвключенного прямого канала при прохождении потока через тройник (отсутствовал спрямляющий хонейкомб на входе в этот прямой канал).

Анализ данных на рис. 8 позволяет заключить, что, несмотря на указанное отличие, во входном профиле скорости, ниже по потоку наблюдается в целом удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных результатов (см. рис. 8, б – д).

Ввиду ограниченности экспериментальной информации, далее представлены и обсуждаются только результаты численного моделирования, дающие возможность глубже понять трехмерную структуру изучаемого течения.

На рис. 9 для четырех поперечных сечений ($S_1 - S_4$) модели (показаны сплошной линией на рис. 7, б) представлены поля осредненной продольной скорости с наложенными на них полями векторов поперечной скорости. Здесь также видно, что струи, которые сформировались в основном и боковом каналах, характеризуются относительно высокими локальными скоростями (они в 1,5 раза превышают масштабную скорость U_b). Вместе с тем, течению за разветвлением в обеих ветвях присуще наличие существенного по интенсивности поперечного (вторичного) течения в виде парного вихря (см. рис. 9, а, с). В основном канале вторичное течение ослабевает через два калибра, а затем вместо центральной пары вихрей формируется пара вихрей у боковых стенок с противоположной

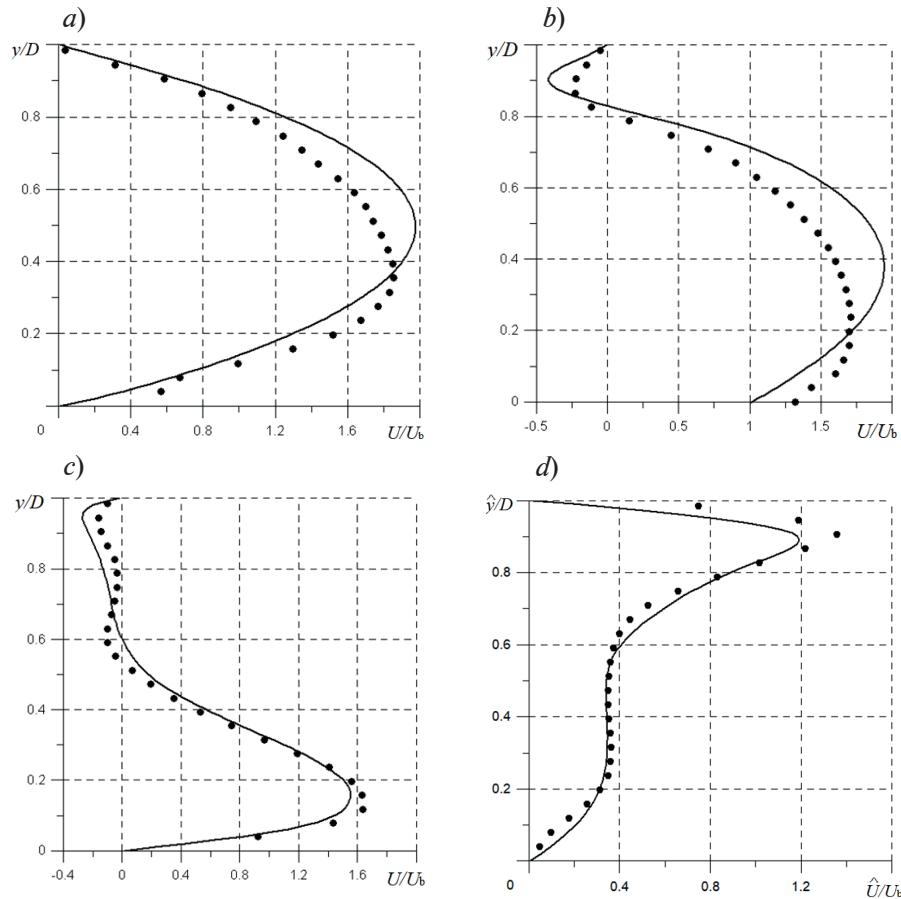


Рис. 8. Сопоставление расчетных (линии) и экспериментальных (точки) профилей осредненной по времени продольной скорости потока в прямом канале при разных значениях нормированных координат сечений x/D (a – c), а также в боковом канале при $\hat{x}/D = 2,76$ (d); $x/D = 0,00$ (a), 1,58 (b), 3,15 (c)

циркуляцией (см. рис. 9, b). В боковом канале вторичные вихри постепенно затухают по длине канала, направление циркуляции в них сохраняется. Не добавляя соответствующих иллюстраций на рис. 9, отметим также, что на расстоянии менее $10D$ за разветвлением поперечное течение почти полностью вырождается и распределение осредненной продольной скорости вновь приобретает осесимметричный «трубный» вид, с максимумом скорости в центре канала.

На рис. 10 проиллюстрированы временные изменения актуальной продольной скорости в четырех точках: по две на осях основного и бокового каналов (три из них показаны на рис. 7, d). Весьма примечательно, что течение в самом начале области разветвления, в частности около точки пересечения осей основного и бокового каналов, носит квазипериодический характер (см. рис. 10, a) с ведущей безразмерной частотой $Sh = fD/U_b \approx 0,51$. Однако вскоре за разветвлением (рис. 10, b, d) течение характеризуется нерегулярными пульсациями скорости потока, которые вызваны прохождением разномасштабных вихревых структур; последние сформировались в результате локальной турбулизации течения. Далее вниз по потоку амплитуда пульсаций заметно снижается (см. рис. 10, c).

На рис. 11 приведены продольные распределения осредненного по времени коэффициента трения на внешней и внутренней стенках каналов (в плоскости симметрии). Коэффициент трения вычислялся по формуле

$$C_f = \tau_w / (\rho U_b^2 / 2),$$

где τ_w – модуль вектора напряжения трения на стенке.

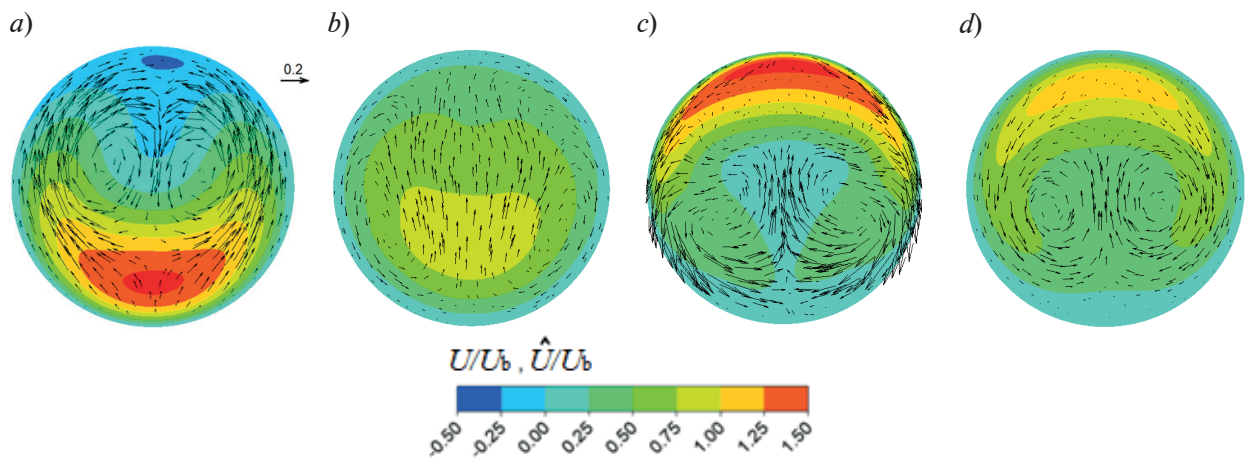


Рис. 9. Осредненные по времени поля продольной скорости с наложенными на них полями векторов поперечной скорости в четырех сечениях модели сосуда: $x/D = 3,15$ (a), $4,65$ (b), $\hat{x}/D = 1$ (c) и 3 (d)

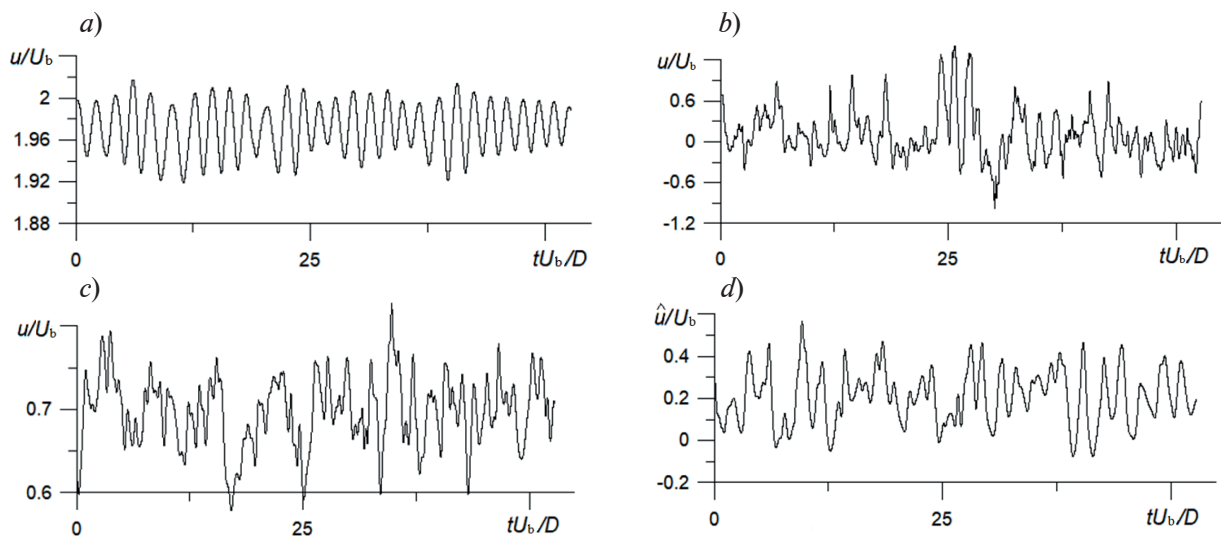


Рис. 10. Изменения во времени актуальной продольной скорости потока в канале с разветвлением, рассчитанные для разных точек (см. рис. 7, d): a — центр разветвления (точка A); b, c — на расстояниях $1,6D$ (точка B) и $10D$ (точка не обозначена) от центра разветвления по оси основного канала; d — на расстоянии $1,4D$ от центра разветвления по оси бокового канала (точка C)

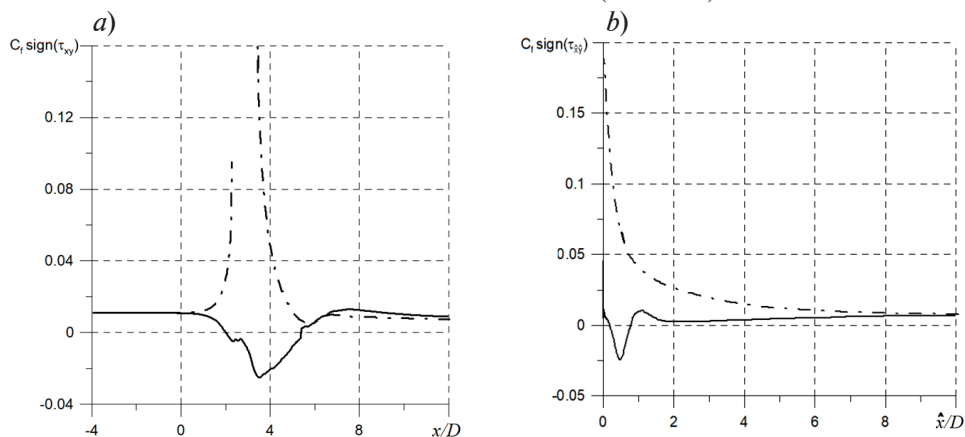


Рис. 11. Продольные изменения осредненного по времени коэффициента трения в основном (a) и боковом (b) каналах; приведены данные для внешней (сплошная линия) и внутренней (штрихпунктир) стенок разветвления



С целью выявления участков обратного течения, значения коэффициента трения, приведенные на графиках, рассчитаны с учетом знака продольных составляющих τ_{xy} и τ_{yx} вектора поверхностного напряжения в основном и боковом каналах.

На внутренних стенках каналов в области разветвления коэффициент трения относительно высок и локально превышает значение 0,011 (примерно в 20 раз), рассчитанное при данном числе Рейнольдса для входного ламинарного течения с распределением скорости в виде профиля Пуазейля.

На внешней стенке прямого канала коэффициент трения сопоставим с приведенным значением, а на внешней стенке бокового канала — в несколько раз меньше (в основном).

В областях возвратного течения максимальные по модулю значения коэффициента трения C_f приблизительно в два раза превосходят таковые на входном участке.

Заключение

Средствами физического эксперимента (техника SIV-измерений) и численного моделирования (метод LES) исследовано стационарное (в среднем) течение в канале круглого сечения с разветвлением, при числе Рейнольдса $Re = 1475$ и равном распределении расхода по двум ветвям. Результаты проведенных измерений и расчетов согласуются между собой и выявили следующие основные особенности исследуемого течения.

Входящее в область разветвления ламинарное течение теряет устойчивость, в результате чего в этой области быстро запускаются процессы турбулизации потока, с образованием разномасштабных вихревых структур, целиком заполняющих поперечное сечение как основного, так и бокового каналов. Быстрая турбулизация течения обусловлена формированием отрывных рециркуляционных зон и высокоградиентных слоев смещения на их границах. Турбулентные напряжения значительны по величине лишь на участке протяженностью около $4D$ (D — диаметр канала). Вниз по потоку течение в обоих каналах реламинизируется.

Осредненное по времени течение в каждой из ветвей характеризуется высокой неоднородностью продольного поля продольной скорости и наличием поперечного движения в виде пары вихрей, весьма интенсивных на первых нескольких калибрах. Поле коэффициента трения на стенке в области разветвления также характеризуется высокой неоднородностью, с наличием участков, где значения этого коэффициента либо на порядок выше значения, рассчитанного для входного потока, либо наоборот, в несколько раз ниже.

Комбинированное применение методов LES и SIV, несомненно, должно повысить качество предсказания характеристик локально турбулентного течения крови, развивающегося в анастомозах сосудов по типу конец-в-бок, а значит, получать более достоверные результаты, представляющие интерес для биомедицины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schirmer C. M., Malek A. M. Computational fluid dynamic characterization of carotid bifurcation stenosis in patient-based geometries // Brain and Behavior. 2012. Vol. 2. No. 1. Pp. 42–52.
2. Filardi V. Carotid artery stenosis near a bifurcation investigated by fluid dynamic analyses // Neuroradiology Journal. 2013. Vol. 26. No. 4. Pp. 439–453.
3. Li C.-H., Gao B.-L., Wang Ji.-W., Liu J.-F., Li H., Yang S.-T. Hemodynamic factors affecting carotid sinus atherosclerotic stenosis // World Neurosurgery. 2019. Vol. 121. Pp. 262–276.
4. Haruguchi H., Teraoka S. J. Intimal hyperplasia and hemodynamic factors in arterial bypass and arteriovenous grafts: a review // Artificial Organs. 2003. Vol. 6. No. 4. Pp. 227–235.
5. McGah P. M., Leotta D. F., Beach K. W., Riley J. J., Aliseda A. A longitudinal study of remodeling in a revised peripheral artery bypass graft using 3D ultrasound imaging and computational hemodynamics // Journal of Biomechanical Engineering. 2011. Vol. 133. No. 4. P. 041008 (10p.).
6. Donadoni F., Pichardo-Almaraz C., Bartlett M., Dardik A., Homer-Vanniasinkam S., Dnaz-Zuccarini V. Patient-specific, multi-scale modeling of neointimal hyperplasia in vein grafts // Frontiers in Physiology. 2017. Vol. 8. 18 April. P. 0022 (10p.).
7. Mittal R., Simmons S. P., Udaykumar H. S. Application of large-eddy simulation to the study

of pulsatile flow in a modelled arteria stenosis // *Journal of Biomechanical Engineering*. 2001. Vol. 123. No. 4. Pp. 325–332.

8. **Mittal R., Simmons S. P., Najjar F.** Numerical study of pulsatile flow in a constricted channel // *Journal of Fluid Mechanics*. 2003. Vol. 485. 25 May. Pp. 337–378.

9. **Sherwin S. J., Blackburn H. M.** Three-dimensional instabilities and transition of steady and pulsatile flows in an axisymmetric stenotic flows // *Journal of Fluid Mechanics*. 2005. Vol. 533. 25 June. Pp. 297–327.

10. **Blackburn H. M., Sherwin S. J.** Instability modes and transition of pulsatile stenotic flow: pulse-period dependence // *Journal of Fluid Mechanics*. 2007. Vol. 573. February. Pp. 57–88.

11. **Varghese S. S., Frankel S. H., Fischer P. F.** Direct numerical simulation of stenotic flows. Part 1. Steady flow // *Journal of Fluid Mechanics*. 2007. Vol. 582. 10 July. Pp. 253–280.

12. **Varghese S. S., Frankel S. H., Fischer P. F.** Direct numerical simulation of stenotic flows. Part 2. Pulsatile flow // *Journal of Fluid Mechanics*. 2007. Vol. 582. 10 July. Pp. 281–318.

13. **Molla M. M., Paul M. C., Roditi G.** LES of additive and non-additive pulsatile flows in a model arterial stenosis // *Computer Methods in Biomechanics and Biomedical Engineering*. 2010. Vol. 13. No. 1. Pp. 105–120.

14. **Paul M. C., Molla M. M.** Investigation of physiological pulsatile flow in a model arterial stenosis using large-eddy and direct numerical simulations // *Applied Mathematical Modelling*. 2012. Vol. 36. No. 9. Pp. 4393–4413.

15. **Гатаулин Я. А., Смирнов Е. М.** Численное исследование структуры и локальной турбулизации течения в кровеносном сосуде с односторонним стенозом // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. 2021. Т. 14. № 1. С. 72–84.

16. **Sukhapure K., Burnsa A., Mahmuda T., Spooner J.** CFD modelling and validation of head losses in pipe bifurcations // 13th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics. Pp. 489–494.

17. **Михеев Н. И., Душин Н. С.** Метод измерения динамики векторных полей скорости турбулентного потока по видеосъемке дымовой визуализации // *Приборы и техника эксперимента*. 2016. № 6. С. 114–122.

18. **Germano M., Piomelli U., Moin P., Cabot W. H.** A dynamic subgridscale eddy viscosity model // *Physics of Fluids*. 1991. Vol. 3. No. 7. Pp. 1760–1765.

19. **Lilly D. K.** A proposed modification of the Germano subgrid-scale closure method // *Physics of Fluids*. 1992. Vol. 4. No. 3. Pp. 633–635.

20. **Jeong J., Hussain F.** On the identification of a vortex // *Journal of Fluid Mechanics*. 1995. Vol. 285. 25 February. Pp. 69–94.

REFERENCES

1. **Schirmer C. M., Malek A. M.**, Computational fluid dynamic characterization of carotid bifurcation stenosis in patient-based geometries, *Brain Behav.* 2 (1) (2012) 42–52.

2. **Filardi V.**, Carotid artery stenosis near a bifurcation investigated by fluid dynamic analyses, *Neuroradiol. J.* 26 (4) (2013) 439–453.

3. **Li C-H., Gao B-L., Wang Ji-W., et al.**, Hemodynamic factors affecting carotid sinus atherosclerotic stenosis, *World Neurosurg.* 121 (2019) 262–276.

4. **Haruguchi H., Teraoka S. J.**, Intimal hyperplasia and hemodynamic factors in arterial bypass and arteriovenous grafts: a review, *Artif. Organs.* 6 (4) (2003) 227–235.

5. **McGah P. M., Leotta D. F., Beach K. W., et al.**, A longitudinal study of remodeling in a revised peripheral artery bypass graft using 3D ultrasound imaging and computational hemodynamics, *J. Biomech. Eng.* 133 (4) (2011) 041008.

6. **Donadoni F., Pichardo-Almaraz C., Bartlett M., et al.**, Patient-specific, multi-scale modeling of neointimal hyperplasia in vein grafts, *Front. Physiol.* 8 (18 April) (2017) 0022 (10 p.).

7. **Mittal R., Simmons S. P., Udaykumar H. S.**, Application of large-eddy simulation to the study of pulsatile flow in a modelled arteria stenosis, *J. Biomech. Eng.* 123 (4) (2001) 325–332.

8. **Mittal R., Simmons S. P., Najjar F.**, Numerical study of pulsatile flow in a constricted channel, *J. Fluid Mech.* 485 (25 May) (2003) 337–378.

9. **Sherwin S. J., Blackburn H. M.**, Three-dimensional instabilities and transition of steady and pulsatile flows in an axisymmetric stenotic flows, *J. Fluid Mech.* 533 (25 June) (2005) 297–327.

10. **Blackburn H. M., Sherwin S. J.**, Instability modes and transition of pulsatile stenotic flow: pulse-period dependence, *J. Fluid Mech.* 573 (2007) (February) 57–88.
11. **Varghese S. S., Frankel S. H., Fischer P. F.**, Direct numerical simulation of stenotic flows. Part 1. Steady flow, *J. Fluid Mech.* 582 (10 July) (2007) 253–280.
12. **Varghese S. S., Frankel S. H., Fischer P. F.**, Direct numerical simulation of stenotic flows. Part 2. Pulsatile flow, *J. Fluid Mech.* 582 (10 July) (2007) 281–318.
13. **Molla M. M., Paul M. C., Roditi G.**, LES of additive and non-additive pulsatile flows in a model arterial stenosis, *Computer Methods in Biomechanics and Biomedical Engineering.* 13 (1) (2010) 105–120.
14. **Paul M. C., Molla M. M.**, Investigation of physiological pulsatile flow in a model arterial stenosis using large-eddy and direct numerical simulations, *Appl. Math. Model.* 36 (9) (2012) 4393–4413.
15. **Gataulin Ya. A., Smirnov E. M.**, A flow in the blood vessel with a one-side stenosis: numerical study of the structure and local turbulization, *St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics.* 14 (1) (2021) 72–84.
16. **Sukhapure K., Burnsa A., Mahmuda T., Spooner J.**, CFD modelling and validation of head losses in pipe bifurcations, In book: 13th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics. 489–494.
17. **Mikheev N. I., Dushin N. S.**, A method for measuring the dynamics of velocity vector fields in a turbulent flow using smoke image-visualization videos, *Instruments and Experimental Techniques.* 59 (6) (2016) 882–889.
18. **Germano M., Piomelli U., Moin P., Cabot W. H.**, A dynamic subgrid-scale eddy viscosity model, *Phys. Fluids.* 3 (7) (1991) 1760–1765.
19. **Lilly D. K.**, A proposed modification of the Germano subgrid-scale closure method, *Phys. Fluids.* 4 (3) (1992) 633–635.
20. **Jeong J., Hussain F.**, On the identification of a vortex, *J. Fluid Mech.* 285 (25 February) (1995) 69–94.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ГАТАУЛИН Яков Александрович — ассистент Высшей школы прикладной математики и вычислительной физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
yakov_gataulin@mail.ru
ORCID: 0000-0002-0200-6508

СМИРНОВ Евгений Михайлович — доктор физико-математических наук, профессор Высшей школы прикладной математики и вычислительной физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
emsmirnov2003@mail.ru
ORCID: 0000-0002-7218-6372

МОЛОЧНИКОВ Валерий Михайлович — доктор технических наук, профессор Казанского национального исследовательского технического университета имени А. Н. Туполева — КАИ, г. Казань, Республика Татарстан, Россия.

420111, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, 10
vmolochnikov@mail.ru
ORCID: 0000-0001-8182-6856

МИХЕЕВ Андрей Николаевич — кандидат технических наук, научный сотрудник Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук», г. Казань, Республика Татарстан, Россия.

420111, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского 2/31
AndreiRonnieMiheev@yandex.ru
ORCID: 0000-0002-8687-8994

THE AUTHORS

GATAULIN Yakov A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
yakov_gataulin@mail.ru
ORCID: 0000-0002-0200-6508

SMIRNOV Evgueni M.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
emsmirnov2003@mail.ru
ORCID: 0000-0002-7218-6372

MOLOCHNIKOV Valery M.

Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev – KAI
10, K. Marx St., Kazan, Tatarstan, 420111, Russia
vmolochnikov@mail.ru
ORCID: 0000-0001-8182-6856

MIKHEEV Andrei N.

Federal Research Center ‘Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences’
2/31, Lobachevsky St., Kazan, Tatarstan, 420111, Russia
AndreiRonnieMiheev@yandex.ru
ORCID: 0000-0002-8687-8994

*Статья поступила в редакцию 01.10.2022. Одобрена после рецензирования 17.10.2022.
Принята 17.10.2022.*

Received 01.10.2022. Approved after reviewing 17.10.2022. Accepted 17.10.2022.

Atom physics and physics of clusters and nanostructures

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15407>

LOCALIZED SURFACE PLASMONS OF GOLD NANOPARTICLES

R. D. Mansoor ¹, A. K. Abed ², T. Dakhil ¹, A. H. Al-Khursan ²✉

¹ Al-Muthanna University, As Samawah, Iraq;

² University of Thi-Qar, Nassiriyah, Iraq

✉ ameen_2all@yahoo.com

Abstract. In this paper, gold nanoparticle far-field and near-field optical responses are studied and simulated numerically. The electromagnetic field was excited by an electric dipole near one end of the nanorod, which is used to model the emission of a quantum dot. Another excitation method was also simulated in which an incident plane wave was used. The excitation of dark plasmon modes of the gold nanorod is presented. The Poynting equation was solved numerically to study the influence of the gold nanorod on the dipole radiative power. In addition, the extinction cross section of the gold nanoparticle illuminated by the incident plane wave was calculated to estimate the amount of the scattered and absorbed light.

Keywords: biosensing, extinction cross section, nanoparticle, plasmon, Raman scattering

For citation: Mansoor R. D., Abed A. K., Dakhil T., Al-Khursan A. H., Localized surface plasmons of gold nanoparticles, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 15 (4) (2022) 95–103. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15407>

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 535.36, 535.36:546.59

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15407>

ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПЛАЗМОНЫ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

Р. Д. Мансур ¹, А. К. Абед ², Т. Дахил ¹, А. Х. Аль-Хурсан ²✉

¹ Университет Аль Матанна, г. Эс-Самава, Ирак;

² Университет Ди-Кар, г. Насирия, Ирак

✉ ameen_2all@yahoo.com

Аннотация. В статье изучены и численно промоделированы оптические характеристики наночастиц золота в специально возбужденных электромагнитных полях (дальнем и ближнем). Электромагнитное поле возбуждали электрическим диполем вблизи одного из концов наностержня, который служил для моделирования излучения квантовой точки. Для моделирования другого метода возбуждения была использована падающая плоская волна. Представлено возбуждение темных плазмонных мод золотого наностержня. Чтобы установить влияние такого наностержня на мощность дипольного излучения, было численно решено уравнение Пойнтинга. Кроме того, с целью оценки количества рассеянного и поглощенного света было рассчитано поперечное сечение экстинкции наночастицы золота, освещенной падающей плоской волной.

Ключевые слова: биочувствительность, поперечное сечение экстинкции, наночастица, плазмон, комбинационное рассеяние

Для цитирования: Мансур Р. Д., Абед А. К., Дахил Т., Аль-Хурсан А. Х. Локализованные поверхностные плазмоны наночастиц золота // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2022. Т. 15. № 4. С. 95–103. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15407>

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

1. Introduction

Surface plasmons were first observed by Wood in 1902 [1] as unexplained features in the reflection spectra of metallic particles; later, Mie [2] proposed the theory of light scattering by nanoparticles. The theoretical description of the energy loss encountered by electrons traveling in metals, given by Pines [3], was considered the first explanation of the surface plasmons. Pines introduced the term plasmons to describe the free electron oscillations in metals responsible for the energy loss. After that, Ritchie [4] theoretically investigated the electron energy loss in thin metal layers, and the term ‘surface plasmons’ was introduced. Since then, surface plasmons have found enormous applications in different fields such as biosensors, solar cells, and subwave length imaging [5].

Plasmons in metals are described as coherent oscillations of the electrons in the conduction bands [6]. Plasmons either propagate along the surface of the metal (surface plasmons) or inside the metal (bulk plasmons). Illuminating metals allows for coupling photon energy to the oscillated electrons and exciting surface plasmons polaritons (SPPs) [7]. SPPs can be either propagating waves, which occur at the interface between metal and dielectric, or a localized SPP in small-sized particles (smaller or comparable to the photon wavelengths). The propagating SPPs are confined at the metal – dielectric interface and decays exponentially based on the dielectric and metal refractive indices. The propagating SPPs can be excited by illuminating the metal – dielectric interface by free-space light wave only if the SPPs and light wave's propagation constants are coinciding. Different arrangements were proposed to create coupling between light and SP to excite the propagating SPPs [8].

Localized surface plasmons (LSPs) are the most outstanding optical property of small-sized metallic particles. The electromagnetic (EM) field of light will excite the conducting electrons to produce collective oscillations, which are the origin of these optical properties. EM field results in the displacing of conducting electrons from the positive metal lattice. However, the attraction force will act as a restoring force to return the cloud of electrons to its original levels. A resonance behavior will lead to the excitation of LSP, as shown in Figs. 1 and 2. A comparison between the propagating and localized SPP shows that the EM wave of the propagating SPP is decaying slower than that of the localized one. In addition, the propagating SPPs (PSPPs) have a frequency range, while the localized SPPs (LSPPs) are discrete modes. LSPPs differ from the PSPPs in the excitation process. While the PSPPs require a special arrangement for light coupling, LSPPs are excited directly by illuminating nanoparticles with free-space light. The similarity between LSPPs and PSPPs is that both are lossy modes. The frequency of LSPPs modes depends on the geometry of the particle and metal type, while the shape and size of the particle are of great importance to determine its resonance frequency. The frequency band for spherical nanoparticles (NPs) is located in the visible band. At the same time, that of cylindrical NPs is near red shifted. In addition, the quality factor of modes for gold nanorods is higher than that of spherical counter part due to the lower ohmic loss in the near red band compared to the visible region.

In this paper, LSPPs are studied and modelled numerically to estimate the effect of the excitation of the LSP on the far and near field optical response of spherical and nanorod particles. Spherical NPs are studied first, and the absorption cross section is calculated. Excitation of LSPs in small-sized spherical particles is of great importance in fabricating low-cost solar cells. The effect of particle shape was also studied by simulating nanorods. Excitation of the LSPs in nanorods leads to an enhancement of the electric field results from a dipole in close proximity

of nanorods, which can be used in many applications based on the enhanced Raman scattering.

The rest of this paper is organized as follows: Section 2 is devoted to introducing the theoretical modelling of the localized surface plasmons. In Section 3, the numerical results were introduced and discussed. Finally, the conclusions are in Section 4.

2. Theoretical modelling of LSPPs

Spherical NPs. Surface plasmons are excited by the attractive force resulting from the interaction of light and free electrons of metallic nanoparticles. To analyze SPP modes, Maxwell's equations need to be solved using the appropriate boundaries. However, the resulted mathematical equations will not describe what the SPPs are. To understand the physical implication of SPPs, let us consider the particle illuminated by the electromagnetic field of light (see Fig. 1).

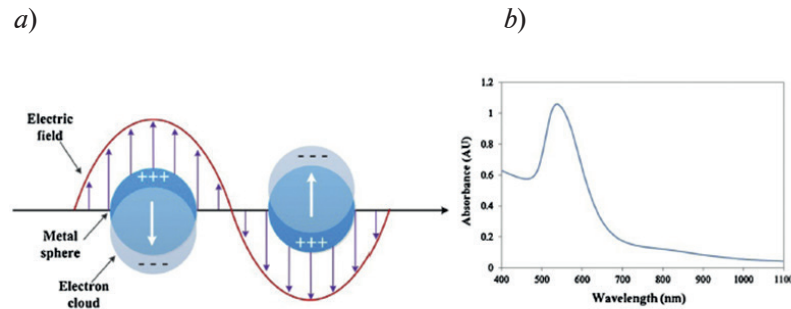


Fig. 1 [9]. The electrons' oscillations due to the plane EM wave: schematic representation (a) and the absorption spectrum (b)

This field will lead to accumulating electrons on one side, leaving the positive charge on the other side in a similar manner of an electric dipole. The electric field inside the particle will be generated due to the dipole effect opposite to that of the light to restore the electrons to its equilibrium position. For the oscillated electrons, the kinetic and electrostatic energies result from the incident light, therefore the excitement of SPP inside the nanoparticle leads to the partial extinguishing of the light due to the conservation of energy. Calculating the optical absorption spectrum provides a good method to notice the excitation of the SPPs. Absorption cross section of a particle is a measure of the absorption efficiency; if a given nanoparticle absorbs half of the photons hitting its surface, then the absorbing cross section is the half of its geometrical sector. In addition to the absorbing, light also can be scattered in different directions and the scattering cross section can be calculated. The sum of scattering and absorption cross sections is called the extinction cross section, which is of great importance for nanoparticles SPPs calculations.

To obtain the scattering cross section of spherical metallic NPs, the ratio of the total radiated power of the dipole to the intensity of the exciting wave was calculated in Ref. [9] as below.

The scattering cross section is

$$\sigma_{scatter} = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} \right|^2, \quad (1)$$

where k is the magnitude of the wave vector of the incident light, ϵ_m and ϵ_d are the permittivity of the metal and its surrounding respectively, and a is the radius of the spherical NP.

Using the Poynting's theorem [10], the absorption cross section is

$$\sigma_{abs} = 4\pi k a^3 I_m \left(\frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} \right). \quad (2)$$

Finally, the extinction cross section is defined as the sum of the absorption and scattering cross sections, as below:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{sca}. \quad (3)$$

Exploiting SPPs in metallic nanoparticles based solar cells can increase the efficiency of solar panels, the large scattering cross section of NPs allows for high scattering of light at the surface

of the panel. As a result, the absorption layer will decrease, leading to a big reduction in the fabrication cost [11].

Nanorods. The surface plasmon is strongly affected by the shape of nanoparticle since the restoring force of the accumulated electrons depends mainly on the particle geometry as shown in Fig. 2. In this figure, the electrons accumulated along the rod axis generate different plasmons (longitudinal plasmon) from that of perpendicular direction (transversal plasmons) [12].

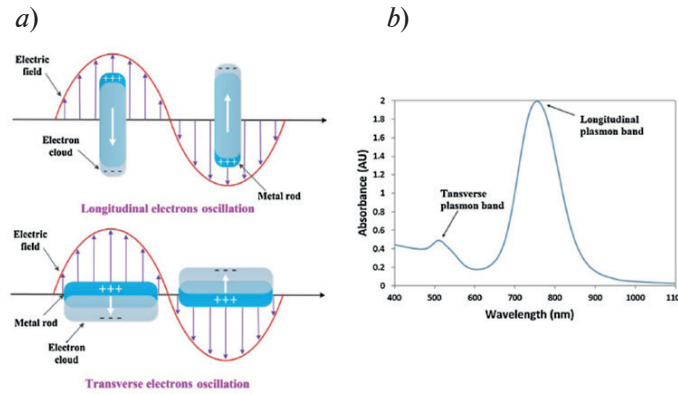


Fig. 2 [12]. The electrons' longitudinal and transverse oscillations due to the plane EM wave: schematic representation (a) and the absorption cross section (b)

For transversal plasmons, the resonant frequency is slightly higher than that for spherical NPs and it is insensitive to the change of aspect ratio, while that of the longitudinal plasmons is lower when the aspect ratio of the nanorod increases. The longitudinal plasmon bands are highly affected by the dielectric properties of the metallic NP as well as the surrounding medium, and the excitation of longitudinal plasmon results in a high absorption of light. The extinction cross section can be calculated based on the Gan's theory [11] as below:

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi V N \epsilon_m^{3/2}}{3\lambda} \sum_j \frac{\left(\frac{1}{P_j^2} \right) \epsilon_i}{\left(\epsilon_r + \left(\frac{1-P_j}{P_j} \right) \epsilon_m \right)^2 + \epsilon_i^2}, \quad (4)$$

where P_j is the depolarization factor and V is the particle volume.

The depolarization factor for nanorods is described as below:

$$P_{length} = \frac{1-e^2}{e^2} \left[\frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) - 1 \right], \quad (5)$$

$$P_{width} = \frac{1-P_{length}}{2}, \quad (6)$$

where e is given by

$$e^2 = 1 - (\text{aspect ratio})^{-2}, \quad (7)$$

and the aspect ratio is the length/width ratio of the nanorod.

Eq. (7) shows that any change in the aspect ratio will lead to a high change in the plasmon band as shown in Fig. 2.

An important application of the longitudinal plasmons is the enhancement of emitters scattering near the nanorods. It is described as the surface-enhanced Raman scattering (SERS) which is called the lightning rod effect. The nanoantenna is another application for optical nanorods where the fluorescence of an emitter placed close to the nanorod can be enhanced. Finally, due to the high sensitivity of the nanorods optical response to the refractive index of the surrounding medium, nanorods are used in biosensing applications.

Section 3 will present a numerical modelling of both a spherical NP and a nanorod made of gold. The scattering and absorption cross sections for the spherical NP will be calculated numerically and the SERS in the gold nanorod is modelled.

3. CST simulation of nanoparticles

A 3D simulation software is used to numerically calculate the optical properties of a nanoparticle exposed to an EM field. CST is a 3D EM solver that solves Maxwell's equation in both the time domain with Finite integration method (FIT) and frequency domain with Finite element method (FEM). A spherical nanoparticle and cylindrical nanorod were simulated using frequency domain solver as below.

Spherical NPs simulation. A spherical gold nanoparticle is modelled first using CST with a plane wave source to model the electromagnetic field of light. The radius of nanoparticle was taken as 20 nm to calculate the absorption cross section numerically. For plasmonic applications, two quantities should be calculated. First, the electric field distribution on the outer surface of the spherical NP and the other one is the absorption cross section. Fig. 3 shows the electric field distribution due to the excitation of LSP, while Fig. 4 shows the absorption cross section of the gold nanoparticle. As shown in Fig. 3, the excitation of the LSP results in an increase in field strength at the NP surface. This plasmon is called bright plasmon due to the scattering of light. In the other hand, Fig. 4 shows clearly an increase in light absorption due to the light coupling with the surface plasmon. Comparison of Figs. 3 and 4 with Fig. 1 shows a good agreement with the published results and allows for using the CST in the modelling of gold nanorods as presented in the next section.

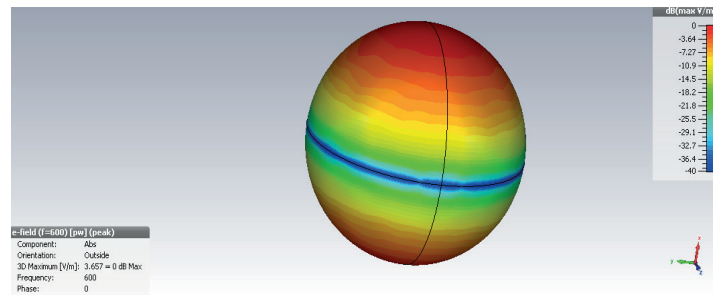


Fig. 3. The electric field distribution on the surface of a spherical nanoparticle

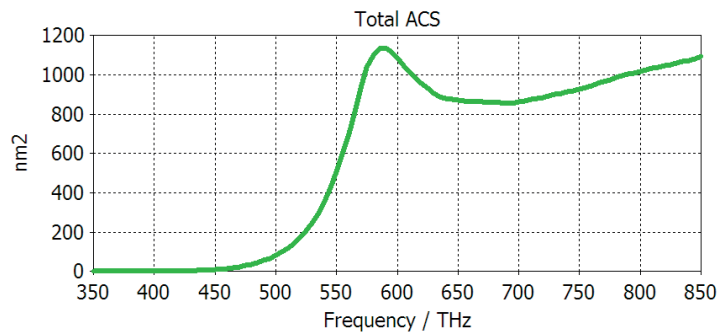


Fig. 4. The absorption cross section of a spherical nanoparticle

Nanorods simulation. In Section 2, a localized surface plasmon has been shown to be excited in the spherical NP by a plane wave. Illuminating a nanorod by a plane wave will result in the excitation of the bright plasmons, which is recognized by the light scattering. Other plasmons, which will not be coupled to the radiating field and being called 'dark plasmons', are simulated in this section. To excite dark plasmons, an emitting source was placed near the nanorod. A gold nanorod was modelled as a circular cylinder, then the upper and lower edges were selected to perform a blend function in the CST to obtain the two hemispherical shape caps. The CST model consisted of a gold nanorod with a length of 100 nm and a radius of 5 nm. This nanorod was excited by a small dipole of 3 nm in length located at a distance of 0.25 nm from the apex

of the nanorod. A frequency range from 200 to 650 THz was used for simulation with a normal background and open boundaries.

The first estimation of the nanorod effect on the electric field distribution is shown in Fig. 5, *a*, where the field pattern was taken at a distance of 100.25 nm from the dipole without the presence of the nanorod while Fig. 5, *b* shows the enhancement of the electric field at the same point with the nanorod. It can be seen that the excitation of the LSP improves the level of the electric field at the same probe point.

In the presence of the gold NP, two types of power of the dipole can be calculated, one is the radiative (*r*) power that is modelled theoretically by the Poynting vector [12] (see Eq. (8) below). The other type of power is the non-radiative (*nr*) one, which is also mathematically represented by the Poynting vector as in Eq. (9) below:

$$P_r = \frac{1}{2} \text{Re} \iint (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) \, ds, \quad (8)$$

$$P_{nr} = \frac{1}{2} \text{Re} \iint (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) \, ds. \quad (9)$$

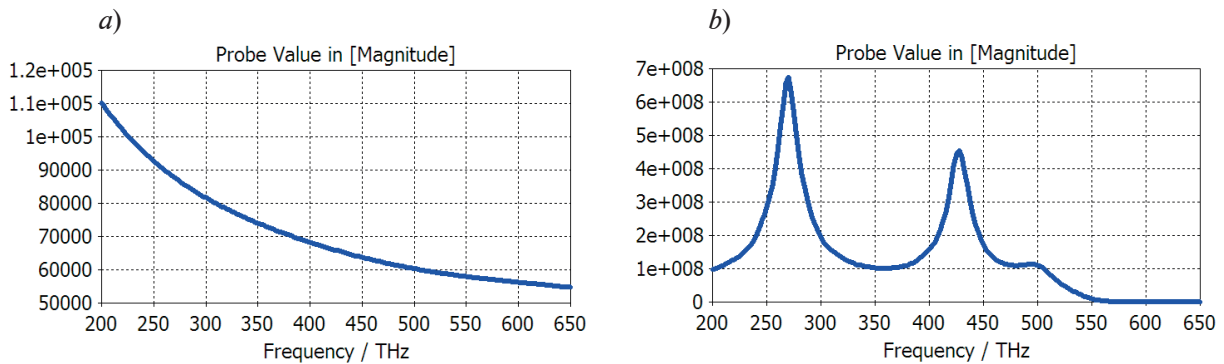


Fig. 5. The electric field patterns without nanorod (*a*) and with its presence (*b*) at a distance of 100.25 nm from the dipole

The area here is the closed surface that encloses both the nanorod and the dipole. To solve Eqs. (8) and (9) numerically using CST, a closed surface was modelled and the radiative and non-radiative powers were calculated. The radiative power of the dipole was simulated numerically by creating a surface containing both the NP and dipole, while the non-radiative power due to the ohmic loss in the gold NP was calculated on the surface of NP only.

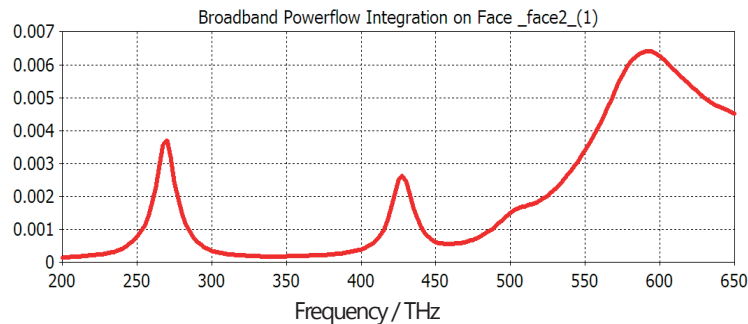


Fig. 6. The power leaving the port

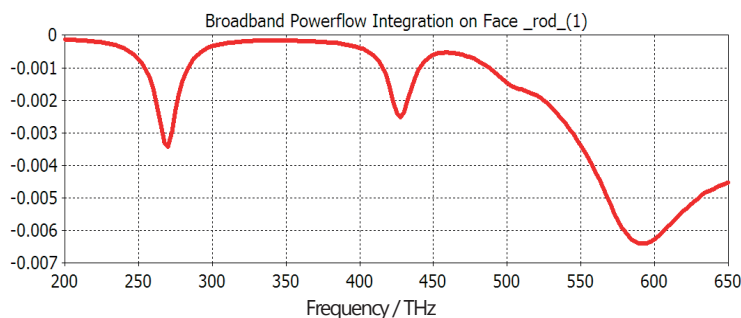


Fig. 7. The non-radiative power which represents the power absorbed by the nanorod

Fig. 6 shows the numerical solution of Eq. (8) where the power leaving the port was calculated on the face surface containing the emitter and the nanorod, while Fig. 7 shows the non-radiative power due to the nanorod absorption. Fig. 7 shows a negative power since the power was calculated as a power flow out to the outer surface. Finally, the radiative power is shown in Fig. 8 where the far field displays one plasmon that decays due to radiation.

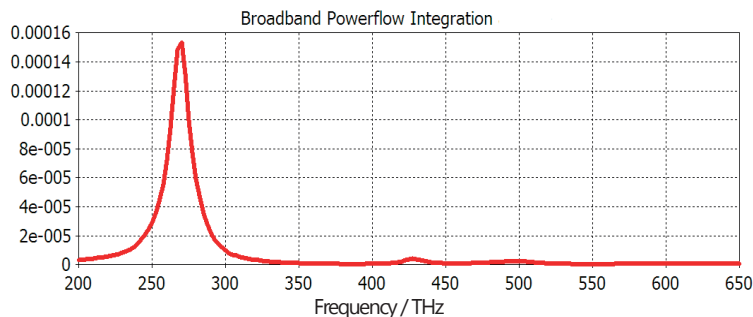


Fig. 8. The radiative power from the power flow

4. Conclusion

Surface plasmons are of great interest in many fields of technology ranging from solar cell to optical biosensing. In this work, localized surface plasmon has been studied and simulated numerically. Spherical nanoparticles and nanorods (both objects were made of gold) were considered, and theoretical and numerical modelling of localized surface plasmons in the gold nanoparticles were presented. An absorption cross section of these nanoparticles illuminated by a plane wave were calculated. Exciting of the LSP was shown by observing the electric field on the surface of the nanoparticle. The nanorods were also modelled and simulated to estimate the enhancement of near and far fields induced by a small dipole close to the nanorod. The enhancement of the electric field was shown to be due to the excitation of the LSPs.

REFERENCES

1. Wood R. W., On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction spectrum, Proc. Phys. Soc. Lond. 18 (1) (1902) 269–275.
2. Petryayeva E., Krull U. J., Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing – A review, Anal. Chim. Acta. 706 (1) (2011) 8–24.
3. Barnes W. L., Dereux A., Ebbesen T. W., Surface plasmon subwavelength optics, Nature. 424 (14 August) (2003) 824–830.
4. Ritchie R. H., Plasma losses by fast electrons in thin films, Phys. Rev. 106 (5) (1957) 874–881.
5. Kumar S., Wittenberg N. J., Oh S.-H., Nanopore-induced spontaneous concentration for optofluidic sensing and particle assembly, Anal. Chem. 85 (2) (2013) 971–977.
6. Pattnaik P., Surface plasmon resonance, Appl. Biochem. Biotechnol. 126 (2) (2005) 79–92.
7. Mansoor R., Al-Khursan A. H., Numerical modelling of surface plasmonic polaritons, Res. Phys. 9 (June) (2018) 1297–1300.
8. Zayats A. V., Smolyaninov I. I., Near-field photonics: Surface plasmon polaritons and localized surface plasmons, J. Opt. A. Pure Appl. Opt. 5 (4) (2003) S16.

9. Willets K. A., Van Duyne R. P., Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 58 (2007) 267–297.
10. Tokman M. D., Westerhof E., Gavrilova M. A., Wave power flux and ray-tracing in regions of resonant absorption, *Plasma Phys. Control. Fusion*. 42 (2) (2000) 91–98.
11. Catchpole K. R., Polman A., Plasmonic solar cells, *Opt. Express*. 16 (26) (2008) 21793–21800.
12. Billaud P., Huntzinger J.-R., Kottancin E., et al., Optical extinction spectroscopy of single silver nanoparticles. *Eur. Phys. J. D*. 43 (1–3) (2007) 271–274.
13. Cao J., Sun T., Grattan K. T. V., Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors: A review, *Sens. Actuators. B. Chem.* 195 (May) (2014) 332–351.
14. Hu M., Chen J., Li Z.-Y., et al., Gold nanostructures: Engineering their plasmonic properties for biomedical applications, *Chem. Soc. Revs.* 35 (11) (2006) 1084–1094.
15. Ungureanu C., Rayavarapu R. G., Manohar S., van Leeuwen T. G., Discrete dipole approximation simulations of gold nanorod optical properties: Choice of input parameters and comparison with experiment. *J. Appl. Phys.* 105 (10) (2009) 102032.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wood R. W. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction spectrum // *Proceedings of the Physical Society of London*. 1902. Vol. 18. No. 1. Pp. 269–275.
2. Petryayeva E., Krull U. J. Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing – A review // *Analytica Chimica Acta*. 2011. Vol. 706. No. 1. Pp. 8–24.
3. Barnes W. L., Dereux A., Ebbesen T. W. Surface plasmon subwavelength optics // *Nature*. 2003. Vol. 424. 14 August. Pp. 824–830.
4. Ritchie R. H. Plasma losses by fast electrons in thin films // *Physical Review*. 1957. Vol. 106. No. 5. Pp. 874–881.
5. Kumar S., Wittenberg N. J., Oh S.-H. Nanopore-induced spontaneous concentration for optofluidic sensing and particle assembly // *Analytical Chemistry*. 2013. Vol. 85. No. 2. Pp. 971–977.
6. Pattnaik P. Surface plasmon resonance // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2005. Vol. 126. No. 2. Pp. 79–92.
7. Mansoor R., Al-Khursan A. H. Numerical modelling of surface plasmonic polaritons // *Results in Physics*. 2018. Vol. 9. June. Pp. 1297–1300.
8. Zayats A. V., Smolyaninov I. I. Near-field photonics: Surface plasmon polaritons and localized surface plasmons // *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*. 2003. Vol. 5. No. 4. P. S16.
9. Willets K. A., Van Duyne R. P. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing // *Annual Review of Physical Chemistry*. 2007. Vol. 58. Pp. 267–297.
10. Tokman M. D., Westerhof E., Gavrilova M. A. Wave power flux and ray-tracing in regions of resonant absorption // *Plasma Physics and Controlled Fusion*. 2000. Vol. 42. No. 2. Pp. 91–98.
11. Catchpole K. R., Polman A. Plasmonic solar cells // *Optics Express*. 2008. Vol. 16. No. 26. Pp. 21793–21800.
12. Billaud P., Huntzinger J.-R., Kottancin E., Lermé J., Pellarin M., Arnaud L., Broyer M., Del Fatti N., Vallée F. Optical extinction spectroscopy of single silver nanoparticles // *The European Physical Journal D*. 2007. Vol. 43. No. 1–3. Pp. 271–274.
13. Cao J., Sun T., Grattan K. T. V. Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors: A review // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014. Vol. 195. May. Pp. 332–351.
14. Hu M., Chen J., Li Z.-Y., Au L., Hartland G. V., Li X., Marquez M., Xia Y. Gold nanostructures: Engineering their plasmonic properties for biomedical applications // *Chemical Society Reviews*. 2006. Vol. 35. No. 11. Pp. 1084–1094.
15. Ungureanu C., Rayavarapu R. G., Manohar S., van Leeuwen T. G. Discrete dipole approximation simulations of gold nanorod optical properties: Choice of input parameters and comparison with experiment // *Journal of Applied Physics*. 2009. Vol. 105. No. 10. P. 102032.

THE AUTHORS

MANSOOR Riyadh Dahil

Department of Electronics and Communication Engineering, College of Engineering, Al-Muthanna University.



Al-Muthanna University, College of Engineering, As Samawah, 66002, Iraq
riyadhdmu@mu.edu.iq

ABED Ahmed Kareem

College of Engineering of University of Thi-Qar
University of Thi-Qar, College of Engineering, Nasiriyah, 64002, Iraq
Ahmed-k@thqu.edu.iq

DAKHIL Tahseen

Al-Muthanna University
Al-Muthanna University, As Samawah, 66002, Iraq
tah201122@yahoo.com

AL-KHURSAN Amin Habbeeb

Nanotechnology Research Laboratory (NNRL), College of Science, University of Thi-Qar.
University of Thi-Qar, College of Science, Nasiriyah, 64002, Iraq
ameen_2all@yahoo.com
ORCID: 0000-0003-1240-1920

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

МАНСУР Рияд Дахил — *Ph. D., доцент кафедры электроники и техники связи, декан факультета Инженерного колледжа Университета Аль Матанна, г.Эс-Самава, Ирак.*

Al-Muthanna University, College of Engineering, As Samawah, 66002, Iraq
riyadhdmu@mu.edu.iq

АБЕД Ахмед Карим — *Ph.D., доцент Инженерного колледжа Университета Ди Кар, г. Насирия, Ирак.*

University of Thi-Qar, College of Engineering, Nasiriyah, 64002, Iraq
Ahmed-k@thqu.edu.iq

ДАХИЛ Тахсин — *Ph. D., доцент Университета Аль Матанна, г. Эс-Самава, Ирак.*

Al-Muthanna University, As Samawah, 66002, Iraq
tah201122@yahoo.com

Аль-ХУРСАН Амин Хаббеб — *Ph. D., профессор научно-исследовательской лаборатории нанотехнологий (NNRL) Научного колледжа Университета Ди Кар, г. Насирия, Ирак.*

University of Thi-Qar, College of Engineering, Nasiriyah, 64002, Iraq
ameen_2all@yahoo.com
ORCID: 0000-0003-1240-1920

Received 21.03.2022. Approved after reviewing 04.07.2022. Accepted 18.07.2022.

Статья поступила в редакцию 21.03.2022. Одобрена после рецензирования 04.07.2022. Принята 18.07.2022.

Приборы и техника физического эксперимента

Научная статья

УДК 537.29

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15408>

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ УГЛОВЫХ ОТКЛОНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ДАТЧИКА

Н. С. Пщелко¹, О. С. Царёва² ✉

¹ Военная академия связи имени Маршала Советского Союза С. М. Буденного,
Санкт-Петербург, Россия;

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

✉ tsareva_os@spbstu.ru

Аннотация. Рассмотрены некоторые методы определения малых угловых отклонений на примере строительных объектов. Предложена конструкция электростатического цилиндрического датчика, для повышения чувствительности которого использовано силовое действие электрического поля. Основными элементами конструкции датчика являются подвешенный на нити груз и окружающий его цилиндр. Рассматриваются условия равновесия и неустойчивости положения груза, возникающего за счет положительной обратной связи в электрическом поле. Выполнен оценочный расчет времени движения груза до момента касания внутренней части цилиндра, на основании которого может быть найдено искомое угловое отклонение. Отмечено, что при малых отклонениях становятся существенными неточность изготовления устройства и влияние случайных факторов. В работе предложены способы решения этих проблем.

Ключевые слова: угловое отклонение, крен, электрическое поле, электростатическая сила, неустойчивое равновесие, время движения, расчет

Для цитирования: Пщелко Н. С., Царёва О. С. Способ определения малых угловых отклонений с помощью электростатического датчика // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2022. Т. 15. № 4. С. 104–113. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15408>

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.15408>

THE TECHNIQUE OF DETERMINING THE SMALL ANGULAR DEVIATIONS BY AN ELECTROSTATIC SENSOR

N. S. Pshchelko¹, O. S. Tsareva² ✉

¹ Military Academy of Communications Named

after Marshal of Soviet Union S. M. Budyonny, St. Petersburg, Russia;

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

✉ tsareva_os@spbstu.ru

Abstract. Some methods for determining small angular deviations have been considered on the example of building objects. The design of an electrostatic cylindrical sensor was put forward, and the use of force action of an electric field was proposed in order to increase the sensitivity of the sensor. The main structural elements of the sensor are a plumb-line weighted at one end and a cylinder surrounding it. The conditions of equilibrium and instability of the



position of the plumb arising due to positive feedback in the electric field were considered. An estimated calculation of the time of movement of the plumb until the moment of its touching the inside of the cylinder was made. The calculation result could be taken as a starting point for finding the desired angular deviation. The inaccuracy in the manufacture of the device and the random factors were noted to become influential at small deviations. The paper proposed some ways to solve these problems.

Keywords: angular deviation, roll, electric field, electrostatic force, unstable equilibrium, motion time, calculation

For citation: Pshchelko N. S., Tsareva O. S., The technique of determining the small angular deviations by an electrostatic sensor, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 15 (4) (2022) 104–113. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15408>

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

Введение

Здания и сооружения в процессе эксплуатации, как правило, подвергаются деформациям. Причинами появления деформаций могут быть самые разные воздействия, в частности, они могут быть как природного, так и техногенного характера. Первые связаны с изменением погодных условий (ветровые, снеговые, ледовые нагрузки), с особенностями свойств и состава грунтов, находящихся под зданием, и т. п. Вторые (воздействия техногенного характера) возникают, например, при новом строительстве вблизи уже существующего здания.

Различают вертикальные деформации (в частности, осадка) и горизонтальные (например, сдвиг). Кроме того, разделяют равномерные и неравномерные деформации. При равномерной осадке здание оседает на одну и ту же величину, при этом не влияя на прочность и устойчивость сооружения. В случае неодинаковой сжимаемости грунтов под фундаментами, вследствие их различной нагрузки, осадка отдельных частей фундамента окажется неравномерной. Такой вид деформации считается наиболее опасным, так как при этом возникает перекос здания, его наклон, и происходит развитие трещин.

Одним из способов контроля за деформациями являются периодические геодезические наблюдения, выполняемые с помощью нивелиров, лазерных сканеров и тахеометров. Существуют также фотограмметрические методы и спутниковые технологии. Для определения осадок и прогибов, как правило, используют нивелиры, для определения крена здания — электронные теодолиты и тахеометры. При определении прямолинейности стен используют метод бокового нивелирования. Менее точный способ определения вертикальности стен — измерение расстояний обычной линейкой от стены здания до нити отвеса, закрепленного на верхней части стены или на крыше. При этом наличие отклонения определяется разностью расстояний, измеренных в основании стены и в ее верхних точках. Точность такого измерения осадки варьируется от 1 мм до 1 см, в зависимости от типа сооружения. Но при наблюдениях за осадками зданий, требующих особого хранения и ответственности за их состояние, точность измерений повышают до десятых долей миллиметра.

Для наблюдения за деформациями сооружения, на нем устанавливают так называемую геодезическую сеть, состоящую из опорных пунктов, расположенных вне зоны влияния деформаций и деформационных марок, закрепляемых на здании. В таком случае обеспечивается возможность определять как абсолютные, так и относительные виды деформаций.

Наиболее часто возникает задача измерения малых угловых отклонений объектов от исходного (например, строго вертикального) положения. Для этих измерений разработаны различные методики и датчики, реализующие соответствующие методики. Так, в работе [4] для опор мостов рассмотрен способ определения крена оболочек с одной станции путем сравнения разности между измеренными вертикальными углами и их проектными значениями.

Линейную составляющую крена S_x находят по формуле

$$S_x = H \cdot \frac{\gamma_x}{\rho}, \quad (1)$$

где H , мм, — высота оболочки; γ_x , рад, — угловая составляющая крена; ρ , " — количество угловых секунд в одном радиане.

Проецируя точку O центра сооружения при наклонном положении горизонтальной оси на вертикальную плоскость, получают высотную величину крена i .

В монографии [9] описаны различные методы определения вертикальности стен:

способ бокового нивелирования с использованием теодолита,

измерение расстояний от стены здания до нити тяжелого отвеса или до рулетки с грузом, подвешиваемых к консоли, закрепленной на верхней части стены или на крыше.

В работе [8] для определения крена стенок плотины Новосибирской ГЭС выполнялись измерения датчиками наклона Nivel220, одновременно с измерениями тахеометром. Для однокамерных шлюзов предлагается методика измерения наклона стенок шлюзовой камеры с применением тахеометров.

В работе [10] представлено определение декартовых координат и углов здания в режиме реального времени RTN GNSS и алгоритма HMM.

В работе [11] рассмотрены современные подходы к определению геометрических параметров дымовых труб. С помощью точных измерений тахеометром были определены контрольные значения геометрических параметров дымовой трубы, и на этом основании проведена оценка применимости фотограмметрического подхода.

В случае отсутствия опорных пунктов определяют только относительные деформации. Но применение геодезических методов наблюдений на объекте возможно не всегда. В частности, при реставрации или реконструкции здания наличие строительных лесов может закрывать большую часть объекта для наблюдений. В таком случае возникает необходимость использования других приборов и методов (в частности, негеодезических) для определения деформаций таких зданий. Кроме того, часто возникает необходимость отслеживать малые величины деформаций. При этом используют такие приборы, как инклинометры, щелемеры, микрокренометры, которые устанавливают непосредственно на сооружении.

Крен зданий является очень распространенным видом деформации [1, 3]. Если не принять своевременных мер, то он может представлять реальную опасность. Поэтому при выявлении крена следует предотвратить его усиление. Необходимо отметить, что при обнаружении крена в первую очередь важна информация о его направлении.

Таким образом, задача определения направления отклонения от вертикали при малых углах отклонений представляется актуальной. Поскольку начальные значения крена обычно малы, необходимо использовать устройства, высокочувствительные к крену. Одним из возможных вариантов решения этой задачи было использование силового действия электрического поля (ЭП) (см. наши работы [5, 6]). Известно, что ЭП используется в различных преобразователях и датчиках [2], но для применений, рассматриваемых в контексте настоящей работы, об использовании его силового действия в доступной нам литературе ранее не сообщалось.

Очевидно, что после обнаружения крена и принятия неотложных мер возникает вопрос не только о его направлении, но и о величине. Указанные наши работы были направлены на разработку методов и устройств, способных определять только направление, но не величину отклонения. Теперь целесообразно рассмотреть и такой важный параметр, как величина отклонения.

В связи с вышеизложенным, целями настоящей работы являются разработка методики, позволяющей с помощью разработанного ранее устройства определять величину отклонения, а также выполнение оценочного расчета, дающего возможность на основе данных измерений рассчитывать количественно величину отклонения.

Следует сразу подчеркнуть, что выполненные нами расчеты носят исключительно оценочный, упрощенный характер и полученные результаты следует рассматривать как оценку порядка искомых величин. Кроме того, результаты должны указывать на возможность (либо невозможность) технической реализации предлагаемого метода. Для полноценного

внедрения в научный оборот обсуждаемых в настоящей работе идей и апробации метода необходимы широкомасштабные экспериментальные исследования.

Описание конструкции и принципа работы устройства

Подробно конструкция и функционирование разработанного устройства были опубликованы ранее. В частности, в статье [5] было показано, что для решения поставленных задач можно использовать цилиндрический груз, подвешенный на нити в круглом полом цилиндре (труба) и помещенный в электростатическое поле (рис. 1, *a*). При этом указанные элементы должны быть электропроводящими или полупроводящими, а нить с грузом должна быть изолирована от трубы-цилиндра. При появлении небольшого крена нить становится непараллельной стенкам и образует с ними малый угол α_0 . Создать ЭП между цилиндрическим грузом и стенками цилиндра можно подачей на цилиндр и груз постоянного электрического напряжения U . При отклонении груза на угол α_0 расстояние между грузом и стенкой цилиндра в направлении отклонения уменьшится, а в противоположном направлении — увеличится. Это приведет к тому, что сила притяжения, вызываемая ЭП в направлении отклонения, возрастет, а в противоположном — уменьшится. Поэтому отклонение груза увеличится. Если приложенное напряжение имеет значение больше некоторого критического значения, то возвращающая сила не сможет скомпенсировать электростатические силы ЭП. Тогда отклонение груза будет продолжаться до тех пор, пока груз не коснется стенки цилиндра в направлении отклонения. Экспериментально фиксируя положение точки, в которой груз коснулся стенки цилиндра, легко определить направление отклонения. Техническая реализация этой фиксации была рассмотрена в статье [5]. Также там были рассчитаны значения сил, вызываемых ЭП, возвращающие силы и их результирующее действие, приводящее либо к устойчивому, либо неустойчивому положению груза.

В отличие от рис. 1, *a*, на рис. 1, *b* показана ситуация в системе отсчета, связанной со стенками трубы-цилиндра. Точечным пунктиром показано исходное положение, штрихпунктирной линией — положение груза при небольшом крене; жирной пунктирной линией — равновесное положение при наличии ЭП между грузом и трубой. Поскольку углы отклонения малы, можно использовать в расчетах приближение плоского конденсатора.

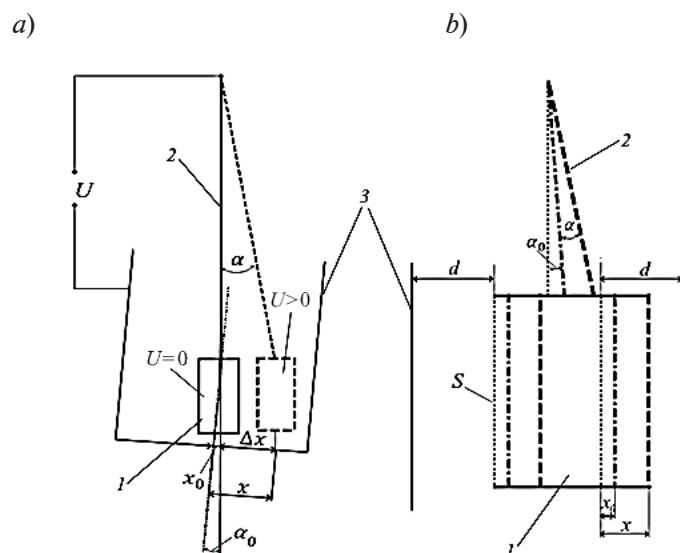


Рис. 1. Схематические изображения устройства (a) и его модели для расчета влияния электрического поля на отклонение груза в системе отсчета, связанной со стенками трубы-цилиндра [7] (b);

1 — груз; 2 — нить; 3 — цилиндр; U — потенциал электрического поля между грузом и стенками цилиндра; α — угол отклонения нити

В работе [5] было получено выражение для электростатической силы, создаваемой ЭП и действующей на груз:

$$F_e = 2\varepsilon_0\varepsilon SU^2 \frac{dx}{(d^2 - x^2)^2}, \quad (2)$$

где x — отклонение груза от исходного положения, вызываемое совместным действием внешнего крена, дающего отклонение x_0 и электростатическими силами; d — зазор между стенкой трубы и грузом до появления крена; ε_0 — электрическая постоянная; ε — диэлектрическая проницаемость жидкости между цилиндром-трубой и грузом; S — эффективная тянущая площадь; U — электрическое напряжение, приложенное между грузом и цилиндром.

В статье [5] было показано, что если величина напряжения меньше некоторого критического значения, то в результате баланса электростатической силы, силы тяжести и силы Архимеда груз отклоняется на заметный угол α . При этом величина угла α существенно больше, чем в случае, если бы напряжение не прикладывалось.

Возможны различные ситуации, связанные с устойчивостью положения груза, которые зависят от напряженности создаваемого ЭП [5].

Далее будет рассмотрена ситуация, когда между грузом и стенкой цилиндра приложено напряжение, превышающее критическое значение. Последнее гарантирует безостановочное движение груза к стенке цилиндра вплоть до ее касания. Это значение было рассчитано в статье [5] и следует выражению

$$U_{kk} = \sqrt{\frac{(mg - \rho gV)d^2}{2\varepsilon_0\varepsilon Sl}}, \quad (3)$$

где ρ , г/л, — плотность демпфирующей жидкости, в которой находится груз; V , см³, m , г, — его объем и масса соответственно; g , см/с², — ускорение свободного падения.

Соответствующие напряжения для реальных значений величин, входящих в выражение (3), составляют десятки вольт, что вполне приемлемо для практического использования.

Отметим также, что при малых углах отклонения результирующая электростатическая сила мала и, с учетом инерционности груза и вязкости окружающей среды, движение его к стенке трубы займет определенное время. Очевидно, этот временной интервал будет тем больше, чем меньше исходное отклонение нити от вертикали. Таким образом, если измерять время от момента включения напряжения до появления сигнала в сигнальных элементах, фиксирующих момент касания грузом стенки, то можно судить не только о направлении, но и о величине исходного отклонения. В этом и состоит предлагаемая идея измерения угла отклонения. Сама идея, очевидно, вполне физически обоснована, что подтверждено полученным на нее патентом [6]. Однако безусловно, детальное изучение этого способа требует проведения сложных расчетов и многочисленных экспериментальных исследований. В настоящей работе мы ограничимся лишь приблизительным количественным анализом рассматриваемой ситуации, главным образом, для выявления принципиальной технической возможности реализации описанной идеи.

Оценка времени движения груза и величины отклонения

Оценим время движения груза до его касания стенки трубы.

Для упрощения будем пренебрегать возвращающей силой, обоснованно считая, что, если приложить напряжение, значительно большее, чем U_{kk} , возвращающая сила мала, по сравнению с электростатической, что нетрудно проверить количественными расчетами на основе выражений, полученных в работе [5]. Кроме того, следует учесть, что при малых значениях x формулу (2) можно упростить:

$$F_e = 2\varepsilon_0\varepsilon SU^2 \frac{x}{d^3}. \quad (4)$$

Анализ этой формулы позволяет заключить, что при значениях x , соизмеримых с d , электростатическая сила растет гиперлинейно в зависимости от x . Однако мы не будем это учитывать исключительно с целью упрощения расчетов. Дополнительным фактором, позволяющим принять такое допущение, является малое значение x на значительной ча-



сти общего протяжения времени движения груза до столкновения со стенкой, когда электростатическая сила мала и, соответственно, мало ускорение груза. Итак, с учетом принятых упрощений, электростатическую силу, создаваемую ЭП и действующую на груз, можно выразить как

$$F_e = kx, \quad (5)$$

где

$$k = \frac{2\varepsilon_0 \varepsilon S U^2}{d^3}. \quad (6)$$

На основании второго закона Ньютона и выражений (4) – (6) уравнение движения груза массой m принимает следующий вид:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = kx. \quad (7)$$

Решением этого дифференциального уравнения является функция

$$x = x_0 e^{\left(\sqrt{\frac{k}{m}}\right)t}. \quad (8)$$

Вычислим время движения t_m груза до стенки трубы, т. е. рассмотрим ситуацию, когда $x = d$.

Из уравнения (8) следует, что при этом

$$t_m = \frac{\ln \frac{d}{x_0}}{\sqrt{\frac{k}{m}}}. \quad (9)$$

С учетом выражения (6), на основе формулы (9) получаем окончательное выражение для времени движения груза от момента включения электрического напряжения до соударения груза со стенкой сосуда и появления информационного сигнала:

$$t_m = \frac{\ln \frac{d}{x_0}}{\sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon S U^2}{md^3}}}. \quad (10)$$

Полученное выражение дает, с одной стороны, завышенное, по сравнению с реальным, значение времени, так как электростатическая сила по мере движения груза растет быстрее, чем учитывалось в расчете. С другой стороны, в расчете не учитывалась сила вязкого трения и возвращающая сила (игнорирование этих сил приводит к получению заниженного значения времени). С учетом приведенных аргументов примем полученное выражение в качестве приемлемого для грубой оценки искомой величины.

С помощью выражения (10) находим отклонение груза x_0 , вызванное внешними причинами, по измеренному значению времени:

$$x_0 = \frac{d}{\exp\left(t_m \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon S U^2}{md^3}}\right)}. \quad (11)$$

На основе принятой модели для расчета влияния электрического поля на отклонение груза (см. рис. 1, b , который, однако, выполнен без соблюдения размерных соотношений), где длину нити l мы считаем много большей высоты груза, с учетом малости отклонения x_0 , получаем, что

$$\alpha_0 = \arctg \frac{x_0}{l} \text{ (рад)}. \quad (12)$$

Таким образом, конечная формула, позволяющая определить искомый угол отклонения, имеет вид

$$\alpha_0 = \arctg \frac{d}{l \cdot \exp \left(t_m \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon S U^2}{m d^3}} \right)}, \quad (13)$$

где d , мм, — зазор между грузом и стенкой цилиндра при их соосном исходном расположении; l , мм, — длина нити; t_m , с, — измеряемое время движения груза до стенки цилиндра; ε — диэлектрическая проницаемость среды между грузом и трубой; ε_0 , Ф/м, — электрическая постоянная, S , см², — тянущая площадь; U , В, — электрическое напряжение, приложенное между грузом и цилиндром; m , г, — масса груза.

Результаты расчетов представлены в таблице.

Таблица

Оценочная расчетная зависимость времени движения груза от значений его первоначального смещения и угла отклонения подвеса (см. рис. 1)

x_0 , мкм	0,001	0,01	0,1	1	10	100
α_0 , мкрад	0,01	0,1	1	10	100	1000
t_m , мс	441	360	280	199	119	38

Примечание. 1. Время t_m исчисляется от момента включения электрического напряжения до появления информационного сигнала в электрической цепи.

2. Значения остальных расчетных параметров следующие: $d = 0,3$ мм, $S = 10$ см², $U = 100$ В, $\varepsilon = 2,5$, $m = 20$ г, $l = 10$ см.

Для более наглядного представления о количественных значениях рассматриваемых величин на рис. 2 в качестве примера приведена зависимость искомого угла отклонения от времени движения груза до столкновения со стенкой при различных значениях напряжения U . Зависимость рассчитана по формуле (13) при тех же значениях остальных параметров, которые указаны в Примечании 2 к таблице.

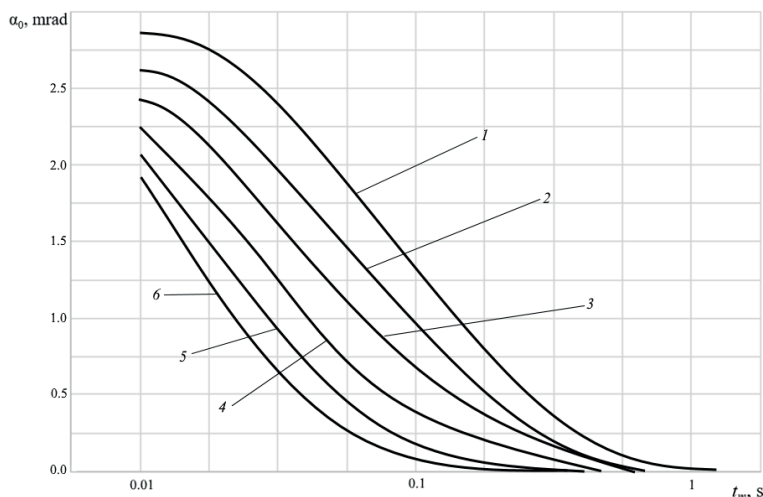


Рис. 2. Расчетная зависимость искомого угла отклонения от времени движения груза при различных значениях напряжения U , В: 25 (1), 50 (2), 75 (3), 100 (4), 125 (5) 150 (6)



Из полученных данных следует вывод о хорошем быстродействии устройства. В то же время, полученные значения сравнительно легко измеряемы с высокой точностью и, следовательно, позволяют фиксировать очень небольшие отклонения от вертикали (горизонтали).

Особенности практического использования устройства

Еще раз напомним, что выполненный расчет носит оценочный характер, в связи с чем необходимо пояснить, что формулу (13) не следует рассматривать как готовую для практического использования. Фактически требуется проведение большого количества экспериментов и построение семейств градуировочных кривых, которые позволят определять величину углового отклонения на практике.

Выше считалось, что расстояния от внешней поверхности груза до всех точек внутренней поверхности цилиндра равны до момента отклонения груза. Фактически, из-за погрешностей в изготовлении устройства, это не совсем верно. Не принималось также во внимание влияние случайных факторов (например, вибраций), которые могут изменять отклонение груза. Но из принципа работы устройства очевидно, что для него характерна сильная положительная обратная связь и случайное отклонение из-за действия неучтенных факторов приведет к изменению в сторону, вызванную действием этих факторов. Также очевидно, что указанное обстоятельство становится особенно существенным при измерении малых отклонений. Поэтому следует отметить, что данное устройство имеет конечную точность измерений, ограниченную технологией его изготовления и влиянием внешних факторов. Однако это не означает, что на практике оно не будет работоспособным. Данная проблема уже обсуждалась в статье [5].

Кратко напомним:

во-первых, вибрации можно минимизировать за счет увеличения массы груза и сильного демпфирования;

во-вторых, при измерениях можно использовать специальную процедуру.

Она состоит в следующих действиях.

Перед собственно измерениями следует подобрать такое положение устройства, при котором груз будет равновероятно отклоняться во всех направлениях. Тем самым будут учтены неточности изготовления и влияние случайных факторов. Найденное положение будет принято за исходное. При практическом измерении, в результате отклонения от вертикали (для определенности), вызываемого креном сооружения, появится небольшое отклонение груза, но с характерным определенным направлением. Даже если это отклонение очень малое, то при выполнении большого количества измерений все равно обнаружится корреляционная связь между направлением и величиной отклонения и показаниями измерителя в пользу искомого направления отклонения. В этом случае можно рассчитать значение угла отклонения для данного направления, используя полученные выражения.

Таким образом, при практическом использовании устройства необходима его предварительная настройка. Также важно подчеркнуть, что о результатах измерения направления и величины крена следует судить по результатам не одного, а целой серии измерений.

Заключение

Предлагаемое в данной статье устройство отличается тем, что за счет нестабильности положения груза в ЭП оказывается возможным измерение не только направления, но и величины отклонения сооружения от нормы, даже при значении, стремящемся к нулю. Этим оно существенно отличается от других измерительных устройств того же функционального назначения, в которых возможности их использования ограничены не только точностью изготовления и влиянием случайных факторов, но и тем важным обстоятельством, что их чувствительность падает с уменьшением величины отклонения, что обусловлено физическими основами их работы. В рассмотренном же устройстве возможности применения ограничены только точностью изготовления и влиянием случайных факторов. Более того, именно при малых отклонениях время движения груза до стенки будет наибольшим, что делает измерения более надежными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Абдурахимов А. А.** Наблюдение за деформациями высотных зданий и сооружений при инженерно-геодезических работах // Web of Scholar. 2018. Vol. 1. No. 5 (23). Pp. 75–77.
2. **Ивашин А. Ф., Осипов Е. В., Ивашин Н. А.** Датчик угла наклона объекта. Патент 2627991. Российская Федерация, МПК G01C 9/36 (2006.01); заявитель и патентообладатель АО "Военно-промышленная корпорация «Научно-производственное объединение машиностроения»". № 2016131156; заявл. 27.07.16; опубл. 14.08.17, Бюл. № 23. 11 с.
3. **Короева Д. Д., Гудиева И. Н.** Использование методов геодезии при определении кренов зданий и сооружений // Актуальные вопросы современной науки: Теория, методология, практика, инноватика. Сб. статей по материалам международной научно-практической конференции (17 января 2020 г., г. Уфа). В 2 ч. Ч. 1. Уфа: Изд. НИЦ «Вестник науки», 2020. С. 29–34. Номер МНК-253.
4. **Никитин А. В.** Геодезический контроль строительства опор мостов // Вестник Сибирского государственного университета геосистем и технологий (СГУГиТ). 2017. Т. 22. № 1. С. 70–80.
5. **Пшелко Н. С., Царёва О. С.** Расчет значений рабочих напряжений для безотказной работы электростатического измерителя направления малых отклонений // Известия вузов России. Радиоэлектроника. 2022. Т. 25. № 1. С. 64–74.
6. **Пшелко Н. С., Царёва О. С.** Способ определения угла наклона объекта. Патент 2764961. Российская Федерация, МПК G01C 9/00 (2006.01); заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «СПбПУ». № 2021121325; заявл. 19.07.21; опубл. 24.01.22, Бюл. № 3. 16 с.
7. **Пшелко Н. С., Царёва О. С.** Физические основы использования электрического поля для повышения точности определения направления малых углов отклонений // Прикладная физика. 2021. № 3. С. 60–65.
8. **Сальников В. Г., Скрипников В. А., Скрипникова М. А., Хлебникова Т. А.** Применение современных автоматизированных геодезических приборов для мониторинга гидротехнических сооружений ГЭС // Вестник Сибирского государственного университета геосистем и технологий (СГУГиТ). 2018. Т. 23. № 3. С. 108–124.
9. **Хаметов Т. И.** Геодезические работы при оценке эксплуатационных качеств здания и его конструкций. Пенза: Изд. Пензенского государственного университета архитектуры и строительства (ПГУАС), 2015. 124 с.
10. **Krzyżek R.** Determining locations of corners of building structures in real time using harmonization of various surveying methods – case study // Survey Review. 2021. Vol. 53. No. 381. Pp. 493–503.
11. **Zrinjski M., Tupek A., Barković Đ., Polović A.** Industrial masonry chimney geometry analysis: A total station based evaluation of the unmanned aerial system photogrammetry approach // Sensors. 2021. Vol. 21. No. 18. P. 6265.

REFERENCES

1. **Abdurakhimov A. A.**, Nablyudeniye za deformatsiyami vysotnykh zdaniy i sooruzheniy pri inzhenerno-geodezicheskikh rabotakh [Observation of deformations of high-rise buildings and structures during engineering and geodesic works], Web of Scholar. 1 (5 (23)) (2018) 75–77 (in Russian).
2. **Ivashin A. F., Osipov E. V., Ivashin N. A.**, Object angle sensor, Pat. No. 2627991, Russian Federation, MPK G01C 9/36 (2006.01); The Joint-stock Company “Military Industrial Corporation ‘Research and Production Association of Mechanical Engineering’” is a declarant and patentee. No. 2016131156; declar. 27.07.2016; publ. 14.08.2017, Bull. No. 23 (in Russian).
3. **Koroyeva D. D., Gudiyeva I. N.**, Ispolzovaniye metodov geodezii pri opredelenii krenov zdaniy i sooruzheniy [Use of geodesic methods when determining the rolls of buildings and structures], In book: “Topical issues of modern science: Theory, methodology, practice, innovation”, Collection of articles based on the materials of the scientific-practical conference (January 17, 2020, Ufa), In 2 parts, P. 1, “Vestnik Nauki” Publishing, Ufa, (2020) 29–34 (in Russian).
4. **Nikitin A. V.**, Geodesic control of construction bridge support, Vestnik of SSUGT. 22 (1) (2017) 70–80 (in Russian).
5. **Pshchelko N. S., Tsareva O. S.**, Calculation of voltages ensuring trouble-free operation of an electrostatic meter of the direction of small angle tilts, Journal of the Russian Universities. Radioelectronics. 25 (1) (2022) 64–74 (in Russian).



6. Pshchelko N. S., Tsareva O. S., Sposob opredeleniya ugla naklona obyektu [The technique of determining the object angle]. Pat. No. 2764961, Russian Federation, MPK G01C 9/00 (2006.01); Peter the Great Saint Petersburg University is a declarant and patentee. No. 2021121325; declar. 19.07.2021; publ. 24.01.2022, Bull. No. 3 (in Russian).
7. Pshchelko N. S., Tsareva O. S., Physical foundations of using an electric field to improve the accuracy of determining the direction of small angles of deviations, Applied Physics. (3) (2021) 60–65 (in Russian).
8. Salnikov V. G., Skripnikov V. A., Skripnikova M. A., Khlebnikova T. A., Use of modern automated geodesic devices for monitoring hydrotechnical constructions of hydro power stations, Vestnik of SSUGT. 23 (3) (2018) 108–124 (in Russian).
9. Khametov T. I., Geodezicheskiye raboty pri otsenke ekspluatatsionnykh kachestv zdaniya i yego konstruktsey [Geodesic works when evaluating operational qualities of the building and its structures], Penza State University of Architecture and Construction Publishing, Penza, 2015 (in Russian).
10. Krzyżek R., Determining locations of corners of building structures in real time using harmonization of various surveying methods – case study, Surv. Rev. 53 (381) (2021) 493–503.
11. Zrinjski M., Tupek A., Barković Đ., Polović A., Industrial masonry chimney geometry analysis: A total station based evaluation of the unmanned aerial system photogrammetry approach, Sensors. 21 (18) (2021) 6265.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ПЩЕЛКО Николай Сергеевич — доктор технических наук, профессор Федерального государственного казенного военного образовательного учреждения высшего образования «Военная академия связи имени Маршала Советского Союза С. М. Буденного», Санкт-Петербург, Россия.

194064, Россия, г. Санкт-Петербург, Тихорецкий пр., 3

nikolsp@mail.ru

ORCID: 0000-0001-5545-0461

ЦАРЁВА Ольга Сергеевна — кандидат технических наук, доцент Высшей школы промышленно-гражданского и дорожного строительства Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

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

tsareva_os@spbstu.ru

ORCID: 0000-0002-1009-1052

THE AUTHORS

PSHCHELKO Nikolay S.

Military Academy of Communications Named after Marshal of Soviet Union S. M. Budyonny

3, Tikhoretsky Pr., Saint-Petersburg, 194064, Russia

nikolsp@mail.ru

ORCID: 0000-0001-5545-0461

TSAREVA Olga S.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

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

tsareva_os@spbstu.ru

ORCID: 0000-0002-1009-1052

Статья поступила в редакцию 05.05.2022. Одобрена после рецензирования 11.10.2022. Принята 11.10.2022.

Received 05.05.2022. Approved after reviewing 11.10.2022. Accepted 11.10.2022.

Физическая оптика

Научная статья

УДК 35.015, 535.8

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15409>

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ЛАЗЕРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ДЛЯ АНАЛИЗА АГРЕГАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ НАНОЧАСТИЦ

Е. А. Савченко ✉, **О. И. Ткач**, **Э. К. Непомнящая**

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

✉ tato_ks@mail.ru

Аннотация. В работе предлагается модификация метода лазерного электрофоретического рассеяния света для повышения точности определения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала наночастиц в коллоидных системах. Модификация включает создание оригинальной экспериментальной установки, работающей в гетеродинном режиме с применением многомодового волокна на входе регистрирующей части, увеличение отношения сигнал/шум системы, а также диапазонов ключевых параметров наночастиц: их размеров, электропроводности и концентрации в растворе. Приводится теоретическое обоснование для обработки сигнала рассеяния полидисперсных коллоидных растворов наночастиц, а также расчета электрофоретической подвижности и дзета-потенциала коллоидных систем. Достигнута высокая точность параметров, измеренных на созданной установке, по сравнению с результатами, полученными на коммерческом приборе Zetasizer Nano.

Ключевые слова: дзета-потенциал, электрофоретическая подвижность, динамическое светорассеяние, гетеродинный режим, коллоидный раствор, наночастица

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: Савченко Е. А., Ткач О. И., Непомнящая Э. К. Высокоэффективный метод лазерного электрофоретического рассеяния света для анализа агрегационной устойчивости коллоидных растворов наночастиц // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2022. Т. 15. № 4. С. 114–128. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15409>

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.15409>

THE HIGH-PERFORMANCE LASER ELS METHOD FOR ANALYZING THE AGGREGATION STABILITY IN COLLOIDAL SOLUTIONS OF NANOPARTICLES

E. A. Savchenko ✉, **O. I. Tkach**, **E. K. Nepomnyashchaya**

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

✉ tato_ks@mail.ru

Abstract. In the paper, modification of the electrophoretic light scattering (ELS) method



for improving an accuracy of determining the electrophoretic mobility and zeta potential of nanoparticles in colloidal systems has been put forward. The modification included the creation of an original experimental setup operating in the heterodyne mode using a multimode fiber at the input of the recording unit, an increase in the signal-to-noise ratio of the system, and also an expansion of ranges of nanoparticles' key parameters: sizes, electrical conductivity, concentration in solution. The theoretical substantiation for processing the scattering signal of polydisperse colloidal solutions of nanoparticles and calculating the electrophoretic mobility and zeta potential of colloidal systems was given. The high accuracy of the measured parameters was achieved, in comparison with the data obtained from the Zetasizer Nano commercial device.

Keywords: zeta potential, electrophoretic mobility, electrophoresis, dynamic light scattering, heterodyne mode, colloid, nanoparticle

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: Savchenko E. A., Tkach O. I., Nepomnyashchaya E. K., The high-performance laser ELS method for analyzing the aggregation stability in colloidal solutions of nanoparticles, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 15 (4) (2022) 114–128. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15409>

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

Введение

В настоящее время актуальным в коллоидной химии является исследование устойчивости коллоидных растворов наночастиц [1 – 3]. Важную роль, например, играет информация об агрегативных и седиментационных свойствах наночастиц золота и меди при их использовании в катализе, оптических, сенсорных и электронных устройствах [2]. Кроме того, наночастицы меди и золота обладают бактерицидными и антимикробными свойствами, что позволяет применять их в качестве терапевтических нанолекарств в медицине; для разработки этих препаратов необходимы сведения о размерах наночастиц, их поверхностном заряде, стабильности и поведении при агломерации.

Для характеристики стабильности коллоидных растворов наночастиц применяется дзета-потенциал, зависящий от свойств исходной системы [4]. Данный параметр можно вычислять на основе известных теоретических моделей, используя измеренное значение электрофоретической подвижности. Значения дзета-потенциала получают с помощью различных методов: оптических, электрокинетических и акустических. Наибольшее распространение получил метод лазерного электрофоретического рассеяния света (ЭРС), позволяющий неинвазивно и с высокой скоростью получать параметры объекта.

Однако коммерческие варианты реализации лазерных анализаторов дзета-потенциала обладают рядом недостатков, среди которых можно выделить следующие:

вследствие достаточно высоких значений электрического поля (свыше 150 В/см), при которых идут процессы электролиза дисперсионной среды, вблизи электродов образуются пузырьки газа; они могут попадать в рассеивающий объем и приводить к неверным результатам;

отсутствие мониторинга температуры и вязкости исследуемого раствора может существенно снижать точность результатов;

погрешность проистекает также из поляризации электродов при длительном воздействии электрического поля;

для моно- и полидисперсных растворов с высоким значением электропроводности (свыше 4 мСм/см) характерна большая погрешность измерения (более 50 %);

ввиду невозможности варьирования таких параметров, как приложенное напряжение, количество измерений, распределение частиц по размерам, трудно управлять стабильностью коллоидных частиц.

В связи с указанными недостатками, необходимо развитие существующего метода лазерного ЭРС, ведущее к повышению точности определения электрофоретической под-

вижности и дзета-потенциала моно- и полидисперсных коллоидных растворов наночастиц.

В данной статье представлены описание и апробация разработанного авторами метода лазерного электрофоретического рассеяния света повышенной эффективности, позволяющего анализировать агрегационную устойчивость коллоидных моно- или полидисперсных растворов наночастиц.

Модификация метода состоит в создании оригинальной схемы экспериментальной установки, работающей в гетеродинном режиме, в применении многомодового волокна на входе регистрирующей части установки. В результате достигается увеличение отношения сигнал/шум системы, расширение диапазонов распределения по размерам частиц, по величине электропроводности образцов и концентрации частиц в растворе.

Анализ электрокинетических параметров наночастиц с использованием автокорреляционных функций

В электрическом поле коллоидные наночастицы движутся от одного электрода к другому с определенной скоростью. При попадании лазерного излучения на эти наночастицы, формируется динамическая спекл-картина. Если регистрировать динамику изменения интенсивности образованной спекл-картины, то появляется возможность делать выводы об электрокинетических свойствах наночастиц.

Информацию о динамике флуктуирующих коллоидных систем можно получить путем анализа спектра частот $\langle \Delta E_s(\omega) \rangle$ – флуктуации некоторого сигнала рассеяния $E_s(t)$ (ω – частота флуктуаций сигнала фототока).

В настоящее время для анализа спектра фототока используют корреляционный анализ, где вычисляется временная автокорреляционная функция (АКФ) флуктуаций сигнала вида

$$G^{(1)}(\tau) = \langle E_s(0)E_s(\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T E_s(t)E_s(t+\tau)dt, \quad (1)$$

где τ , с, – интервал корреляции, характеризующей флуктуации в системе; t , с, – время; T , с, – отрезок времени записи сигнала.

Поле рассеянной световой волны в общем виде записывается как

$$E_s(t) = \sum_j A_j e^{i\phi_j} e^{-i\omega_0 t}, \quad (2)$$

где A_j , В/см, – амплитуда поля, рассеянного j -м рассеивателем; ω_0 , рад /с, – частота лазерного источника излучения; ϕ_j , рад, – соответствующая фаза поля.

Подставим значение поля в АКФ и получим:

$$G^{(1)}(\tau) = \left\langle \sum_j A e^{-i\mathbf{q}r_j(0)} \sum_j A e^{i\mathbf{q}r_j(\tau)} \right\rangle, \quad (3)$$

где $\mathbf{q}$ – волновой вектор рассеяния.

При отсутствии взаимодействия между частицами АКФ записывается в виде

$$G^{(1)}(\tau) = N|A|^2 \left\langle e^{-i\mathbf{q}(r_j(\tau)-r_j(0))} \right\rangle = N|A|^2 \int P(r, \tau) e^{i\mathbf{q}r\tau} d^3r, \quad (4)$$

где N – число частиц, $P(r, \tau)$ – вероятность нахождения частицы в позиции r и в интервале корреляции τ .

В эксперименте по динамическому рассеянию света корреляционная функция флуктуаций интенсивности следует выражению

$$G^{(2)}(\tau) = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle. \quad (5)$$

Соотношение между автокорреляционными функциями интенсивности и поля описывается следующим соотношением:

$$G^{(2)}(\tau) = |G^{(1)}(\tau)|^2 + 1. \quad (6)$$



При этом частотный спектр $I(\omega)$ и корреляционная функция связаны Фурье-преобразованием вида

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} G(\tau) e^{-2\pi i \omega \tau} d\tau, \quad (7)$$

где ω , рад/с, — частота флуктуаций сигнала фототока.

При этом корреляционная функция $G(\tau)$ будет описываться следующим выражением:

$$|G^{(1)}(\tau)| = a e^{-\Gamma \tau} + b, \quad (8)$$

где a, b — константы; Γ , с⁻¹, — диффузное уширение спектра.

Если аппроксимировать выражение (8), то получим формулу

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^{\infty} F(\Gamma) e^{-\Gamma \tau} d\Gamma, \quad (9)$$

где $F(\Gamma)$ — вклад в суммарную интенсивность компоненты излучения, рассеянного на частицах одного размера [6]; при этом

$$\Gamma = \frac{1}{t_c} = Dq^2. \quad (10)$$

где D , м²/с, — коэффициент диффузии.

Таким образом, АКФ для рассеянного света имеет вид

$$G(\tau) = A e^{-q^2 D \tau}. \quad (11)$$

Для детектирования скорости движения частиц применяется метод гетеродинамирования. В данном режиме происходит смешивание рассеянного излучения с опорным лазерным пучком. Тогда полная амплитуда поля выражается как

$$E(t) = E_l(t) + E_s(t) = E_0 e^{-i\omega_0 t} + E_s(t). \quad (12)$$

В методе динамического рассеяния света флуктуации концентрации эквивалентны плотности вероятности положения частицы и могут быть описаны первым законом Фика [6]:

$$\frac{\partial P(r, \tau)}{\partial \tau} = D \nabla^2 P(r, \tau). \quad (13)$$

Вероятность нахождения частицы в позиции r в интервале корреляции τ при наложении электрического поля можно вычислить с помощью следующего выражения [7]:

$$\frac{\partial P(r, \tau)}{\partial \tau} = D \nabla^2 P(r, \tau) \pm v \frac{\partial P(r, \tau)}{\partial x}. \quad (14)$$

Второй член в этом выражении может быть как отрицательным, так и положительным, в зависимости от направления движения частицы в электрическом поле. Уравнение (14) решают с помощью Фурье-преобразования. При этом результатом будет функция распределения Гаусса [7]:

$$P(r, \tau) = \left(\frac{1}{4\pi D\tau} \right)^{3/2} e^{-\left[\frac{(x \pm \mu E \tau)^2 + y^2 + z^2}{4D\tau} \right]}, \quad (15)$$

где μ , мкм·см/(В·с), — электрофоретическая подвижность; E , В/см, — напряженность приложенного электрического поля.

Если подставить выражение (15) в равенство (4) и учесть, что в электрическом поле частицы двигаются к противоположно заряженному электроду со скоростью [8]

$$v = \mu E, \quad (16)$$

то можно вычислить АКФ [9], которая принимает вид

$$G^{(1)}(\tau) = N |A|^2 e^{-i\omega_0 \tau} e^{-iqv\tau \cos(\theta/2)} e^{-q^2 D \tau}. \quad (17)$$

В электрическом поле корреляционная функция (см. выражение (17)) будет иметь модуляцию косинусоидальной функцией, период которой определяется электрофоретической подвижностью (ЭФП) частиц. Последнюю можно вычислить в случае монодисперсного раствора, если применить простое выражение

$$\mu = \frac{2\pi}{E \Delta t q \cos(\theta/2)}, \quad (18)$$

где Δt , с, — период колебаний АКФ; θ , град, — угол регистрации рассеяния.

После получения ЭФП ее можно пересчитать в дзета-потенциал по формуле

$$\zeta = 3 \frac{\mu \eta}{2 \varepsilon \varepsilon_0 f(\kappa R)}, \quad (19)$$

где κ , нм^{-1} , — обратный радиус экранирования; R , нм, — радиус частицы; $f(\kappa R)$ — функция Генри (произведение κR называется приведенным радиусом, или числом Дебая); η , Па·с, — вязкость; ε — диэлектрическая проницаемость; ε_0 , Ф/м, — электрическая постоянная.

Следует отметить, что значение $f(\kappa R \rightarrow \infty) = 3/2$ для частиц размером более 200 нм и взвешенных в воде, а также $f(\kappa R \rightarrow 0) = 1$ для частиц размером менее 200 нм и взвешенных в сильных электролитах.

Для оценки электрофоретической подвижности и дзета-потенциала полидисперсных растворов ранее нами был разработан алгоритм, позволяющий вычислять спектр мощности фототока с использованием быстрого преобразования Фурье. Спектр мощности фототока для полидисперсных систем следует выражению

$$I(\omega) = \sum_{i=1}^n N A_i^2 \frac{D_i R^2}{(\omega - \omega_0 \pm q v_i)^2 + (D_i q^2)^2}, \quad (20)$$

где i — номер рассеивателя; A_i , В/см, — амплитуда поля, рассеянного i -м рассеивателем; D_i , $\text{м}^2/\text{с}$, — коэффициент диффузии i -го рассеивателя; v_i , м/с, — скорость i -го рассеивателя.

Этот спектр имеет вид лоренцевой кривой, смещенной с нулевой частоты на $\Delta\omega$, и смещение выражается как

$$\Delta\omega = 2\pi\Delta f = q\mathbf{v} = qv \cos(\theta/2). \quad (21)$$

Зная эту величину, можно вычислить скорость движения частиц при наложении электрического поля:

$$v = \frac{2\pi\Delta f}{q \cos(\theta/2)}. \quad (22)$$

Соответствующее значение ЭФП можно рассчитать с помощью формулы (16):

$$\mu = \frac{\Delta f \lambda_0}{2\pi n E q \cos(\theta/2)}. \quad (23)$$

Схема реализации метода лазерного электрофоретического рассеяния света повышенной эффективности

На рис. 1 представлена модифицированная нами схема измерительной системы, которая реализует метод лазерного электрофоретического рассеяния света повышенной эффективности.

Источник излучения I представляет собой лазерный модуль с распределенной обратной связью; он характеризуется следующими значениями параметров:

$\Delta f < 300$ ГГц,

RIN (относительная интенсивность шума) — менее 150 дБ/Гц,

(EYP-DBR-0633-00010-2000-BFW01-0000) с мощностью 10 мВт и длиной волны 630 нм.

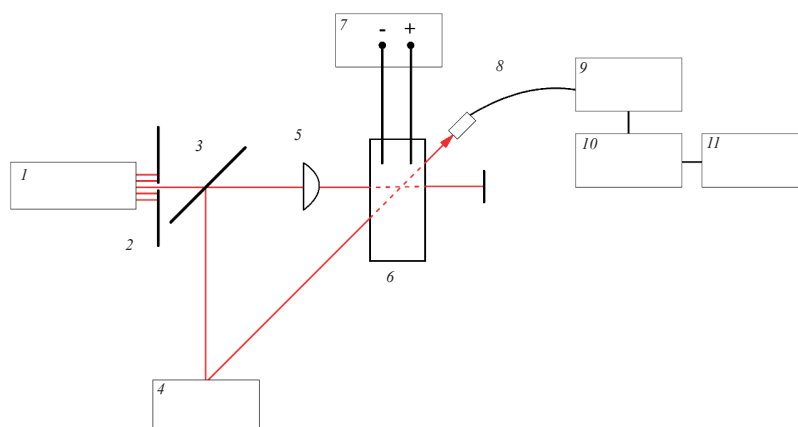


Рис. 1. Схема измерительной системы на основе метода лазерного электрофоретического рассеяния света:

1 – лазерный модуль; 2 – диафрагма; 3 – делительный кубик; 4 – волоконный модулятор; 5 – собирающая линза; 6 – кювета с коллоидной системой; 7 – источник постоянного тока; 8 – многомодовое волокно; 9 – ФЭУ; 10 – АЦП, 11 – компьютер; ход лазерного луча показан красной линией

Длина волны лазерного излучения в выбранном диапазоне длин волн была подобрана такой, чтобы его поглощение исследуемыми образцами было минимальным.

От источника 1 излучение проходит через диафрагму 2 для сужения лазерного пучка и делится на падающий и опорный лучи с помощью делительного кубика 3 для реализации гетеродинного приема. С помощью собирающей линзы 5 падающее излучение фокусируется на кювете 6 с исследуемой коллоидной системой, в которую помещены платиновые электроды. На них подается постоянное напряжение от источника постоянного тока 7 (значение тока можно варьировать). Опорный луч проходит через волоконный модулятор 4, смешивается с рассеянным излучением и регистрируется фотоэлектронным умножителем 9 (ФЭУ).

Одной из важных особенностей схемы является использование в системе регистрации многомодового оптоволоконного кабеля 8 для передачи рассеянного излучения к ФЭУ, что существенно упрощает задачу детектирования (такая особенность позволяет избежать применения системы линз, зеркал и диафрагм для направления излучения на входную апертуру ФЭУ).

При зондировании коллоидного раствора когерентным лазерным пучком происходит одновременное рассеяние света на ансамбле частиц и образуется спекл-картина в дальней зоне дифракции, где коэффициент D_1 должен быть много больше единицы [10].

Такое значение D_1 следует из формулы

$$D_1 = \frac{\lambda z}{d^2}, \quad (24)$$

где λ – длина волны падающего излучения, z – расстояние между плоскостью рассеяния и плоскостью наблюдения, d – размер освещенного участка поверхности.

Расстояние от области рассеяния до входной апертуры волокна, подключенного к ФЭУ, равнялось 7 см (расчетный результат на основе параметров схемы и используемых элементов); при этом рассеянный сигнал регистрировали под углом 7° .

Рассеянное излучение попадало на ФЭУ марки Hamamatsu H10723-20 со спектральной чувствительностью 5 кА/Вт (для $\lambda = 635$ нм), управляющее напряжение составляло 0,7 В, максимальный темновой ток – 10 нА, максимальный выходной ток – 100 мкА. Питание ФЭУ осуществлялось стабилизированным источником 6. Далее, после ФЭУ детектируемый сигнал передавался на аналого-цифровой преобразователь 10 (АЦП), затем на компьютер 11, где рассчитывалась АКФ сигнала фототока.

Расчетная оценка отношения сигнал/шум для разработанной измерительной системы

Точность проводимых измерений зависит от длительности реализации и выборки, амплитудно-частотных искажений сигнала, разрешения прибора, статистической погрешности и шумовых характеристик элементов схемы. Оценим отношение сигнал/шум (С/Ш) измерительной системы для ожидаемых параметров рассеяния коллоидной системы, которое вычисляют как отношение среднеквадратичного отклонения (СКО) полезного сигнала к СКО шумов источника излучения, ФЭУ и АЦП.

Проведем теоретическую оценку значения шума для каждого элемента схемы.

Шум лазерного излучения обычно состоит из колебаний частоты и мощности. Чем больше флуктуации мощности и частоты лазера, тем менее контрастной будет спекл-картина. При этом флуктуации мощности лазера, связанные с температурным дрейфом, можно рассматривать как достаточно медленные. Они влияют на среднюю интенсивность рассеяния и контролируются при калибровочном измерении. В данном случае дрейф мощности лазера не вносит вклада в погрешность измерения, так как его значение больше характерного времени измерения одной реализации, равного 30 мс. При этом флуктуации мощности по частоте можно вычислить, если использовать следующее выражение [11]:

$$\langle \sigma_{U,laser} \rangle = RIN P_0^2 \Delta f, \quad (25)$$

где P_0 , Вт, – средняя оптическая мощность излучения лазера; СКО частотного шума лазера составило 0,1 мкВт.

ФЭУ характеризуется различными типами шумов, в том числе такими, как тепловой и дробовой.

Дробовой шум полезного сигнала рассеяния вычисляется следующим образом [11]:

$$\langle \sigma_{U,n.phm} \rangle = [2eR^2 S P_s \Delta f]^{1/2}, \quad (26)$$

где e , Кл, – заряд электрона ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл); S , А/Вт, – коэффициент преобразования светового сигнала в фототок, с учетом коэффициента умножения ФЭУ; P_s , Вт, – мощность светового потока; R , Ом, – нагрузочное сопротивление; Δf , Гц, – полоса частот фотоприемника ($\Delta f = 1$ МГц).

Соответствующее значение амплитуды напряжения дробового шума на нагрузке составило 4,85 мВ для мощности сигнала $P_s \approx 10$ мкВт.

Ошибки при оцифровке сигналов связаны с погрешностью квантования АЦП, которая зависит от разрядности используемого преобразователя. В данном случае разрядность n составляла $n = 14$ бит. Измерения проводили в диапазоне напряжений $\pm 2,5$ В. СКО шума квантования может быть вычислено по формуле

$$\left\langle \sigma_{U,converter} \right\rangle = \frac{\Delta U}{2^n \sqrt{12}}. \quad (27)$$

Для выбранных элементов схемы, СКО шума квантования составило 0,025 мВ. АЦП обладает также собственными шумами, СКО которых равно 0,60 мВ. Суммарное СКО шума АЦП составило 0,61 мВ а СКО измерительной системы – 0,77 мВ.

Экспериментальное значение отношения С/Ш для коллоидного раствора микросфер диаметром $d = 60$ нм составило 64,9. Полученное значение отношения С/Ш позволяет применить разработанную схему для анализа электрокинетических параметров коллоидных систем. Далее будет показано, что при данном значении С/Ш погрешность измерений составляет менее 10 %.

Результаты и их обсуждение

Для апробации модифицированной схемы были проведены измерения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала на растворах с карбоксильными латексными микросферами разных размеров. Для сравнения аналогичные измерения проводились на коммерческом приборе Zetasizer Nano. Полученные значения величин, измеренных на обоих приборах, представлены на рис. 2.

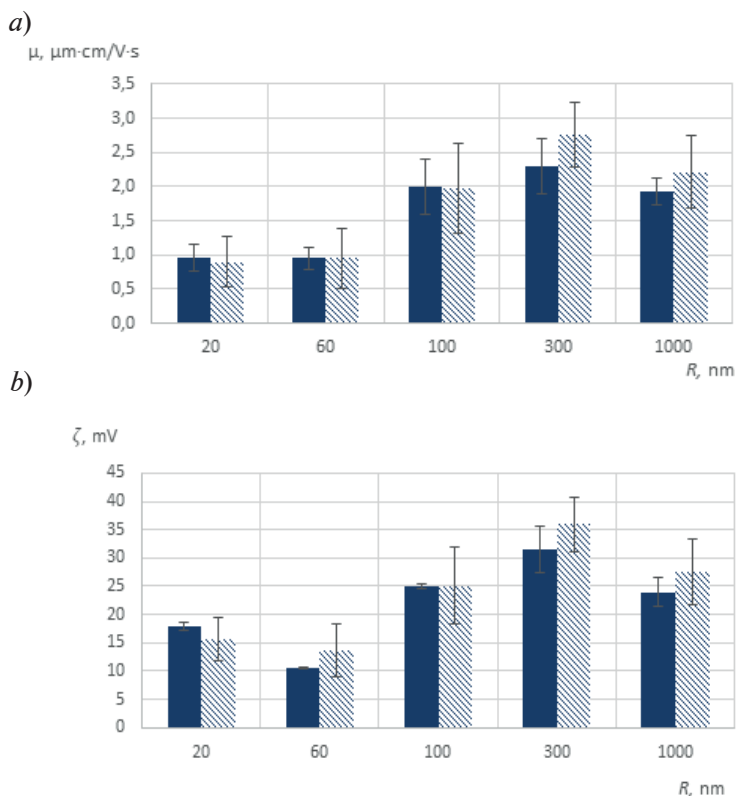


Рис. 2. Зависимости электрофоретической подвижности (a) и дзета-потенциала (b) от размера микросфер в растворе, полученные на модифицированной установке (синие прямоугольники) и на коммерческом приборе Zetasizer Nano (штрихованные прямоугольники)

Видно, что результаты находятся в хорошем согласии. При этом погрешность эксперимента (рассчитана на основе данных о разбросе значения вычисляемого параметра для числа экспериментов $n = 10$), достигнутая при измерениях на разработанной установке, во всех случаях оказалась меньше, чем таковая, полученная на коммерческом приборе. Этот результат позволил сделать вывод не только о работоспособности разработанной установки и использованной обработки данных, но и их более высоком качестве.

Нижняя граница размерного диапазона, который позволяет находить электрокинетические параметры, определяется мощностью рассеяния, необходимой для достижения отношения сигнал/шум, превышающего значение 10 (это было показано в наших предыдущих работах по динамическому рассеянию света [12]). В свою очередь, мощность рассеяния при фиксированных параметрах установки определяется концентрацией и размером рассеивателей. Для того чтобы задать нижнюю границу размеров частиц, доступных для исследования (при прочих равных условиях), целесообразно выдвинуть следующее требование: интенсивность рассеяния на исследуемых частицах должна минимум в 10 раз превышать интенсивность рассеяния на молекулах среды (растворителя).

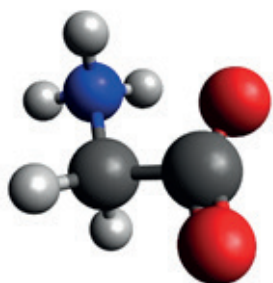


Рис. 3. Изображение структурной модели молекулы глицина, построенное в программе Avogadro: красные атомы — это кислород, синий — азот, черные — углерод, серые — водород

Если рассматривать водный раствор, в котором типичные размеры молекул равны 0,32 нм [12] и исходить из теории рассеяния, согласно которой рассеяние на частице должно быть прямо пропорциональным шестой степени размера рассеивателя, то минимально возможный диаметр частиц, подлежащий определению, составит около 0,5 нм.

Чтобы экспериментально выяснить возможности разработанной установки для оценки параметров частиц, обладающих размером, приходящимся на нижнюю границу заданного диапазона, мы исследовали водный раствор молекул глицина (рис. 3).

Известно, что максимальные линейные размеры глицина в водном растворе составляют 0,46 нм [12]. Гидродинамический радиус данной молекулы лежит в диапазоне от 0,5 до 0,7 нм. Значения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала для раствора глицина, рассчитанные с использованием разработанной измерительной системы, составили соответственно

$$\mu = 3,00 \pm 0,74 \text{ мкм·см/В·с}, \zeta = 5,60 \pm 1,38 \text{ мВ}.$$

Эти значения соответствуют литературным данным для глицина [13], что позволяет сделать вывод о корректной работе установки на границе установленного размерного диапазона.

Для дальнейшего тестирования установки были измерены и рассчитаны значения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала микросфер с размерами 320 и 970 нм в составе полидисперсного раствора. Сложность в данном случае состояла в разделении вкладов от частиц разных размеров и с разной подвижностью в экспериментальную АКФ. Поэтому для оценки параметров μ и ζ полидисперсных растворов был разработан алгоритм для оценки спектра мощности фототока с помощью быстрого преобразования Фурье. В ходе обработки данных выполняли подбор спектрального окна $W(f)$, строили модифицированные периодограммы для каждого записанного файла и далее вычисляли значения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала для полидисперсного раствора по соответствующим частотам. В эксперименте прикладывали на систему постоянное электрическое поле напряженностью 3,5 В/см. Результаты измерения представлены в табл. 1.

Таблица 1

Электрофоретическая подвижность и дзета-потенциал полидисперсного раствора полистирольных микросфер двух размеров

Размер, нм	Значение параметра	
	μ , мкм·см/В·с	$ \zeta $, мВ
320	$5,40 \pm 0,95$	$67,00 \pm 3,56$
970	$7,03 \pm 0,32$	$87,00 \pm 5,45$

Данные таблицы демонстрируют, что погрешности вычисления электрофоретической подвижности и дзета-потенциала при исследовании полидисперсных коллоидных растворов не превышают 10 %. Отличие рассчитанных значений от экспериментальных данных, представленных на рис. 2, объясняется различиями в параметрах исследуемых частиц (микросферы в экспериментах имели разное покрытие, что влияло на их подвижность).

Вышеприведенные экспериментальные данные приводят к заключению, что реализованный метод электрофоретического рассеяния света позволяет анализировать агрегационную устойчивость моно- и полидисперсных коллоидных растворов в диапазоне от 0,5 до 1000 нм с погрешностью не более 10 %.

В ходе дальнейших исследований были измерены значения дзета-потенциала при добавлении хлорида натрия в исследуемый раствор микросфер. Изучение же подобных растворов с высокой электропроводностью (3,9 мСм/см) на коммерческом приборе Zetasizer Nano оказалось невыполнимым, что мы объясняем возможным нагревом и последующим изменением свойств образца при наложении больших электрических полей (в приборе не предусмотрено регулирование напряжения на электродах для образцов разных типов). При этом важно отметить, что растворы с высокой электропроводностью часто применяются в медицине (например, растворы различных электролитов). В наших экспериментах, при добавлении в раствор хлорида натрия, величина напряженности внешнего электрического поля не превышала 10 В/см. Значения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала для раствора карбоксильных латексных микросфер с размером 60 нм и концентраций $C_{\text{NaCl}} = 0,5$ ммоль/л составляли $1,54 \pm 0,55$ мкм·см/В·с и $28,72 \pm 7,45$ мВ



соответственно. Повышение абсолютного значения дзета-потенциала при добавлении NaCl связано с изменением толщины двойного электрического слоя (ДЭС). При этом диффузия противоионов в растворе замедляется, так как снижается разность концентраций между диффузным слоем и раствором. Соответственно уменьшается и число ионов в диффузной части ДЭС, большее число противоионов начинает находиться в плотном слое, что приводит к увеличению абсолютного значения дзета-потенциала.

Таким образом, эксперимент доказал применимость разработанной установки для растворов с высокой электропроводностью при условии регулирования напряженности поля.

Для определения границ допустимой величины напряженности электростатического поля при проведении экспериментов, мы исследовали поведение раствора карбоксильных латексных микросфер размером 300 нм. Для этого была рассчитана зависимость ЭФП от величины напряженности поля, прикладываемого к электродам (рис. 4).

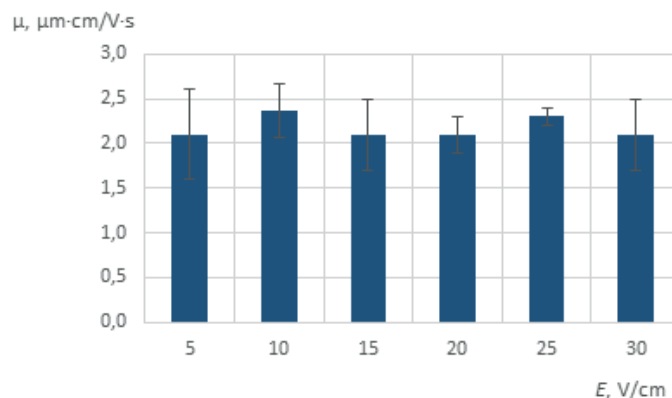


Рис. 4. Расчетная зависимость электрофоретической подвижности раствора микросфер размером 300 нм от величины напряженности электрического поля, прикладываемого к электродам

Незначительные колебания параметра ЭФП при изменении величины электрического поля лежат в пределах погрешности и показывают стабильность работы установки и метода измерения в целом. Существенного влияния тепловых эффектов и электроосмоса в измерительном объеме не было выявлено. Результаты измерений на разработанной установке и коммерческом приборе Zetasizer Nano согласуются между собой (см. рис. 2). Средняя ЭФП, измеренная на разработанной установке, составила $2,3 \pm 0,4$ мкм·см/В·с, измерение тех же стеклянных микросфер (в электростатическом поле напряженностью 150 В/см) на приборе Zetasizer Nano показало среднее значение $2,5 \pm 0,5$ мкм·см/В·с. При этом границы прикладываемых напряжений в нашей установке варьируются от 5 до 30 В/см. При напряжении ниже 5 В/см не наблюдалось направленного движения частиц и значение 30 В/см было достаточным для наблюдения электрофоретических явлений во всех проводимых экспериментах; дальнейшего повышения напряженности электрического поля не требовалось.

Помимо вышеперечисленных ограничений на размеры частиц, электропроводность раствора и напряженность прикладываемого поля, в эксперименте также требуется соблюдение допустимых диапазонов значений концентрации исследуемого объекта. Для корректного вычисления значения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала частиц в коллоидном растворе необходимо, чтобы в рассеивающем объеме было не менее 500 частиц. Число частиц в рассеивающем объеме V можно вычислить по формуле [12]:

$$N = \frac{3C_0V}{4\pi R^3}, \quad (27)$$

где C_0 , г/л, — объемная доля частиц в образце коллоидного раствора; V , л, — рассеивающий объем; R , нм, — средний размер частиц.

Рекомендуемые значения концентрации для частиц разного размера представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Рекомендуемые значения концентрации для частиц разного размера
в коллоидных растворах**

Размер частицы, нм	Концентрация		Плотность коллоидной системы, г/см ³ при максимальной концентрации (условие)
	Минимум, г/л	Максимум, % масс.	
< 10	0,5	Концентрация ограничена только взаимодействием частиц между собой	
10–100	1,0	5	1
100–1000	0,01	1	

Примечание. Рекомендации относятся к случаю кюветы с погружными электродами.

В работе были проведены экспериментальные исследования зависимости ЭФП от концентрации рассеивателей в исследуемом растворе. На рис. 5 представлен пример такой зависимости для микросфер диаметром 20 нм от их массовой концентрации в растворе, в диапазоне рекомендуемых концентраций (см. табл. 2).

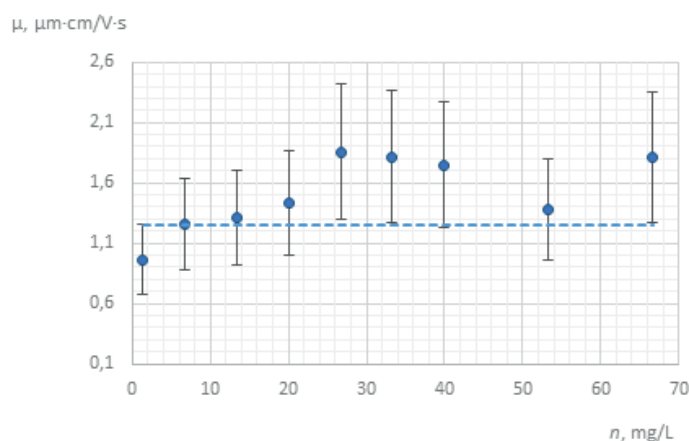


Рис. 5. Зависимость электрофоретической подвижности микросфер диаметром 20 нм от массовой концентрации образца

При варьировании концентрации величина ЭФП изменялась в диапазоне (1,00 – 1,89) мкм·см/В·с. При этом средняя величина ЭФП составляла 1,25 мкм·см/(В·с), что соответствует результатам, полученным на приборе Zetasizer Nano (см. рис. 2).

Для апробации разработанной установки в работе также использовались наночастицы меди. Поскольку такие частицы широко используются в медицине и косметологии, а они при этом поглощают (в некоторой степени) излучение на выбранной длине волны, возникла необходимость отдельной проверки работоспособности установки при изучении этих частиц.

Полученные значения ЭФП и дзета-потенциала для раствора наночастиц меди в зависимости от концентрации на разработанной измерительной системе представлены на рис. 6.

Одним из ключевых факторов, влияющих на величину дзета-потенциала, является концентрация коллоидной системы [14]. Представленные графики показывают, что значение дзета-потенциала растет при увеличении концентрации наночастиц меди вследствие адсорбции ионов с поверхности дисперсной фазы. Абсолютное значение дзета-потенциала, равное 30 мВ, выступает условной границей для разделения жидких коллоидных систем на устойчивые ($|\zeta| > 30$ мВ) и неустойчивые ($|\zeta| < 30$ мВ) [15]. Отсюда можно сделать вывод, что наночастицы меди устойчивы к процессам образования агрегатов. Данное свой-

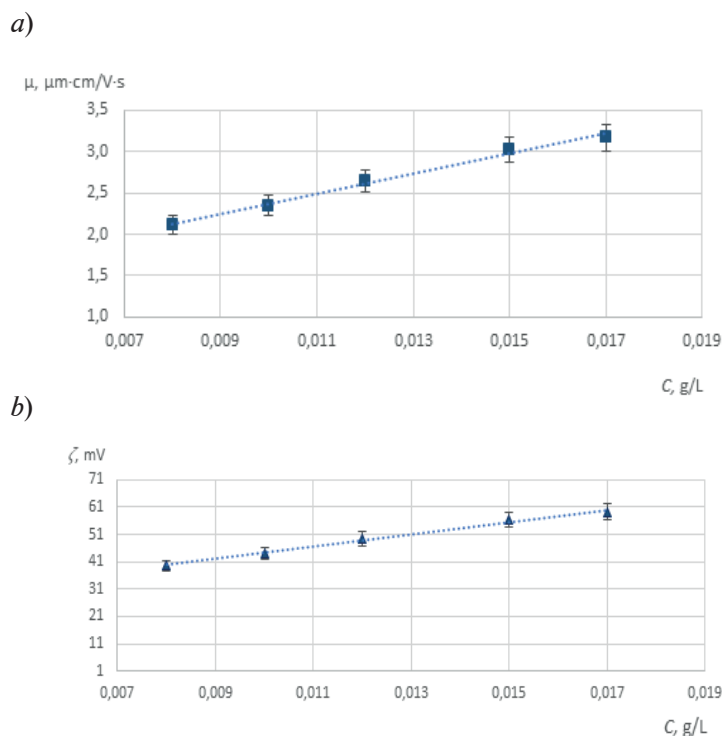


Рис. 6. Зависимости электрофоретической подвижности (а) и дзета-потенциала (b) от концентрации коллоидных наночастиц меди в растворе

ство заявлено и производителем изучаемых наночастиц, поскольку они покрыты поливиниловым спиртом.

Таким образом, разработанный и при этом усовершенствованный метод электрофоретического светорассеяния в гетеродинном режиме позволяет анализировать электрокинетические параметры монодисперсных растворов наночастиц, поглощающих (не полностью) лазерное излучение; при этом погрешность измерения не превышает 5 %. В результате такого анализа можно делать выводы их об агрегационной устойчивости.

Заключение

Усовершенствованный метод электрофоретического рассеяния света в гетеродинном режиме позволяет исследовать агрегационную устойчивость моно- и полидисперсных растворов в диапазоне размеров частиц 0,5 – 1000 нм, обладает высокой эффективностью, ввиду возможности определения сразу нескольких параметров, а также значительным быстродействием (время получения измеренных параметров не превышает 1 мин) и возможностью компактной реализации; метод позволяет исследовать образцы растворов с концентрацией от 1 мг/л и значением электропроводности свыше 4 мСм/см.

Точность измеряемых параметров моно- и полидисперсных коллоидных растворов наночастиц повышена до 90 % благодаря разработке модифицированной схемы измерительной системы. Работа этой схемы детально проанализирована, в частности проведена оценка отношения сигнал/шум, достижимого для описанной схемы. Полученное значение С/Ш, равное 64,9, позволяет применять разработку для анализа электрокинетических параметров коллоидных систем.

Апробация разработанного метода лазерного электрофоретического рассеяния света показала, что для монодисперсных растворов точность определения размеров частиц не уступает по этому показателю известным аналогам, которые применяются в коммерческих спектрометрах (Zetasizer Nano ZS и Photocor) [4], а для растворов с высокими значениями электропроводности открывает новые возможности для получения информации, по сравнению с аналогами, известными авторам. Полученные результаты по определению дзета-потенциала наночастиц сравниваются с граничным значением в 30 мВ для стабильных суспензий; на этой основе делается вывод об устойчивости наночастиц к агрегации и возможности их применения в качестве терапевтических нанолекарств в медицине.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Delgado Á. V., González-Caballero F., Hunter R. J., Koopal L. K., Lyklema J. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007. Vol. 309. No. 2. Pp. 194–224.
2. Тучин В. В. Оптическая биомедицинская диагностика // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика*. 2005. Т. 5. № 1. С. 39–53.
3. Kokufuta E., Ohshima H. Light scattering and electrophoretic light scattering of biopolymers // *Encyclopedia of Biocolloid and Biointerface Science 2V Set*. New York: Wiley, September 2016. Pp. 619–627.
4. Сердюк И., Заккаи Н., Заккаи Дж. Методы в молекулярной биофизике: структура, функция, динамика. В 2 тт. М.: КД, Вольное дело, Базовый элемент, 2009–2010. Т. 1. – 2009. 567 с.
5. Ohshima H. Electrical double layer // *Electrical Phenomena at Interfaces. Fundamentals: Measurements, and Applications*. Edited by H. Ohshima, K. Furusawa. Second Edition. New York: Routledge, 2018. Pp. 19–36.
6. Непомнящая Э. К., Величко Е. Н. Модификация метода лазерной корреляционной спектроскопии для анализа полидисперсных суспензий наночастиц // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. 2019. Т. 12. № 2. С. 73–87.
7. Xu R. Electrophoretic light scattering: Zeta potential measurement // *Particle characterization: Light scattering methods*. Edited by B. Scarlett. Particle Technology Series. Vol. 13. Dordrecht: Springer, 2002. Pp. 289–343.
8. Ohshima H., Healy T. W., White L. R. Approximate analytic expressions for the electrophoretic mobility of spherical colloidal particles and the conductivity of their dilute suspensions // *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions 2*. 1983. Vol. 79. No. 11. Pp. 1613–1628.
9. Ware B. R., Flygare W. H. The simultaneous measurement of the electrophoretic mobility and diffusion coefficient in bovine serum albumin solutions by light scattering // *Chemical Physics Letters*. 1971. Vol. 12. No. 1. Pp. 81–85.
10. Ульянов С. С. Динамика спеклов и эффект Доплера // *Соросовский образовательный журнал*. 2001. Т. 7. № 10. С. 109–114.
11. Величко Е. Н., Котов О. И., Непомнящая Э. К., Петров А. Н., Соколов А. В. Об основных требованиях к элементам измерительной схемы лазерной корреляционной спектроскопии // *Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника*. 2020. Т. 23. № 1. С. 83–95.
12. Якубке Х.-Д., Ешкайт Х. Аминокислоты, пептиды, белки. Пер. с нем. М.: Мир, 1985. 456 с.
13. Orozco R. A. L., Abeykoon G. A., Okuno R., Lake L. W. The impact of glycine on the zeta potential of calcite at different temperatures and brine compositions // *Colloids and Surfaces A*. 2021. Vol. 624. 5 September. P. 126851.
14. Савицкая Т. А., Котиков Д. А., Шичкова Т. А. Коллоидная химия: строение двойного электрического слоя, получение и устойчивость дисперсных систем. Минск: Изд. Белорусского государственного университета, 2011. 82 с.
15. ГОСТ ISO 13099-2-2016. Государственная система обеспечения единства измерений. Коллоидные системы. Методы определения дзета-потенциала. Часть 2. Оптические методы (Издание официальное). Раздел № 11. М.: Стандартиформ, 2019. 16 с.

REFERENCES

1. Delgado Á. V., González-Caballero F., Hunter R. J., et al., Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena, *J. Colloid Interface Sci.* 309 (2) (2007) 194–224.
2. Tuchin V. V., Optical biomedical diagnostics, *Izvestiya of Sarat. Univ. Physics*. 5 (1) (2005) 39–53 (in Russian).
3. Kokufuta E., Ohshima H., Light scattering and electrophoretic light scattering of biopolymers, In book: *Encyclopedia of Biocolloid and Biointerface Science 2V Set*, Wiley, New York (September 2016) 619–627.
4. Serdyuk I., Zaccai N., Zaccai J., Methods in molecular biophysics: Structure, Function, Dynamics; Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2007.



5. Ohshima H., Electrical double layer, In book: Electrical Phenomena at Interfaces. Fundamentals: Measurements, and Applications, Ed. by H. Ohshima, K. Furusawa, 2nd Edition, Routledge, New York (2018) 19–36.
6. Nepomnyashchaya E. K., Velichko E. N., Modification of laser correlation spectroscopy method for analyzing polydisperse nanoparticle suspensions, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 12 (2) (2019) 73–87.
7. Xu R., Electrophoretic light scattering: Zeta potential measurement, In book: Particle characterization: Light scattering methods, Ed. by B. Scarlett; Particle Technology Series, Vol. 13, Springer, Dordrecht (2002) 289–343.
8. Ohshima H., Healy T. W., White L. R., Approximate analytic expressions for the electrophoretic mobility of spherical colloidal particles and the conductivity of their dilute suspensions, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 79 (11) (1983) 1613–1628.
9. Ware B. R., Flygare W. H., The simultaneous measurement of the electrophoretic mobility and diffusion coefficient in bovine serum albumin solutions by light scattering, Chem. Phys. Lett. 12 (1) (1971) 81–85.
10. Ul'yanov S. S., Speckle dynamics and Doppler effect, Soros Educational Journal. 7 (10) (2001) 109–114 (in Russian).
11. Velichko E. N., Kotov O. I., Nepomnyashchaya E. K., et al., On basic requirements to main elements of laser correlation spectrometer, Journal of the Russian Universities. Radioelectronics. 23 (1) (2020) 83–95 (in Russian).
12. Jakubke H.-D., Jeschkeit H., Aminosäuren, Peptide, Proteine; Akademie-Verlag, Berlin, 1982.
13. Orozco R. A. L., Abeykoon G. A., Okuno R., Lake L. W., The impact of glycine on the zeta potential of calcite at different temperatures and brine compositions, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 624 (5 Sept.) (2021) 126851.
14. Savitskaya T. A., Kotikov D. A., Shichkova T. A., Kolloidnaya khimiya: stroyeniye dvoynogo elektricheskogo sloya, polucheniye i ustoychivost dispersnykh system [Colloid chemistry: Structure of the double electrical layer, obtaining and stability of disperse systems], Belarus. State Univ. Publishing, Minsk, 2011 (in Russian).
15. GOST ISO 13099-2-2016. Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmereniy. Metody opredeleniya dzeta-potentsiala. Chast 2. Opticheskiye metody (izdaniye ofitsialnoye) [State system for ensuring the uniformity of measurements. Colloidal systems. Methods for zeta-potential determination. Part 2: Optical methods (Official Edition)]; Standartinform, Moscow, 2019, 16.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

САВЧЕНКО Екатерина Александровна — ассистентка Высшей школы прикладной физики и космических технологий Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

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

tato_ks@mail.ru

ORCID: 0000-0003-0473-5007

ТКАЧ Ольга Ивановна — студентка Высшей школы прикладной физики и космических технологий Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

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

milatkach70@mail.ru

ORCID: 0000-0002-9409-7688

НЕПОМНЯЩАЯ Элина Константиновна — ведущий инженер Высшей школы прикладной физики и космических технологий, младший научный сотрудник научной лаборатории «Лазерная фотометрия и спектроскопия» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

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

elina.nep@gmail.com

ORCID: 0000-0002-4416-9380

THE AUTHORS

SAVCHENKO Ekaterina A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
tato_ks@mail.ru
ORCID: 0000-0003-0473-5007

TKACH Olga I.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
milatkach70@mail.ru
ORCID: 0000-0002-9409-7688

NEPOMNYASHCHAYA Elina K.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
elina.nep@gmail.com
ORCID: 0000-0002-4416-9380

Статья поступила в редакцию 20.06.2022. Одобрена после рецензирования 12.07.2022.
Принята 12.07.2022.

Received 20.06.2022. Approved after reviewing 12.07.2022. Accepted 12.07.2022.

Научная статья

УДК 535.3, 535-15, 535.417

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15410>

СПЕКТРАЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МНОГОСЛОЙНОГО ВНЕШНЕГО ВОЛОКОННОГО ИНТЕРФЕРОМЕТРА ФАБРИ – ПЕРО

Л. Б. Ликумович ✉, Н. А. Ушаков,

А. А. Маркварт, Е. Ю. Евдокименко

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

Санкт-Петербург, Россия

✉ leonid@spbstu.ru

Аннотация. Статья посвящена разработке аналитической модели отклика внешнего волоконного интерферометра Фабри – Перо с многослойным зазором при спектральном опросе. Была получена система выражений для расчета спектральной характеристики $S(\lambda)$ такого интерферометра с учетом однократных отражений от поверхностей слоев, а также ключевых параметров конструкции: показателей преломления слоев и коэффициентов отражения покрытий, толщин слоев и световых потерь в слоях. Распространение излучения в слоях зазора интерферометра проанализировано на основе модели гауссова пучка. Рассмотрены также особенности частотного анализа осцилляций $S(\lambda)$. В качестве примера полученные выражения использованы для расчетов конструкции двухслойного внешнего волоконного интерферометра Фабри – Перо.

Ключевые слова: внешний волоконный интерферометр Фабри – Перо, спектральная характеристика интерферометра, многослойный интерферометр

Финансирование: Работа выполнена в рамках Государственного задания на проведение фундаментальных исследований (код темы FSEG-2020-0024).

Для цитирования: Ликумович Л. Б., Ушаков Н. А., Маркварт А. А., Евдокименко Е. Ю. Спектральная характеристика многослойного внешнего волоконного интерферометра Фабри – Перо // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2022. Т. 15. № 4. С. 129–146. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15410>

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.15410>

THE SPECTRAL CHARACTERISTIC OF A MULTILAYER EXTRINSIC FIBER FABRY – PEROT INTERFEROMETER

L. B. Liokumovich ✉, N. A. Ushakov,

A. A. Markvart, E. Yu. Evdokimenko

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

✉ leonid@spbstu.ru

Abstract. The paper describes the development of an analytical response model of an extrinsic fiber Fabry – Perot interferometer with a multilayer cavity in case of spectral interrogation. The system of equations allowing to calculate the spectral characteristic $S(\lambda)$ of such interferometer has been derived under assumption of a single reflection from each of the layer surfaces. Moreover, the key parameters of the interferometer, namely, the layer refractive indices, the reflections of coatings, the layer thicknesses and the light loss in layers were taken into account as well. The light propagation inside the interferometer cavity was analyzed in terms of the Gaussian beam model. The features of the frequency analysis of the $S(\lambda)$ oscillations were also considered. As an example, the obtained equations were used for evaluation of a two-layer extrinsic fiber Fabry – Perot interferometer design.

Keywords: extrinsic fiber Fabry – Perot interferometer, spectral characteristic of interferometer, multilayer interferometer

Funding: The reported study was carried out within the framework of the State Assignment for Fundamental Research (Subject Code FSEG-2020-0024).

For citation: Liokumovich L. B., Ushakov N. A., Markvart A. A., Evdokimenko E. Yu., The spectral characteristic of a multilayer extrinsic fiber Fabry – Perot interferometer, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 15 (4) (2022) 129–146. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15410>

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

Введение

Волоконно-оптические датчики интерферометрического типа неизменно вызывают интерес разработчиков, поскольку сочетают достоинства оптических и оптоволоконных устройств и способны обеспечивать очень высокое разрешение [1, 2]. К ним относятся датчики на основе внешнего волоконного интерферометра Фабри – Перо (ВВИФП), которые в настоящее время активно совершенствуются и применяются в практических измерительных системах [3, 4]. Они имеют миниатюрный чувствительный элемент на основе интерферометра Фабри – Перо, образованного торцом световода (по которому поступает излучение от источника) и второй подвижной отражающей плоскостью, например мембраной, на расстоянии L от торца световода (рис. 1, *a*). Подобные конструкции с зазорами L от нескольких десятков до нескольких сотен микрон используют для разработки и создания датчиков давления и температуры [5], а также других физических величин. При опросе таких схем преимущественно используют два подхода: так называемую «белосветную интерферометрию» [6] либо «спектральную интерферометрию» [7]. В данной статье подразумевается использование спектральной интерферометрии, когда при опросе регистрируется спектральная характеристика (передаточная функция) интерферометра $S(\lambda)$, а именно – зависимость выходной интенсивности, нормированной на входную, от длины волны λ . Реализация спектрального опроса обычно предусматривает интеррогаторы с лазерами, перестраиваемыми по длине волны, либо устройства с широкополосным источником на входе интерферометра и оптическим спектрометром на его выходе.

Для практической разработки устройств на основе ВВИФП безусловно важно иметь аппарат для расчета ожидаемого вида функции $S(\lambda)$, что позволяет обоснованно выбирать элементы оптической схемы, оценивать ожидаемые параметры датчика и оптимизировать конструкцию. Анализ особенностей зависимости $S(\lambda)$ позволяет улучшать методы ее обработки для увеличения разрешения измерений. При этом, в отличие от хорошо изученного традиционного интерферометра Фабри – Перо, в зазоре ВВИФП распространяется расходящееся излучение, что требует специального нетривиального анализа этого случая. Аналитическое рассмотрение ВВИФП с одномодовым волокном, как правило, основано на использовании модели гауссова пучка, в рамках которой уже получено достаточно полное описание функции $S(\lambda)$, учитывающее ключевые параметры конструкции, прежде всего расстояния L , коэффициента преломления среды и ее дисперсии, параметры волокна, параметры внешнего зеркала, диапазон сканирования длины волны λ [2, 8 – 12]. Несмотря на то, что представление выходного излучения гауссовым пучком является приближением, которое не учитывает влияния шероховатости и неплоскостности отражающих поверхностей [13] и прочих факторов, получаемая при этом зависимость $S(\lambda)$ дает хорошие основания для анализа и совершенствования практических устройств на основе ВВИФП.

Однако существенной проблемой практического применения датчиков на основе ВВИФП является паразитное влияние фоновых воздействий на результаты измерения. Прежде всего, создает трудности влияние изменений температуры, что трудно исключить



путем конструктивного исполнения. Поэтому стали применять ВВИФП с двумя слоями [5, 14, 15] (рис. 1, *b*). Один из слоев с толщиной L_1 делают механически жестким и преимущественно чувствительным к температуре. Второй же слой с толщиной L_2 , ограниченный подвижной мембраной, чувствителен к давлению, хотя неизбежно подвергается паразитному температурному влиянию. В результате обработки компонент функции $S(\lambda)$ от первого слоя можно определять изменение температуры и учитывать его влияние при определении давления, смещающего мембрану.

Такой метод может быть дополнительно развит, если применять несколько слоев в зазоре ВВИФП для измерения сразу нескольких величин. Кроме того, дополнительные слои в зазоре после торца волокна могут быть необходимы по техническим причинам для крепления световода в конструкции чувствительного элемента.

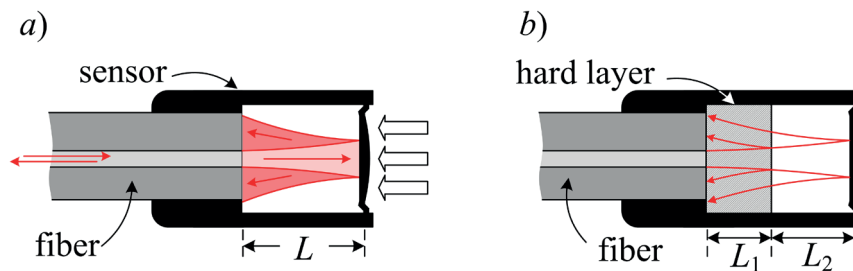


Рис. 1. Схемы датчика (sensor) на основе ВВИФП: *a* — обычная, *b* — с двухслойным зазором; L — толщина воздушного зазора между мембраной и торцом волокна (fiber); L_1 и L_2 — толщины жесткого слоя (hard layer) и воздушного зазора; красные стрелки указывают ход световых лучей

Важно отметить, что, в отличие от рассмотрения однослойного ВВИФП, в литературе не представлен анализ расчета зависимости $S(\lambda)$ для двух- или многослойного варианта интерферометра.

В данной работе рассматривается многослойный ВВИФП, работающий на отражение, и разработана аналитическая модель для спектральной характеристики $S(\lambda)$ такой системы.

Общая структура интерференционных колебаний для многослойного ВВИФП

В схеме рассматриваемого датчика предполагается, что по одномодовому световоду к интерферометру поступает «прямое» излучение с некоторой интенсивностью I_{in} , пропорциональной комплексной напряженности электрического поля E_{in} . Для определенности можно считать, что это интенсивность и напряженность электромагнитного поля на оси световода, поскольку в конечном счете будут анализироваться уровни интенсивности, нормированные на I_{in} . Будем полагать E_{in} вещественной, считая ее начальную фазу опорной. Излучение, идущее по световоду в направлении от интерферометра, т. е. отраженное от него, формируется волнами разного происхождения, и интенсивность I обратного излучения учитывает интерференцию этих обратных волн. Волна, отраженная непосредственно от торца волокна, не входит в зазор интерферометра, ее комплексная амплитуда E_0 задается отражением от границы раздела волокна и среды первого слоя зазора интерферометра. Другие отраженные волны формируются за счет того, что излучение входит в зазор интерферометра, распространяется в прямом направлении до границы некоторого слоя зазора, отражается от нее, проходит обратно к торцу волокна и частично вводится в волокно. При этом волну, которая сформировалась при отражении от границы m -го слоя, будем называть m -й обратной волной, а ее комплексную амплитуду обозначать как E_m .

Обратные волны, связанные с двумя или большим числом отражений от границ слоев, в данном случае не рассматриваются. Во-первых, потому что в реальных конструкциях амплитуды таких обратных волн оказываются пренебрежимо малы, по сравнению с волнами от однократных отражений; во-вторых, потому что при обработке спектральной характеристики интерферометра (кратко анализируется ниже) обычно используется

частотная фильтрация, которая выделяет основные осцилляции, не связанные с переотражениями от границ слоев в интерферометре.

Интенсивность обратного излучения определяется суперпозицией отраженных волн в световоде и задается стандартным выражением:

$$I = \left| \sum_{m=0}^M E_m \right|^2 = \sum_{m=0}^M |E_m|^2 + 2 \sum_{m,n} \sum_{m \neq n} |E_m E_n| \cos(\Delta\varphi_{mn}), \quad (1)$$

где $\Delta\varphi_{mn}$ — разность фаз обратных волн, отраженных от внешней границы n -го и m -го слоев (т. е. разность фаз Φ_m и Φ_n комплексных амплитуд E_m и E_n).

В выражении (1) размерная константа, связывающая интенсивность и средний квадрат напряженности электрического поля, для простоты опущена, что оправдано использованием далее нормировки на I_{in} . Правая часть выражения наглядно показывает компоненты, описывающие интерференционные колебания при изменениях разностей фаз $\Delta\varphi_{mn}$.

Поскольку рассматривается ВВИФП без коллимирующих элементов, считаем, что в зазоре распространяется расходящееся излучение и вопрос о величинах $|E_m|$ и Φ_m при $m > 0$ оказывается непростым. Уровень величины $|E_m|$ задается амплитудой исходной волны E_{in} и комбинацией нескольких независимых мультипликативных факторов, что можно записать в виде

$$|E_m| = E_{in} \cdot T_m \cdot T_{am} \cdot \eta_m. \quad (2)$$

Множитель T_m связан с коэффициентом отражения B_m от внешней границы m -го слоя и со снижением амплитуды волны, в соответствии с пропусканием границ слоев на пути волны. Множитель T_{am} связан с потерями оптической мощности при распространении в средах, заполняющих зазор интерферометра на пути m -й волны. Коэффициент η_m введен для учета того, что после прохождения света через зазор интерферометра и обратно, только часть его мощности будет «захвачена» волокном в виде излучения его основной моды. Параметры T_m и T_{am} относительно просто связаны с параметрами используемых материалов и отражающих покрытий, если последние используются. А вот для нахождения η_m в случае ВВИФП с расходящимся излучением в зазоре интерферометра требуется анализ распространения излучения и характера волны, падающей на торец световода. Расчет фазовой задержки m -й обратной волны в волокне, по сравнению с фазой волны E_{in} , также требует учета не только оптического пути вдоль оси зазора, но и более полного описания характера обратной волны на торце волокна.

Излучение основной моды близко к излучению с гауссовым распределением интенсивности и плоским фазовым фронтом, что дает основание для рассмотрения распространения излучения за волокном в рамках модели гауссова пучка с перетяжкой на торце волокна. Ширину гауссова пучка характеризуют радиусом W , который меняется вдоль оси пучка, и в своем минимуме соответствует радиусу перетяжки W_0 . В рассматриваемом случае W_0 задается половиной диаметра модового пятна световода. Гауссов пучок характеризуют и другие параметры: кривизна волнового фронта R , фаза Гуи φ_G , рэлеевская длина r и расходимость θ пучка, но в однородной среде все они могут быть пересчитаны по значению ширины перетяжки W_0 и расстоянию Z_w от рассматриваемой точки до перетяжки при известном показателе преломления среды n и длине волны излучения λ .

Ключевые выражения для описания гауссова пучка даны в Приложении 1. Известны также выражения для пересчета всех параметров пучка, если в заданной точке известны значения W и R . Кроме того, в заданном сечении пучок полностью задается так называемым комплексным параметром $q = Z_w + jr$.

Подход на основе модели гауссова пучка стал основным при аналитическом рассмотрении однослойного ВВИФП [2, 9] и предполагает, что пучок проходит удвоенную длину зазора интерферометра в прямом, а после отражения — в обратном направлении, оставаясь гауссовым, и на границе с волокном имеет ширину W_r и кривизну R_r . Доля мощности излучения, которая будет «захвачена» волокном в виде излучения основной моды, будет определяться интегралом перекрытия поля моды и падающего на торец излучения.

Для модели гауссова пучка с известными параметрами эта задача фактически была решена еще в работе [16] при анализе потерь в соединении одномодовых световодов на основе модели гауссовых пучков. Также этот результат в прямом или развитом виде используется для описания сигналов ВВИФП.



Если излучение в зазоре ВВИФП распространяется вдоль оси световода, а внешняя граница слоя параллельна торцу волокна, то результат описывается выражением [9]:

$$\eta = \frac{1}{1 + \left(\frac{L_1}{2r}\right)^2}, \quad \Psi = \operatorname{atan}\left(\frac{L_1}{2r}\right), \quad (3)$$

где η – относительный уровень интенсивности введенного в волокно излучения; Ψ – дополнительный фазовый сдвиг введенного в световод излучения, прибавляемый к фазовому набегу падающей на торец волокна волны из-за наличия неравномерного поперечного распределения фазы в гауссовом пучке (см. формулу (П1-1) Приложения 1); параметр L_1 – расстояние, которое прошел пучок в зазоре интерферометра; r – рэлеевская длина пучка в среде с показателем преломления n , заполняющей зазор интерферометра, $r = \pi n W_0^2 / \lambda$.

В случае однослойного ВВИФП с толщиной зазора L путь излучения при однократном проходе через интерферометр задается непосредственно удвоенной толщиной зазора, когда $L_1 = Z_{\text{вп}} = 2L$. Однако если зазор интерферометра состоит из нескольких слоев с разными показателями преломления, то следует рассматривать вопрос о прохождении излучения через границы слоев и задача о параметрах пучка, падающего на торец волокна, усложняется.

Ниже приведен анализ прохождения излучения через границы слоев ВВИФП и определены все параметры, необходимые для расчета интенсивности отраженной волны на основании выражения (1). Анализ проведен в рамках модели гауссова пучка и предполагает, что при переходе через границы слоев такая модель описания излучения сохраняется. Это, в свою очередь, предполагает выполнение условий параксиального приближения, т. е. малость расходимости пучка θ . Поскольку $\theta = \lambda_0 / (\pi n W_0)$, то, взяв для примера реальные параметры $\lambda = 1,5$ мкм и $W_0 = 5,2$ мкм (стандартный одномодовый световод), получим расходимость $\theta = 0,092/n$, что оправдывает применение параксиального приближения.

Путь распространения m -й волны в многослойном ВВИФП

Для простоты в данной работе полагаем все границы слоев плоскими и ортогональными оси распространения пучка, что, как правило, хорошо соответствует реальным системам. Необходим анализ m -й обратной волны, которая проходит m диэлектрических слоев, после чего отражается и идет в обратном направлении. Каждый i -й слой от 1-го до m -го характеризуется толщиной (вдоль оси пучка) L_i и коэффициентом преломления n_i . В свою очередь значение m может меняться от 1 до M , где M – общее количество слоев в зазоре ВВИФП. Распространяясь от торца волокна до границы m -го слоя и обратно, волна проходит через $2m - 1$ слоев, что иллюстрирует рис. 2 с эквивалентными схемами однонаправленного прохода волн для случая $M = 3$. В общем случае в однонаправленной эквивалентной схеме для m -й отраженной волны номер i меняется от 1 до $2(m - 1)$. При этом отражающая поверхность в этой схеме соответствует середине m -го слоя, поэтому толщина слоя с $i = m$ равна $2L_m$. Координату сечения пучка z в эквивалентной схеме будем отсчитывать от торца волокна. По условию задачи, перетяжка гауссова пучка на входе первого слоя совпадает с границей т. е. с сечением $z = 0$. Поскольку вторая половина эквивалентной схемы однонаправленного распространения соответствует распространению света в обратном направлении, в параметрах слоев этой схемы есть симметрия. Слой с $i > m$ фактически совпадает со слоем $2m - i$. Поэтому при $i > m$ имеем $L_i = L_{2m-i}$ и $n_i = n_{2m-i}$. Однако параметры пучка в слоях, например ширина пучка W_i на выходе i -го слоя, такой симметрии не имеют и требуют расчета.

Переход гауссова пучка через границу диэлектрических сред

Для анализа прохождения света через различные оптические элементы, в условиях выполнения параксиального приближения используют матричную модель ABCD [17, 18]. Для гауссова пучка такая матрица определяет изменение комплексного параметра пучка q . По значению q нетрудно найти другие параметры пучка [19]. Радиус W и кривизну пучка R определяют выражения

$$W = [-\lambda / \pi n \operatorname{Im}(1/q)]^{1/2}, \quad R = 1 / \operatorname{Re}(1/q), \quad (4)$$

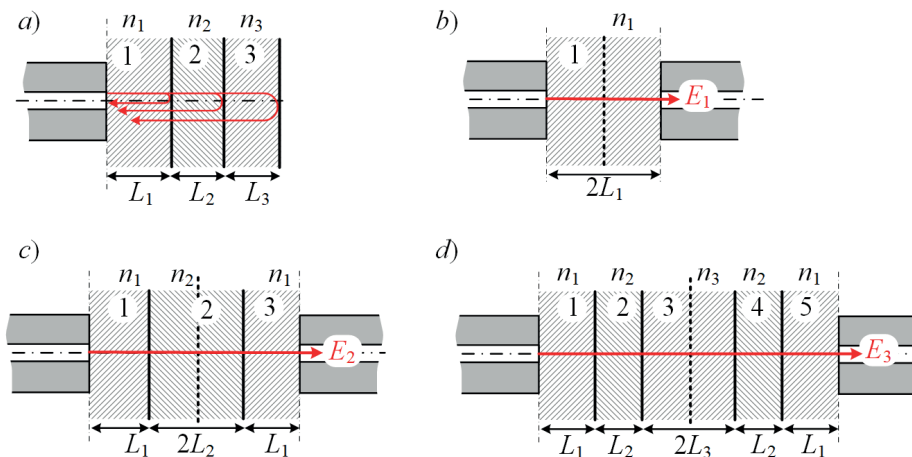


Рис. 2. Обратные волны в зазоре трехслойного ВВИФП ($M = 3$) (a) и эквивалентные однопроходные схемы 1-й (b), 2-й (c) и 3-й (d) волн;
b): $m = 2m - 1 = 1$, в схеме один слой; c): $m = 2$, $2m - 1 = 3$, в схеме три слоя;
d): $m = M = 3$, $2m - 1 = 5$, в схеме пять слоев

а с учетом (4) можно найти расстояние до перетяжки и радиус перетяжки:

$$Z_w = R/[1 + (R/r)^2], \quad W_0 = W/[1 + (r/R)^2]^{1/2}. \quad (5)$$

Если гауссов пучок с параметром q_1 преобразуется в некотором оптическом элементе в выходной пучок с параметром q_2 , то, согласно линейному параксиальному формализму ABCD, связь выходного параметра с входным описывается соотношением [20]:

$$q_2 = (A \cdot q_1 + B)/(C \cdot q_1 + D),$$

где A, B, C и D – коэффициенты матрицы, характеризующей преобразующий оптический элемент.

В литературе часто анализируют применение такого подхода для случаев прохождения пучка через линзы, его отражение от зеркала (в том числе сферического) и аналогичные случаи. Однако для рассматриваемого случая нужна матрица ABCD для плоской границы двух сред (перпендикулярной оси распространения пучка). Такая матрица содержит элементы $A = 1, B = C = 0, D = n_1/n_2$ [20].

В результате получаем следующее выражение:

$$q_2 = q_1 (n_2/n_1). \quad (6)$$

Таким образом, при переходе через границу диэлектрических сред меняются расходимость пучка и рэлеевская длина.

Для эквивалентного пучка второго слоя расстояние от границы раздела до его перетяжки Z_{w2} отличается от $Z_{w1} = L_1$ (здесь и далее под эквивалентным пучком i -го слоя подразумевается пучок, который распространяется в однородной среде с показателем преломления $n = n_i$ и в границах i -го слоя полностью совпадает с рассматриваемым фактическим гауссовым пучком).

Если известны параметры пучка в первой среде (достаточно задать ширину перетяжки W_0, n_1 и λ), то можно найти комплексный параметр пучка q_{1e} в сечении $z_1 = L_1$ (в обозначении q_{1e} индекс 1 соответствует номеру слоя, а индекс e означает, что параметр соответствует выходной, по направлению распространения излучения, границе этого слоя). Далее, согласно выражению (6), можно определить q_{2b} (индекс b означает, что параметр соответствует входному сечению слоя). Затем с помощью выражений (4) и (5) можно найти расстояние от сечения z_1 до перетяжки эквивалентного пучка второго слоя Z_{w2} , а также остальные параметры пучка по второй среде.



Важно отметить некоторые обстоятельства.

Во-первых, если подставить формулу (4) в выражение (5) для W_0 , то можно убедиться, что при преобразовании q согласно (6), значение W_0 не изменяется, т. е. для эквивалентного пучка второго слоя радиус перетяжки также равен W_0 . Поскольку рэлеевская длина пучка равна $r = \pi n W_0^2 / \lambda$, а расходимость $\theta = \lambda / (\pi n W_0)$, то при одинаковых значениях W_0 получаем, что при переходе пучка через границы слоев в зазоре интерферометра рэлеевская длина и расходимость тривиально изменяются от одной среды к другой, в соответствии со значением показателя преломления:

$$r_m = \pi n_m W_0^2 / \lambda, \quad \theta_m = \lambda / (\pi n_m W_0).$$

Во-вторых, отметим, что формулы (6) и (4) дают одинаковые значения ширины пучка на границе раздела при вычислении через q_{1e} или через q_{2b} . Вычисление значения W на границе раздела по формуле (П1-2) (см. Приложение 1) с параметрами W_0 , n_1 и аргументом $Z_{w1} = L_1$ даст тот же результат, что и вычисление с параметрами W_0 , n_2 и аргументом Z_{w2} . Это полностью отвечает физическому смыслу, поскольку нет оснований для скачков ширины пучка на границе раздела, в отличие от скачка радиуса кривизны, который соответствует преломлению лучей на границе раздела.

Рассмотренное изменение параметров гауссова пучка при переходе через границу двух сред иллюстрирует рис. 3, где показано изменение пучка в случае $n_1 > n_2$. Ширина W_1 (синяя линия) рассчитана по выражению (П1-2) (см. Приложение 1) для $W_1(z)$ при $n = n_1$ и соответствует фактическому пучку в первой среде (сплошная линия) и эквивалентному пучку во второй среде (пунктирная линия). А ширина W_2 (красная линия) задается выражением (П1-2) как

$$W_2(z_2') = W_2(z + Z_{w2} - L_1)$$

при $n = n_2$, соответствует фактическому пучку во второй среде (сплошная линия) и его эквивалентному пучку в первой среде (пунктирная линия).

Следующим необходимым шагом является анализ выражения для величины Z_{w2} – расстояния от границы двух сред до перетяжки эквивалентного пучка второго слоя. В соответствии с выражением (6), получим, что комплексный параметр на границе со стороны второго слоя выражается как

$$q_{2b} = (n_2/n_1) \cdot q_{1e} = (n_2/n_1) \cdot (L_1 + jr_1).$$

Далее, с помощью формул (4) и (5) получим кривизну пучка во втором слое:

$$R_{2b} = \frac{1}{\operatorname{Re}\left(\frac{1}{q_{2b}}\right)} = \frac{n_2}{n_1} \cdot \frac{L_1^2 + r_1^2}{L_1}, \quad (7)$$

а также расстояние до перетяжки эквивалентного пучка второго слоя:

$$Z_{w2} = \frac{R_{2b}}{1 + \left(\frac{\lambda}{\pi n_2 W_{12}^2} R_{2b}\right)^2}, \quad (8)$$

где введено обозначение $W_{12} = W_{1e} = W_{2b}$ для ширины гауссова пучка на границе сред.

Значение W_{12} можно найти либо на основе выражения (4) через q_{2b} или q_{1e} , либо непосредственно по формуле (П1-2) для $z = L_1$ в виде

$$W_{12} = W_0 \sqrt{1 + \left(\frac{L_1}{r_1}\right)^2}, \quad (9)$$

где r_1 – рэлеевская длина пучка в первом слое, $r_1 = \pi n_1 W_0^2 / \lambda$.

Далее, если подставить выражения (7) и (9) в формулу (8), то после упрощений можно получить простой результат:

$$Z_{w2} = \frac{n_2}{n_1} L_1. \quad (10)$$

Соотношение (10) задает сдвиг перетяжки эквивалентного пучка второго слоя от $z = 0$ к границе раздела слоев при $n_2 < n_1$, когда расходимость пучка при переходе границы увеличивается (этот случай показан на рис. 3). И наоборот, перетяжка эквивалентного пучка смещается в область $z < 0$ при $n_2 > n_1$, когда расходимость пучка при переходе через границу уменьшается.

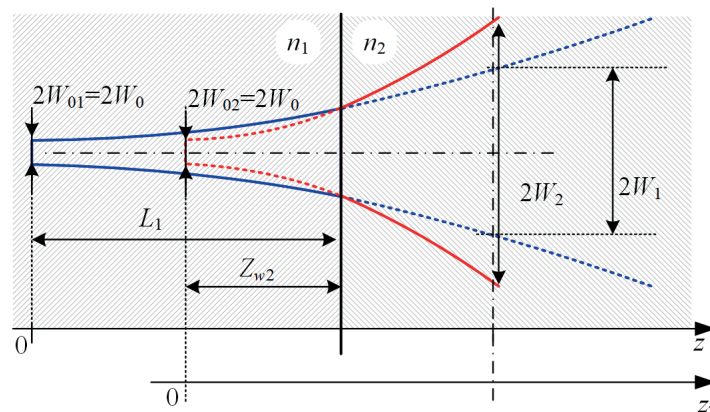


Рис. 3. Изменение радиуса пучка при переходе из первой среды во вторую (случай $n_1 > n_2$) для фактического пучка (сплошные линии) и для эквивалентных пучков (пунктиры)

Переход гауссова пучка через несколько диэлектрических сред и описание m -й обратной волны в ВВИФП

Полученные выше выражения позволяют (в рамках параксиального приближения) найти параметры гауссова пучка после перехода через границу двух диэлектрических сред, а, следовательно, рассчитать параметры пучка на выходной границе второй среды. Далее можно аналогичным образом рассмотреть преобразование пучка на границе второго и третьего слоя и затем расчет обобщить на случай последовательности из нескольких диэлектрических слоев. В общем случае – ВВИФП с M слоями – следует анализировать прохождение светового пучка до $2M - 1$ слоев. Однако при этом нет необходимости рассчитывать все параметры пучка в разных слоях, а достаточно применять только результат (10). Действительно, у границы с третьим слоем можно вместо реального пучка рассматривать эквивалентный, который распространялся в среде с показателем преломления $n = n_2$ и имеет перетяжку W_0 в точке на расстоянии $Z_{w2} + L_2$ от границы второго слоя с третьим. Если проделать полностью такие же, как ранее, расчеты для границы второго и третьего слоев, то станет очевидно, что для расстояния от границы до перетяжки эквивалентного пучка третьего слоя будет получен результат, полностью аналогичный выраженному формулой (10), а именно

$$Z_{w3} = \frac{n_3}{n_2} (Z_{w2} + L_1). \quad (11)$$

Если же подставить выражение (10) в формулу (11), то получим:

$$Z_{w3} = \frac{n_3}{n_2} \left(\frac{n_2}{n_1} L_1 + L_2 \right) = n_3 \left(\frac{1}{n_1} L_1 + \frac{1}{n_2} L_2 \right). \quad (12)$$

В общем случае нетрудно видеть, что при рассмотрении перехода гауссова пучка в i -й слой расстояние от его границы с $(i - 1)$ -м слоем до перетяжки эквивалентного пучка i -го слоя будет задаваться выражением

$$Z_{wi} = n_i \left(\frac{1}{n_1} L_1 + \frac{1}{n_2} L_2 + \dots + \frac{1}{n_{i-1}} L_{i-1} \right). \quad (13)$$



В рассматриваемой структуре многослойного интерферометра, работающего «на отражение», m -й обратный пучок проходит $2m - 1$ слоев с симметрией, показанной на рис. 2. После возвращения к входной точке получим расстояние $Z_{w(2m-1)}$ до перетяжки эквивалентного пучка, проходящего первый слой в обратном направлении. Полное расстояние L_{1m} от перетяжки эквивалентного пучка этого слоя до границы волокна, на которую он падает, будет составлять $Z_{w(2m-1)} + L_1$.

С учетом выражения (13) получим:

$$L_{1m} = 2 \left(L_1 + \sum_{i=2}^m \frac{n_1}{n_i} L_i \right). \quad (14)$$

Полученное выражение (14) можно подставить в формулу (3), что дает ключевой параметр η_m , необходимый для нахождения величины $|E_m|$. При этом толщина первого слоя L_1 прямо входит в выражение для L_{1m} , а толщины последующих слоев — с «весовыми» множителями n_1/n_m . Особенность учета первого слоя состоит в том, что именно этот слой граничит с волокном и задача возбуждения волокна падающим излучением гауссова пучка должна использовать эквивалентный пучок в последнем слое с $n = n_1$. Еще одним неочевидным следствием из выражения (14) является отсутствие влияния порядка следования слоев (кроме первого) на величину L_{1m} в зазоре интерферометра.

Поскольку для эквивалентного пучка в i -м слое ширина перетяжки составляет W_0 и расстояние до перетяжки Z_{wi} задается выражением (13), можно найти и другие параметры гауссова пучка в области i -го слоя эквивалентной схемы. Это важно для определения фазовой задержки излучения, которая возникает при распространении в многослойном зазоре ВВИФП. Согласно формуле (П1-1), фазовый набег при распространении гауссова пучка в однородной среде определяется двумя продольными компонентами: $-2\pi n z/\lambda$ и $-\varphi_G(z)$, а также компонентой $kr^2/2R(z)$ при поперечном смещении на расстояние ρ от оси пучка.

При анализе фазы гауссова пучка, переходящего через границу двух сред, необходимо отметить следующее. Из выражений (П1-2) для радиуса кривизны волнового фронта $R(z)$ следует, что на границе i -го и $(i + 1)$ -го слоев имеет место скачок кривизны пучка $R_{(i+1)b} = (n_{i+1}/n_i) \cdot R_{ie}$. Однако из этого также следует, что значения фазы Гюи φ_G и поперечная зависимость фазы $kr^2/2R(z)$ с обеих сторон границы между слоями одинаковы. В результате в последующем слое фазовый набег гауссова пучка естественным образом продолжает добавляться к фазе предыдущего слоя без скачков, но с учетом изменения показателя преломления. При этом фаза Гюи продолжает нарастать в соответствии с ее изменением в гауссовом пучке, эквивалентном данному последующему слою. Нетрудно видеть, что, с учетом отмеченных обстоятельств, после прохождения $2(m - 1)$ слоев эквивалентной схемы, фазовый набег пучка Φ_m , приобретаемый m -й обратной волной, можно записать в виде

$$\Phi_m = \left(\frac{4\pi}{\lambda} \sum_{i=1}^m n_i L_i \right) + \varphi_G(L_{1m}) + \varphi_{rm} + \Psi(L_{1m}), \quad (15)$$

где слагаемое φ_{rm} обозначает дополнительный фазовый сдвиг, который может возникать при отражении от границы m -го слоя и который зависит от характера этого отражения.

Смещение фазы $\Psi(L_{1m})$ при возбуждении моды волокна гауссовым пучком, падающим на торец, задается выражением (3).

Последний и относительно простой фактор в формуле (2) для уровня значения величины $|E_m|$, необходимый для расчета интенсивности (1), отраженной от ВВИФП, — это множитель T_m . Он учитывает изменение амплитуды волны при прохождении через зазор интерферометра. Если рассмотреть последовательность прохождения гауссова пучка через границы и отражение для m -й волны, то нетрудно получить следующее выражение для множителя T_m :

$$T_m = B_m \cdot \prod_{i=0}^{m-1} (1 - B_i)^2. \quad (16)$$

Как упоминалось ранее, B_m — это коэффициент отражения от внешней границы m -го слоя, т. е. границы m -го и $(m + 1)$ -го слоев. Для волны E_0 коэффициент $T_0 = B_0$, т. е. равен коэффициенту отражения от торца волокна. Если отражения связаны только с различием

значений коэффициента преломления слоев, то коэффициенты отражения и пропускания определяются френелевскими отражениями и выражение (16) для этого случая имеет вид

$$T_m = \prod_{i=0}^m \frac{4n_i n_{i+1}}{(n_i + n_{i+1})^2}, \quad B_m = \frac{|n_m - n_{m+1}|}{n_m + n_{m+1}}, \quad (17)$$

где, напомним, n_0 — показатель преломления в сердцевине волокна.

Поскольку в слоях может происходить существенное поглощение света, в выражении (2) это учтено множителем, который имеет вид

$$T_\alpha = \prod_{i=1}^{m-1} \alpha_i^2 = \prod_{i=1}^{m-1} 10^{-\alpha_i L_i / 10}, \quad (18)$$

где α_i — амплитудные коэффициенты пропускания слоев (квадратная степень учитывает проход через слои в прямом и обратном направлениях).

В правой части формулы (18) коэффициенты пропускания представлены через погонные потери α_i (в дБ на единицу длины).

Полученные выше выражения описывают все компоненты, необходимые для расчета по выражению (1).

Спектральная характеристика ВВИФП

Выражение (1) и детальное описание его составляющих задает общую структуру модели интерференционных колебаний, возникающих на выходе ВВИФП. Как уже отмечалось, при построении измерителей опрос подобных структур обычно осуществляется методами спектральной интерферометрии. В этом случае регистрируется и анализируется так называемая спектральная характеристика (передаточная функция) интерферометра $S(\lambda)$. Она определяется как зависимость интенсивности света, отраженного от ВВИФП (относительного входного уровня), при изменении длины волны λ в рабочем диапазоне $\Delta\lambda$ с центром на длине волны λ_0 . Нетрудно видеть, что для нахождения спектральной характеристики многослойного ВВИФП можно использовать выражение (1), если положить $E_m = 1$ и рассматривать изменение величины λ . При этом удобно анализировать $S(\lambda)$ в виде суммы квазипостоянной составляющей и осциллирующих компонент

$$S(\lambda) = S_0(\lambda) + \sum_{m,n} \sum_{m \neq n} S_{mn}(\lambda), \quad (19)$$

где

$$S_0(\lambda) = \sum_{m=0}^M |E_m|^2, \quad S_{mn}(\lambda) = 2|E_m E_n| \cos(\Delta\phi_{mn}). \quad (20)$$

Для расчета по формулам (19) и (20) можно использовать выражения, полученные выше для составляющих структуры (1), при $E_m = 1$. Но изучение поведения функции $S(\lambda)$ предполагает дополнительный анализ зависимости этих компонент от длины волны.

Компонента I_0 медленно изменяется с длиной волны λ , преимущественно вследствие изменения отношения L_{lm}/r_1 , входящего в коэффициент η_m , задающий амплитуду m -й волны. Осциллирующие компоненты I_{mn} описывают интерференционные колебания m -й и n -й обратных волн. Амплитуда такой компоненты $|E_m E_n|$ также изменяется в зависимости от λ по упомянутым причинам, однако более значимы осцилляции, определяемые изменением аргумента $\Delta\phi_{mn}$ в зависимости от λ , который целесообразно представить разными составляющими:

$$\Delta\phi_{mn} = \Phi_m - \Phi_n = \frac{4\pi l_{mn}}{\lambda} + \phi_{Gmn} + \phi_{rmn} + \Psi_{mn}, \quad (21)$$

где l_{mn} — оптическая разность хода m -й и n -й интерферирующих волн.

С учетом суммы (15) разность l_{mn} следует выражению

$$l_{mn} = \sum_{i=1}^m n_i L_i - \sum_{i=1}^n n_i L_i. \quad (22)$$



Другие составляющие формулы (21) определяются разностями

$$\begin{aligned}\varphi_{Gmn} &= \varphi_G(L_{1m}) - \varphi_G(L_{1n}), \\ \varphi_{rmn} &= \varphi_{rm} - \varphi_{rn}, \\ \Psi_{mn} &= \Psi(L_{1m}) - \Psi(L_{1n}).\end{aligned}\quad (23)$$

Отметим, что для случая $m = 0$ подразумевается, что сумма с пределом m в выражении (22) равна нулю, а в первой формуле системы (23) подразумевается, что

$$\varphi_G(L_{10}) = \varphi_{G0} = \Psi(L_{10}) = 0.$$

Для значений L_i и $\Delta\lambda$, актуальных для практических конструкций ВВВФП, составляющая $4\pi l_{mn}/\lambda$ изменяется при сканировании длины волны значительно сильнее, чем компоненты φ_{Gmn} , φ_{rmn} и Ψ_{mn} . Более того, в случае $\Delta\lambda \ll \lambda_0$ компонента $1/\lambda$ выражается как

$$1/\lambda \approx 1/\lambda_0 - \delta\lambda/\lambda_0^2,$$

где $\delta\lambda = \lambda - \lambda_0$ — смещение длины волны относительно центра диапазона сканирования.

Поэтому колебание $S_{mn}(\lambda)$ можно приближенно записать в виде

$$S_{mn}(\lambda) \approx 2|E_m E_n| \cos\left(\frac{4\pi l_{mn}}{\lambda_0^2} \delta\lambda + \varphi_{mn}\right), \quad (24)$$

где слагаемое φ_{mn} включает сумму компонент φ_{Gmn} , φ_{rmn} , Ψ_{mn} и $4\pi l_{mn}/\lambda_0$.

Для расчетов зависимости $S(\lambda)$ целесообразно использовать более строгое представление аргумента осцилляций (21), но приближение (24) наглядно демонстрирует, что при сканировании длины волны спектральная характеристика фактически содержит квазигармонические осцилляции, когда каждой паре обратных волн с номерами m и n соответствует квазигармоническое колебание $\cos(\Omega_{mn} \cdot \delta\lambda)$, с «частотой» $\Omega_{mn} = 4\pi l_{mn}/\lambda_0^2$ (частота записана в кавычках, поскольку она характеризует колебания в зависимости от λ и измеряется в обратных метрах).

В целом свойства зависимости S от длины волны λ задаются через непосредственное присутствие длины волны в выражениях (21) (или в (24)), а также через ее влияние на такие параметры в полученных выражениях, как r_i , φ_G и Ψ (параметр φ_r также может изменяться с длиной волны). Однако особенности спектральной характеристики ВВВФП могут быть связаны еще и с тем, что другие параметры упомянутых выражений могут также зависеть от длины волны λ . Здесь следует указать, прежде всего, на зависимость величины n_m от длины волны вследствие дисперсии в материале m -го слоя. Зависимость $n_m(\lambda)$ не меняет общего характера изменения $S(\lambda)$, однако оказывает заметное влияние на конкретные количественные параметры осцилляций. Например, параметр l_{mn} , введенный в выражение (22), зависит от коэффициентов преломления слоев, которые проходят m -я и n -я обратные волны, и анализ фактической частоты «осцилляций» Ω_{mn} , полученный на основе приближения (24), с учетом зависимости дисперсии слоев, вообще говоря, требует уточнений (они частично представлены ниже).

Примеры применения полученной системы выражений

Представим расчет зависимости $S(\lambda)$ двухслойной конструкции ВВВФП с заданными параметрами (рис. 4, а). Возьмем типичный для современных интеррогаторов инфракрасного диапазона интервал сканирования длины волны от 1,51 до 1,59 мкм (т. е. $\Delta\lambda = 80$ нм) с шагом $\delta\lambda = 40$ пм. Полагаем применение стандартного одномодового волокна с сердцевинкой из плавленого кварца и с диаметром модового пятна 10,4 мкм. Поэтому будем полагать, что $W_0 = 5,2$ мкм и $n_0 = 1,44$. Пусть за волокном установлен слой кремния толщиной $L_1 = 300$ мкм, а за ним — подмембранный воздушный зазор толщиной $L_2 = 105$ мкм. Для определенности следует указать материал мембраны, с которым граничит воздушный зазор; для простоты будем полагать, что это тоже кремний. Потери мощности света в кремнии и воздушном слое будем пренебрегать, полагая $T_a = 1$. Для воздуха примем $n_2 = 1$, а для кремния будем использовать расчет на основе формулы

Зельмеера (см. Приложение 2). Выражение (П2-1) дает в центре диапазона сканирования $n_1(\lambda_0) = 3,478$, что в соответствии с формулой (17) дает значение отражения по мощности на границе с волокном $B_0 = 17,2\%$ и на границе с воздухом $B_1 = B_2 = 30,6\%$. Изменение Δn_1 показателя n_1 в пределах диапазона сканирования составляет $\Delta n_1 = 0,0066$. Подобное изменение пренебрежимо мало влияет на отражения, поэтому для кварца принимаем фиксированное значение n_0 . Однако изменение n_1 имеет значение для анализа смещений частот осцилляций (анализ представлен далее), и расчет $n_1(\lambda)$ проводим с учетом формулы (П2-1).

Расчет для случая $M = 2$ должен учитывать три обратные волны с амплитудами E_0 , E_1 и E_2 ; при этом фазы φ_r были взяты равными нулю. Зависимость $S(\lambda)$, рассчитанная согласно структуре выражений (19), (20) и с учетом формул (17), (7), (3) показана на рис. 4, *b*. Согласно выражениям (19) и (20), это сумма одной квазистатической и трех квазигармонических составляющих.

Расчет дает для центра диапазона сканирования λ_0 значения

$$S_0 = 0,240, S_{01} = 0,204, S_{02} = 0,073 \text{ и } S_{12} = 0,043.$$

При этом оценка частот колебаний дала значения

$$\Omega_{01} = 5457,0, \Omega_{02} = 6006,2 \text{ и } \Omega_{03} = 549,2 \text{ (1/мкм)}.$$

Они соответствуют интерференции пар с разностями хода l_1 , $l_1 + l_2$ и l_2 , поэтому имеет место связь $\Omega_{02} = \Omega_{01} + \Omega_{03}$. Колебания на рисунке 4, *b* соответствуют такой сумме: хорошо видно высокочастотное заполнение с эффектом биений (это сумма частот Ω_{02} и Ω_{01}), но огибающая сложная и асимметричная ввиду влияния третьего слагаемого с частотой Ω_{12} . Существенных квазистатических изменений не видно, поскольку указанные выше значения S_0 , S_{01} , S_{02} и S_{12} для λ_0 изменяются в пределах нескольких процентов при смещении длины волны к краям диапазона сканирования. Вклад фазовых составляющих φ_{mn} пренебрежимо мал на фоне набега $4\pi l_{mn}/\lambda$, поэтому незаметен.

Приведенный пример расчета показывает получение ожидаемой характеристики $S(\lambda)$ для конкретных параметров конструкции. Видно, что общий уровень колебаний выходной мощности составляет примерно 60 % относительно входной, что позволяет согласовать требования к фотоприемнику и источнику. Оценка частот осцилляций $S(\lambda)$ позволяет правильно выбирать параметры регистрации сигнала. Представление о соотношении уровней осциллирующих составляющих, а также учет уровня шумов и свойств алгоритмов обработки позволяют оценивать разрешение, чтобы достоверно измерять изменения

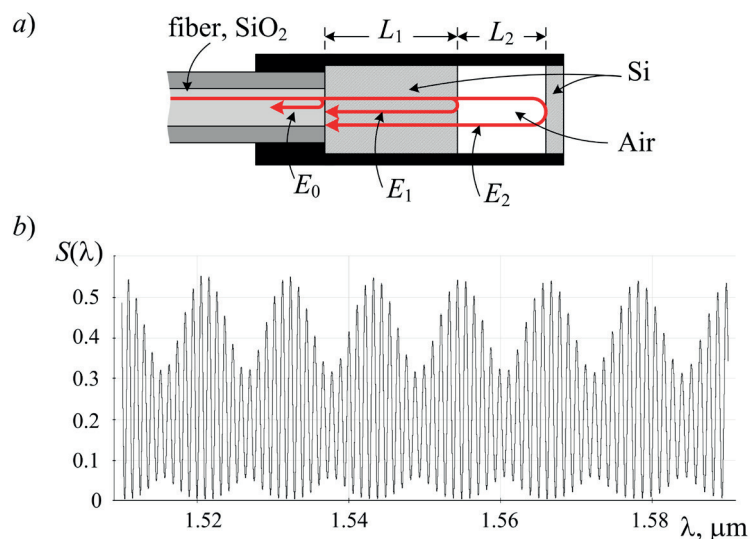


Рис. 4. Схема двухслойного ВВИФП (*a*) и рассчитанная спектральная характеристика $S(\lambda)$ для такой схемы (*b*)



оптической длины кремниевого и воздушного слоев. Кроме того, в рамках возможностей выбора параметров конструкции и элементов такой расчет ожидаемой характеристики $S(\lambda)$ и ее параметров позволяет обоснованно оптимизировать эти параметры.

Частотный анализ спектральной характеристики многослойного ВВИФП

Высокоточные методы измерений на основе ВВИФП, как указывалось во введении, связаны с регистрацией и обработкой спектральной характеристики интерферометра $S(\lambda)$. Эта обработка может оказаться достаточно сложной, но она, как правило, включает расчет и анализ спектра $F(\Omega)$ посредством применения преобразования Фурье к исходно регистрируемой зависимости $S(\lambda)$. Это необходимо для выделения необходимой компоненты осцилляций, снижения шумов и искажений. В случае многослойного интерферометра возможность разделить составляющие разных пар интерферирующих волн и обрабатывать их по отдельности связана, прежде всего, также с частотной фильтрацией компонент $S(\lambda)$. Даже нахождение позиций максимумов спектра $F(\Omega)$ позволяет сделать примерные оценки искомых значений длины слоев, поскольку, как следует из формулы (24), $l_{mn} = \lambda_{02} \Omega_{mn} / 4\pi$ (такая оценка не дает высокой точности измерений, для которой нужна более сложная обработка).

Однако в связи с вопросами о расчете спектра $F(\Omega)$ и его предварительном анализе, необходимо сделать ряд важных уточнений. Предыдущий анализ предполагал рассмотрение зависимости $S(\lambda)$, поскольку в большинстве случаев приборы спектрального опроса регистрируют именно зависимость уровня выходной интенсивности ВВИФП от длины волны. При этом, как уже отмечалось, компоненты $S_{mn}(\lambda)$ являются квазигармоническими, т. е. отличаются от строгой гармонической зависимости. Эти отличия связаны и с возможным изменением амплитудных и фазовых параметров в зависимости от λ в полученных выражениях, но наиболее сильное отклонение связано с чирпом, присутствующим в осциллирующих компонентах. Исходный набег аргумента косинуса в выражении (20) задается отношением $4\pi l_{mn} / \lambda$, которое только приближенно можно заменить линейным смещением в узком диапазоне $\Delta\lambda$. Поэтому при расчете спектра $F(\Omega)$ компоненты $S_{mn}(\lambda)$ будут представлены не дискретными составляющими с частотами Ω_{mn} , а некоторыми уширенными линиями, возможно сложной формы. Причем чем выше значение Ω_{mn} , тем сильнее будет уширение и сложнее обработка компоненты $S_{mn}(\lambda)$.

Следует отметить, что это затруднение можно относительно легко устранить, если вместо $S(\lambda)$ рассматривать спектральную характеристику $S(\nu)$ в шкале оптической частоты $\nu = c/\lambda$ (c — скорость света в вакууме). Формальная замена переменной в полученных выражениях приведет к тому, что осциллирующие компоненты $S_{mn}(\nu)$ будут иметь вид

$$S_{mn}(\nu) = 2|E_m E_n| \cos\left(\frac{4\pi l_{mn}}{c} \nu + \varphi_{mn}\right), \quad (25)$$

где φ_{mn} включает сумму компонент φ_{Gmn} , φ_{rmn} , Ψ_{mn} , которые, как и амплитуды $|E_m|$, определяются теми же выражениями, что и ранее, но с заменой $\lambda = c/\nu$.

Выражение (25) соответствует гармонической зависимости от ν и для осцилляций $S_{mn}(\nu)$ эффект чирпа отсутствует. Поэтому если применить преобразование Фурье именно к $S_{mn}(\nu)$, то полученный спектр $F'(\Omega')$ будет иметь четкие пики для компонент $S_{mn}(\nu)$ с «частотами» $\Omega'_{mn} = 4\pi l_{mn} / c$ (в данном случае параметр Ω' соответствует размерности Гц⁻¹, т. е. шкале единиц времени).

Важно подчеркнуть, что на практике указанная замена длины волны λ частотой ν связана не только с новой переменной по соотношению $\nu = c/\lambda$. Приборы спектрального опроса обычно формируют набор отсчетов $S_i = S(\lambda_i)$, где значения λ_i распределены в пределах диапазона сканирования $\Delta\lambda$ с равномерным шагом. Для корректного применения дискретного Фурье-преобразования к спектральной характеристике ВВИФП с измененной шкалой аргумента необходимо провести ресэмплирование набора отсчетов S_i на основе интерполяции, причем так, чтобы отсчеты S'_i преобразованного набора соответствовали равномерному шагу по частоте ν . Применение Фурье-преобразования к последовательности S'_i дает спектр $F'(\Omega')$ с пиками Ω'_{mn} , которые соответствуют оптическим разностям хода $l_{mn} = \Omega'_{mn} \cdot c / 4\pi$.

Соотношения $l_{mn} = \lambda_{02} \Omega_{mn} / 4\pi$ и $l_{mn} = \Omega'_{mn} \cdot c / 4\pi$ позволяют использовать для аргументов спектров $F(\Omega)$ и $F'(\Omega')$ шкалу оптической разности хода путем замены исходных аргументов Ω и Ω' аргументом $l = \lambda_{02} \Omega / 4\pi = \Omega' \cdot c / 4\pi$. Тогда позиции пиков спектров $F(l)$ и $F'(l)$ будут соответствовать оптической разности хода интерферирующих пар обратных волн.

На основе представления спектральной характеристики ВВИФП в зависимости от ν в виде (25) можно получить еще один важный результат. Эта форма позволяет рассмотреть влияние слабой дисперсии, когда зависимость показателя преломления n от длины волны в диапазоне $\Delta\lambda$, как и от частоты, можно описать с использованием линейной поправки:

$$n(\lambda) = n(\lambda_0) - n'_\lambda \cdot \delta\lambda.$$

Если подставить такое представление для n в формулы (22) и (25), а также учесть, что частота меняется в пределах $\nu_0 \pm \Delta\nu$ ($\nu_0 = c/\lambda_0$) и отбросить компоненты второго порядка малости, то получим, что

$$\Omega'_{mn} = \frac{4\pi}{c} \left(\sum_{i=1}^m n_{gi} L_i - \sum_{i=1}^n n_{gi} L_i \right), \quad (26)$$

где n_g – групповой показатель преломления в точке $\lambda = \lambda_0$;

$$n_g = n(\lambda_0) - \lambda_0 \cdot n'_\lambda$$

(в рамках анализа однослойного ВВИФП такое влияние дисперсии показано, например, в работах [21, 22]).

В качестве иллюстрации приведем расчеты спектров $F(l)$ и $F'(l)$ для схемы ВВИФП, которая была описана выше (см. рис. 4, а). Вид рассчитанной характеристики $S(\lambda)$ для этой схемы показан на рис. 4, б. Согласно принятым значениям $\Delta\lambda$ и $\delta\lambda$, эта характеристика была набором 2 тыс. отсчетов S_i . После пересчета этих отсчетов с использованием сплайн-интерполяции в шкалу с равномерным шагом частоты ν и применения Фурье-преобразования, а также замены $\Omega' = 4\pi l / c$, получаем спектр F' со шкалой аргумента l (рис. 5). Отметим, что пространственное разрешение, задаваемое диапазоном $\Delta\lambda$, в пересчете в шкалу аргумента l составляет значение $\delta l = 7,5$ мкм. Полученный спектр $F'(l)$ содержит одну постоянную составляющую и три компоненты с позициями, которые точно совпадают с $l_{12} = L_2 = 105$ мкм (здесь учтено, что $n_2 = 1$),

$$l_{01} = n_{g1} L_1 = 1,082 \text{ мм}, l_{02} = n_{g1} L_1 + L_2 = 1,187 \text{ мм}.$$

Можно видеть и соответствие амплитуд всех четырех компонент спектра $F'(l)$ и указанных выше значений S_0, S_{01}, S_{02} и S_{12} для λ_0 . Незначительные несоответствия могут быть связаны с недостаточным разрешением δl , из-за чего рассчитанные точки l могут не совпасть с точной позицией пика спектра. Также на рис. 5 показана позиция

$$l^* = n_1(\lambda_0) L_1 = 1,043 \text{ мм}.$$

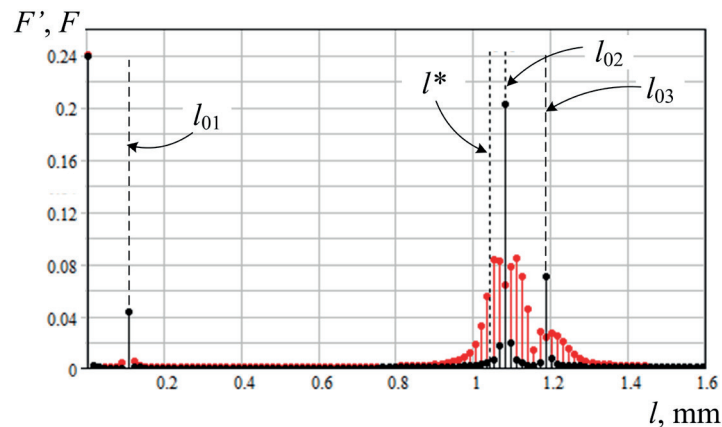


Рис. 5. Расчетные спектры F' и F со шкалой аргумента l (показаны черным и красным цветами соответственно)



Видно, что оценка l^* заметно отличается от фактической позиции l_{01} , что иллюстрирует необходимость учета дисперсии, рассмотренную выше.

Кроме того, на рис. 5 для сравнения красными линиями и маркерами показан результат расчета $F(l)$ при использовании Фурье-преобразования непосредственно набора исходных отсчетов S_i в шкале длин волн. На рис. 5 видно хорошее совпадение $F(l)$ и $F'(l)$ для «низкочастотной» компоненты с $l = l_{02} = 105$ мкм, однако для «высокочастотной» области спектра рассмотренный выше чирп в осцилляциях $S(\lambda)$ значительно уширяет компоненты спектра и существенно затрудняет определение позиций l_{01} и l_{02} и даже возможность их разрешения.

Заключение

Для ВВИФП с многослойным зазором, в рамках модели гауссова пучка для распространяющегося в слоях излучения и при учете только однократных отражений, получены выражения для расчета спектральной характеристики интерферометра (в режиме работы на отражение). Рассматриваются свойства такой характеристики и ее частотный анализ.

Полученные выражения позволяют рассчитывать ожидаемые спектральные отклики слабодобротных многослойных ВВИФП, анализировать их свойства и оценивать ключевые параметры, что очень важно для обоснованного выбора параметров конструкции и элементов при разработке и создании датчиковых устройств на основе таких ВВИФП.

Приложение 1

Модель гауссова пучка представляет собой решение приближенного волнового уравнения Гельмгольца и имеет широчайшее применение. Это решение соответствует параксиальной волне, распространяющейся вдоль оси z , комплексная амплитуда которой описывается выражением

$$U(z, \rho) = A_0 \frac{W_0}{W(z)} \exp \left[- \left(\frac{\rho}{W(z)} \right)^2 - jkz - j \frac{k \cdot \rho^2}{2R(z)} - j\varphi_G(z) \right], \quad (\text{П1-1})$$

где ρ – поперечное смещение от оси; k – волновое число, $k = 2\pi n/\lambda$ (n – показатель преломления среды, λ – длина волны излучения в вакууме); A_0 – амплитуда пучка, определяемая начальными условиями; W – радиус (ширина) пучка, равный смещению от оси, при котором амплитуда поля падает до уровня $1/e$ относительно максимума на оси; W_0 – ширина пучка в перетяжке, $W_0 = W(0)$; R – радиус кривизны волнового фронта пучка; φ_G – фаза Гюи, она характеризует дополнительный фазовый набег вдоль оси пучка; z – координата, отсчитывается от перетяжки пучка.

С использованием так называемой рэлеевской длины пучка r ($r = \pi n W_0^2/\lambda$) зависимости W , R и φ_G от координаты z можно выразить следующим образом:

$$W(z) = W_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{r} \right)^2}, \quad R(z) = z \left[1 + \left(\frac{z}{r} \right)^2 \right], \quad \varphi_G(z) = \text{atan} \left(\frac{z}{r} \right). \quad (\text{П1-2})$$

Приложение 2

Формула Зельмеера для $n(\lambda)$ кремния в инфракрасной области спектра электромагнитных волн имеет вид [23]:

$$n(\lambda) = \sqrt{1 + \frac{a_1 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{a_2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \frac{a_3 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_3^2}}, \quad (\text{П2-1})$$

где $a_1 = 10,6684293$, $a_2 = 0,003043475$, $a_3 = 1,54133408$; $\lambda_1 = 0,301516485$ мкм, $\lambda_2 = 1,13475115$ мкм, $\lambda_3 = 1104,0$ мкм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee B. H., Kim Y. H., Park K. S., Eom J. B., Kim M. J., Rho B. S., Choi H. Y. Interferometric fiber optic sensors // *Sensors*. 2012. Vol. 12. No. 3. Pp. 2467–2486.
2. 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.
3. Fang Z., Chin K. K., Qu R., Cai H. Fundamentals of optical fiber sensors. New York: John Wiley & Sons, 2012. Pp. 395–426.
4. Rao Y.-J. Recent progress in fiber-optic extrinsic Fabry – Perot interferometric sensors // *Optical Fiber Technology*. 2006. Vol. 12. No. 3. Pp. 227–237.
5. Pevec S., Donlagić D. Multiparameter fiber-optic sensors: a review // *Optical Engineering*. 2019. Vol. 58. No. 7. P. 072009.
6. Sirkis J., Chang C.-C. Multiplexed optical fiber sensors using a single Fabry – Perot resonator for phase modulation // *Journal of Lightwave Technology*. 1996. Vol. 14. No. 7. Pp. 1653–1663.
7. Han M., Zhang Y., Shen F., Pickrell G. R., Wang A. Signal-processing algorithm for white-light optical fiber extrinsic Fabry – Perot interferometric sensors // *Optics Letters*. 2004. Vol. 29. No. 15. Pp. 1736–1738.
8. Arya V., De Vries M., Murphy K. A., Wang A., Claus R. O. Exact analysis of the extrinsic Fabry – Perot interferometric optical fiber sensor using Kirchhoff's diffraction formalism // *Optical Fiber Technology*. 1995. Vol. 1. No. 4. Pp. 380–384.
9. 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.
10. Yu B., Wang A., Pickrell G. R. Analysis of fiber Fabry – Perot interferometric sensors using low-coherence light sources // *Journal of Lightwave Technology*. 2006. Vol. 24. No. 4. Pp. 1758–1767.
11. Liu G., Han M., Uddin N., Han M. Analysis of single-mode fiber-optic extrinsic Fabry – Perot interferometric sensors with planar metal mirrors // *Applied Optics*. 2021. Vol. 60. No. 26. Pp. 7894–7902.
12. Martin J., Capmany J. Transfer functions of double- and multiple-cavity Fabry – Perot filters driven by Lorentzian sources // *Applied Optics*. 1996. Vol. 35. No. 36. Pp. 7108–7111.
13. Yang Y., Zhang H., Cao G., Zhao H., Cheng Y. Influence of surface errors on the performance of EFPI based on GRIN lenses // *Optik*. 2014. Vol. 125. No. 14. Pp. 3564–3568.
14. Gao H., Jiang Y., Cui Y., Zhang L., Jia J., Hu J. Dual-cavity Fabry – Perot interferometric sensors for the simultaneous measurement of high temperature and high pressure // *IEEE Sensors Journal*. 2018. Vol. 18. No. 24. Pp. 10028–10033.
15. Pechstedt R. D. Fibre optic pressure and temperature sensor for applications in harsh environments // *Proceedings of SPIE*. 2014. Vol. 8794. Fifth European Workshop on Optical Fibre Sensors, Krakow, Poland (20 May, 2013). P. 879405.
16. Markuse D. Loss analysis of single-mode fiber splices // *The Bell System Technical Journal*. 1977. Vol. 56. No. 5. Pp. 703–718.
17. Parashar A., Shah A., Packirisamy M., Sivakumar N. Three cavity tunable MEMS Fabry – Perot interferometer // *Sensors*. 2007. Vol. 7. No. 12. Pp. 3071–3083.
18. Van de Stadt H., Muller J. M. Multimirror Fabry – Perot interferometers // *Journal of the Optical Society of America A*. 1985. Vol. 2. No. 8. Pp. 1363–1370.
19. Салех Б. Е. А., Тейх М. К. Оптика и фотоника. Принципы и применения. Пер. с англ. 2-е изд. В 2 тт. Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2012. Т. 1 – 760 с. Т. 2 – 780 с.
20. Zhang Y., Li Y., Wei T., Lan X., Huang Y., Chen G., Xiao H. Fringe visibility enhanced extrinsic Fabry – Perot interferometer using a graded index fiber collimator // *IEEE Photonics Journal*. 2010. Vol. 2. No. 3. Pp. 469–481.
21. Ushakov N. A., Liokumovich L. B. Investigation of baseline measurement resolution of a Si plate-based extrinsic Fabry – Perot interferometer // *Proceedings of SPIE*. 2014. Vol. 9132. Optical Micro- and Nanometrology. P. 913214 (1 May 2014) 6 p.
22. Diddams S., Diels J.-C. Dispersion measurements with white-light interferometry // *Journal of the Optical Society of America B*. 1996. Vol. 13. No. 6. Pp. 1120–1129.
23. Григорьев И. С., Мейлихов Е. З. Физические величины. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.



REFERENCES

1. Lee B. H., Kim Y. H., Park K. S., et al., Interferometric fiber optic sensors, *Sensors*. 12 (3) (2012) 2467–2486.
2. Ushakov N., Liokumovich L., Resolution limits of extrinsic Fabry – Perot interferometric displacement sensors utilizing wavelength scanning interrogation, *Appl. Opt.* 53 (23) (2014) 5092–5099.
3. Fang Z., Chin K. K., Qu R., Cai H., Fundamentals of optical fiber sensors. John Wiley & Sons, New York (2012) 395–426.
4. Rao Y.-J., Recent progress in fiber-optic extrinsic Fabry – Perot interferometric sensors, *Opt. Fiber Technol.* 12 (3) (2006) 227–237.
5. Pevac S., Donlagić D., Multiparameter fiber-optic sensors: a review, *Opt. Eng.* 58 (7) (2019) 072009.
6. Sirkis J., Chang C.-C., Multiplexed optical fiber sensors using a single Fabry – Perot resonator for phase modulation, *J. Light. Technol.* 14 (7) (1996) 1653–1663.
7. Han M., Zhang Y., Shen F., et al., Signal-processing algorithm for white-light optical fiber extrinsic Fabry – Perot interferometric sensors, *Opt. Lett.* 29 (15) (2004) 1736–1738.
8. Arya V., De Vries M., Murphy K. A., et al., Exact analysis of the extrinsic Fabry – Perot interferometric optical fiber sensor using Kirchhoff's diffraction formalism, *Opt. Fiber Technol.* 1 (4) (1995) 380–384.
9. 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.
10. Yu B., Wang A., Pickrell G. R., Analysis of fiber Fabry – Perot interferometric sensors using low-coherence light sources, *J. Light. Technol.* 24 (4) (2006) 1758–1767.
11. Liu G., Han M., Uddin N., Han M., Analysis of single-mode fiber-optic extrinsic Fabry – Perot interferometric sensors with planar metal mirrors, *Appl. Opt.* 60 (26) (2021) 7894–7902.
12. Martin J., Capmany J., Transfer functions of double- and multiple-cavity Fabry – Perot filters driven by Lorentzian sources, *Appl. Opt.* 35 (36) (1996) 7108–7111.
13. Yang Y., Zhang H., Cao G., et al., Influence of surface errors on the performance of EFPI based on GRIN lenses, *Optik*. 125 (14) (2014) 3564–3568.
14. Gao H., Jiang Y., Cui Y., et al., Dual-cavity Fabry – Perot interferometric sensors for the simultaneous measurement of high temperature and high pressure, *IEEE Sens. J.* 18 (24) (2018) 10028–10033.
15. Pechstedt R. D., Fibre optic pressure and temperature sensor for applications in harsh environments, *Proc. SPIE*. 8794. Fifth European Workshop on Optical Fibre Sensors, Krakow, Poland (20 May, 2013), (2014) 879405.
16. Markuse D., Loss analysis of single-mode fiber splices, *Bell Syst. Tech. J.* 56 (5) (1977) 703–718.
17. Parashar A., Shah A., Packirisamy M., Sivakumar N., Three cavity tunable MEMS Fabry – Perot interferometer, *Sensors*. 7 (12) (2007) 3071–3083.
18. Van de Stadt H., Muller J. M., Multimirror Fabry – Perot interferometers, *J. Opt. Soc. Am. A*. 2 (8) (1985) 1363–1370.
19. Saleh B. E. A., Teich M. C., Fundamentals of photonics, John Wiley & Sons, New York, 1991.
20. Zhang Y., Li Y., Wei T., et al., Fringe visibility enhanced extrinsic Fabry – Perot interferometer using a graded index fiber collimator, *IEEE Photonics J.* 2 (3) (2010) 469–481.
21. Ushakov N. A., Liokumovich L. B., Investigation of baseline measurement resolution of a Si plate-based extrinsic Fabry – Perot interferometer, *Proc. SPIE*. 9132. Optical Micro- and Nanometrology (2014) 913214 (1 May 2014).
22. Diddams S., Diels J.-C., Dispersion measurements with white-light interferometry, *J. Opt. Soc. Am. B*. 13 (6) (1996) 1120–1129.
23. Grigoriev I. S., Meilikhov E. Z., Handbook of physical quantities, 1st edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, Jan. 25, 1997.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

ЕВДОКИМЕНКО Екатерина Юрьевна — аспирантка Высшей школы прикладной физики и космических технологий Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
evdokimenko.97@inbox.ru
ORCID: 0000-0001-7739-9898

THE AUTHORS

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

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

EVDOKIMENKO Ekaterina Yu.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
evdokimenko.97@inbox.ru
ORCID: 0000-0001-7739-9898

Статья поступила в редакцию 14.10.2022. Одобрена после рецензирования 23.10.2022. Принята 23.10.2022.

Received 14.10.2022. Approved after reviewing 23.10.2022. Accepted 23.10.2022.

Физическое материаловедение

Научная статья

УДК 548.4, 548.74

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15411>

ОСОБЕННОСТИ ЭВОЛЮЦИИ ФРАГМЕНТИРОВАННОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ МЕДИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ФОРМИРОВАНИЕМ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ТЕКСТУРЫ

Н. Ю. Золоторевский^{1,3} ✉, В. В. Рыбин^{1,3},
Э. А. Ушанова^{1,2}, В. Н. Перевезенцев³

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

² НИЦ Курчатовский институт – ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей»,
г. Санкт-Петербург, Россия;

³ Институт проблем машиностроения РАН
(филиал ФИЦ «Институт прикладной физики РАН»), г. Нижний Новгород, Россия
✉ zolotorevsky@phmf.spbstu.ru

Аннотация. Методом дифракции обратнорассеянных электронов (ДОРЭ) изучали эволюцию микроструктуры технически чистой меди в процессе одноосного растяжения. В образце, деформированном до разрушения, в области шейки исследовали участки, соответствующие различным степеням деформации. Это позволило на одном образце изучить микроструктуру при деформациях в интервале от 0,45 до 1,15. Одновременно с деформационной микроструктурой в меди создается текстура, состоящая из двух компонент с преимущественными ориентировками направлений [100] и [111] параллельно оси растяжения. Показано, что зерна, относящиеся к компоненте [111], сохраняют относительно однородную ориентацию при деформациях около 1. В то же время, зерна, относящиеся к компоненте [100], постепенно разбиваются на сильно разориентированные фрагменты. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения микромеханики поликристаллического материала.

Ключевые слова: пластическая деформация, поликристалл, медь, микроструктура, текстура, фрагментация, ДОРЭ-анализ

Финансирование: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-19-00366).

Для цитирования: Золоторевский Н. Ю., Рыбин В. В., Ушанова Э. А., Перевезенцев В. Н. Особенности эволюции фрагментированной микроструктуры меди при растяжении, обусловленные формированием кристаллографической текстуры // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2022. Т. 15. № 4. С. 147–155. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15411>

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.15411>

THE EFFECT OF CRYSTALLOGRAPHIC TEXTURE FORMATION ON THE FEATURES OF MICROSTRUCTURE EVOLUTION IN TENSILE-STRAINED COPPER

N. Yu. Zolotarevsky ^{1,3} ✉, V. V. Rybin ^{1,3},
E. A. Ushanova ^{1,2}, V. N. Perevezentsev ³

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

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

³ Institute for Problems in Mechanical Engineering of RAS (the branch of
Institute of Applied Physics of RAS), Nizhny Novgorod, Russia

✉ zolotarevsky@phmf.spbstu.ru

Abstract. The microstructural evolution of a commercially pure copper specimen deformed by uniaxial tension has been studied using electron backscatter diffraction (EBSD). In the specimen deformed up to fracture, some areas (in the neck) corresponding to various strain degrees were examined. This allowed us to study the microstructure obtained for strain degrees in the range from 0,45 to 1,15 on the single sample. A texture consisting of two components with prevailing orientations of [100] and [111] directions, parallel to the tensile axis, formed concurrently with the deformation microstructure. The grains of the [111] component were shown to retain rather uniform orientation at strain degrees of about 1. At the same time, the grains of the [100] component subdivided gradually into highly disoriented fragments. The obtained results were discussed in terms of polycrystalline material micromechanics.

Keywords: plastic deformation, polycrystal, copper, microstructure, texture, fragmentation, EBSD analysis

Funding: The reported study was funded by Russian Science Foundation (Grant No. 21-19-00366).

For citation: Zolotarevsky N. Yu., Rybin V. V., Ushanova E. A., Perevezentsev V. N., The effect of crystallographic texture formation on the features of microstructure evolution in tensile-strained copper, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 15 (4) (2022) 147–155. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15411>

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

Введение

Процесс пластической деформации металлических материалов сопровождается формированием их новой деформационной микроструктуры. Важнейшей закономерностью, связанной с этим формированием, является постепенное разбиение исходных зерен на разориентированные микрообласти – фрагменты, и такая трансформация происходит на фоне общего роста плотности дислокаций и образования ячеистой дислокационной субструктуры [1 – 3]. Это явление, названное фрагментацией [1], в последние два десятилетия привлекает внимание многих исследователей в связи с возможностью измельчения зерна и, соответственно, перспективой создания ультрамелкозернистых металлических материалов, обладающих уникальным сочетанием физико-механических свойств [3]. В то же время, начальные стадии фрагментации изучены недостаточно, и остается много вопросов, относящихся как к физическому механизму фрагментации, так и к зависимости структурных параметров от природы материала и условий деформации [3, 4].

Одним из наиболее актуальных вопросов выступает характер взаимосвязи между фрагментацией и кристаллографической текстурой – распределением ориентаций кристаллитов



(зерен, фрагментов) [5 – 9]. Ранее было показано, что ориентация зерна существенно влияет на параметры деформационной структуры меди при деформации растяжением [10, 11]. Однако в этих работах рассматривали лишь влияние исходной ориентации зерен на морфологию дислокационной структуры и не анализировали количественно разориентаций между элементами этой структуры. Кроме того, рассмотренные авторами степени деформации не превышали 0,28 [10].

На основании изложенного состояния проблемы вызывает значительный интерес исследовать ориентационную зависимость эволюции структуры при больших степенях пластической деформации – на стадии фрагментации. Это необходимо, в частности, для создания адекватных математических моделей деформационного упрочнения поликристаллов [4, 6, 11].

Задача настоящего исследования – изучить ориентационную зависимость эволюции микроструктуры и ее взаимосвязь с микротекстурой¹ на примере поликристаллической меди, деформированной растяжением.

Материал и методы исследования

Образец для исследования вырезали из прутка технической чистой меди М1. Для растворения мелких выделений второй фазы, присутствующих в состоянии поставки на границах зерен, образец дополнительно отжигали перед деформацией при 700 °С в течение двух часов. Полученная рекристаллизованная структура, содержащая многочисленные двойники отжига (суммарная длина двойниковых границ составляет примерно 65 % от общей длины границ зерен), показана на рис. 1. Испытывали гладкий цилиндрический образец длиной и диаметром рабочей части 35 и 5 мм, соответственно. Скорость растяжения составляла 1 мм/с, что эквивалентно скорости деформации около $3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Величина относительного удлинения составляла примерно 58 %, а относительного сужения в шейке образца – 87 %.

Одну из половин разрушенного образца разрезали вдоль оси растяжения, и изучали деформационную микроструктуру в области шейки (на продольном сечении) с помощью дифракции обратнорассеянных электронов (ДОРЭ). Истинная деформация ϵ в местах

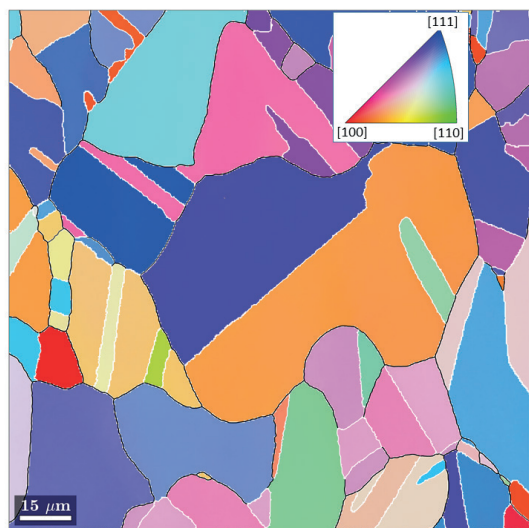


Рис. 1. Пример ориентационной карты участка исходной микроструктуры образца меди (кодировка цвета указана на стереографическом треугольнике). Произвольные границы зерен выделены черным цветом, двойниковые границы – белым

изучения, которая была найдена исходя из величины локального сужения образца, составляла 0,45, 0,70, 1,00 и 1,15. ДОРЭ-анализ проводили с помощью сканирующего микроскопа LYRA 3 XMN RL и системы Oxford HKL AZtec™. Исходную микроструктуру изучали путем сканирования с шагом 350 нм, а деформационную микроструктуру так же, но с шагом 250 нм для случая $\epsilon = 0,45$ и с шагом 200 нм в остальных случаях. Размеры исследованных участков составляли 700×700 мкм для исходной микроструктуры и 300×300 мкм для деформационных микроструктур. Полученные экспериментальные данные анализировали с помощью пакета программ с открытым кодом MTEX [12] в пакете MATLAB. На ориентационных картах, которые представлены на рис. 1 и 2, цвет пикселя определяется локальной ориентацией оси растяжения (англ. tensile direction (TD)), в соответствии с указанной на рисунках кодировкой цветов. Также на этих картах показаны границы с разориентировками, когда углы θ превышают 2°.

¹ Микротекстурой называют кристаллографическую текстуру, наблюдаемую на микромасштабе, т. е. на масштабе зерна или группы зерен.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2, *a, b* представлены ориентационные карты типичных участков микроструктуры деформированного образца для $\epsilon = 0,45$ и $1,15$, а на рис. 2, *c, d* – соответствующие этим деформациям микротекстуры, а именно – распределения ориентаций оси растяжения на стереографической проекции.

При $\epsilon = 0,45$ (см. рис. 2, *a*) в структуре зерен видны существенные изменения, по сравнению с исходным состоянием. Во-первых, изменилась разориентировка исходных границ зерен, о чем можно судить по границам двойников отжига, благодаря тому, что их начальная разориентировка известна. Белым цветом на рис. 2, *a, b* выделены границы, которые близки к двойниковым по критерию Брэндона, т. е. отклонение их разориентировки от двойниковой не превышает значения $\Delta\theta_c = 15^\circ/\sqrt{3} = 8,66^\circ$. Видно, что на многих участках это отклонение превысило указанное значение. Во-вторых, возникла внутризеренная деформационная субструктура, в частности, образовались многочисленные дислокационные границы. В основном, это малоугловые границы, но, в то же время, вблизи исходных границ зерен можно отметить несколько фрагментов с большеугловыми ($\theta > 15^\circ$) границами деформационного происхождения. Как видно на рис. 2, *c*, уже при этой, относительно небольшой деформации, сформировалась кристаллографическая текстура: все ориентации сосредоточены вблизи стороны $[100] - [111]$ стереографического треугольника с максимумами полюсной плотности вблизи вершин $[111]$ и $[100]$.

При $\epsilon = 1,15$ фрагментация (см. рис. 2, *b*) существенно усилилась, при том, что текстура стала лишь немного острее: максимальная полюсная плотность увеличилась примерно в 1,5 раза (см. рис. 2, *d*). Количественно описать эволюцию фрагментированной микро-

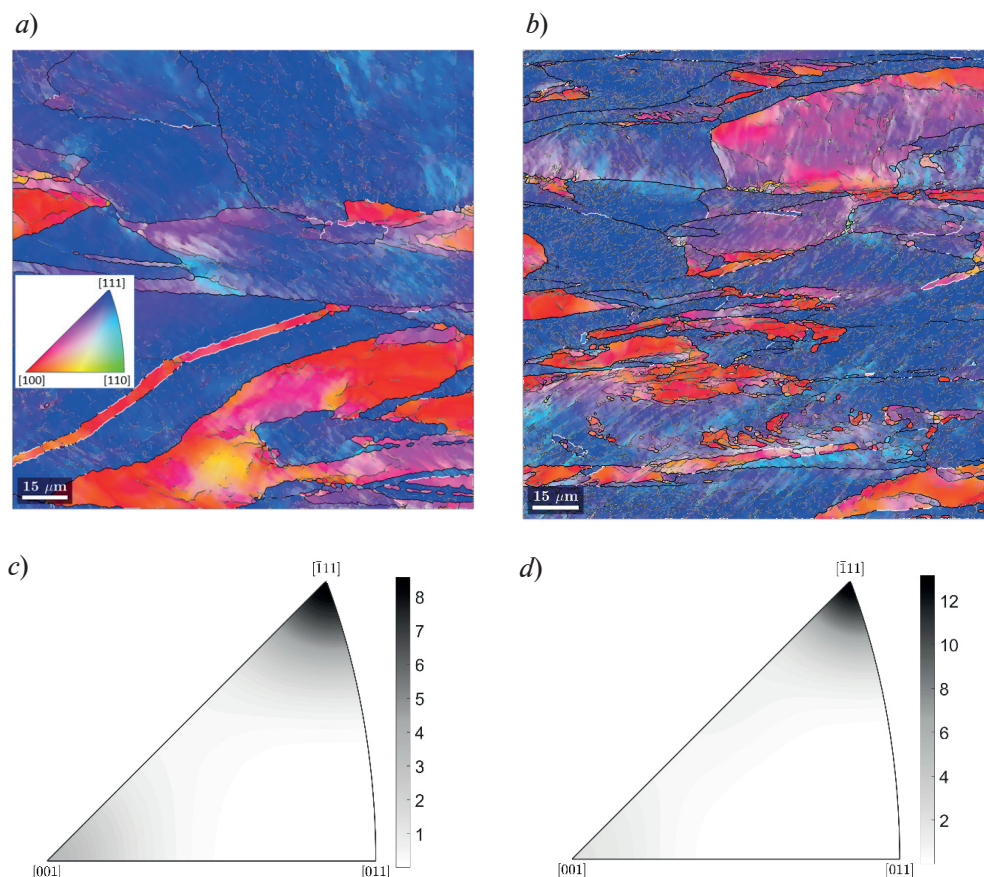


Рис. 2. Ориентационные карты участков микроструктуры (*a, b*) и микротекстуры этих участков (*c, d*), соответствующие значениям деформации 0,45 (*a, c*) и 1,15 (*b, d*). Произвольные большеугловые и двойниковые границы выделены так же, как на рис. 1; малоугловые границы выделены серым цветом (рис. 2, *a, b*). Представлены обратные полюсные фигуры для оси растяжения (TD) (рис. 2, *c, d*)

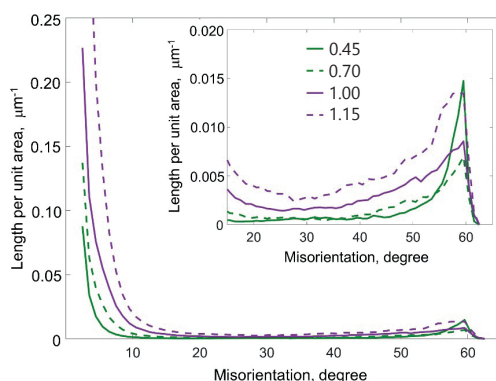


Рис. 3. Распределения разориентировок в терминах удельной длины границ при разной степени деформации образца (значения указаны на вставке)

структуры с ростом степени деформации можно с помощью распределения разориентировок на границах фрагментов, в терминах удельной длины границ $l_{\text{DIB}}(\theta)$. Мы определяем здесь величину $l_{\text{DIB}}(\theta)$ как суммарную протяженность границ, имеющих разориентировки в интервале $(\theta, \theta + 1^\circ)$. Для удобства представления нескольких распределений на одной диаграмме (рис. 3), на базе исходных гистограмм с шагом 1° были построены линейные графики.

На рис. 3 видно, что в изученном интервале деформаций удельная длина малоугловых границ ($\theta < 5^\circ$) почти на два порядка больше, чем большеугловых. Тем не менее, протяженность большеугловых границ также непрерывно возрастает в исследованном интервале деформаций, что указывает на постепенное образование большеугловых границ деформационного происхождения и, соответственно, измельчение зерна в результате фрагментации.

В то же время, как видно на ориентационных картах (см. рис. 2, *a, b*), формирование микроструктуры происходит неоднородно по объему, причем структурные особенности зависят от ориентации области.

Рассмотрим наиболее существенные из этих особенностей. Будем для краткости называть зерна/фрагменты с ориентациями около вершины [100] стереографического треугольника «[100]-зернами», а зерна/фрагменты с ориентациями около вершины [111] — «[111]-зернами». Согласно данным статьи [11], при $\epsilon < 0,3$ в [100]-зернах почти отсутствуют «границы блоков ячеек» (так называют протяженные дислокационные границы, имеющие разориентировки около $1 - 2^\circ$ и более) и наблюдается низкий, менее 1° , уровень разориентировок между ячейками. В отличие от этого, в [111]-зернах всегда присутствуют две системы пересекающихся границ блоков ячеек. Как видно на рис. 2, *a*, где показаны только границы с разориентировками более 2° , эти особенности деформационной субструктуры сохраняются при $\epsilon = 0,45$. Действительно, в [100]-зернах практически отсутствует слабо разориентированная субструктура, а протяженные дислокационные границы — относительно редкие, причем они наблюдаются в основном в тех областях, где ориентировка заметно отклоняется от $[100] \parallel \text{TD}$. Наоборот, в [111]-зернах видны многочисленные участки разнонаправленных границ с разориентировками более 2° . В то же время, на рис. 2, *a* наблюдается особенность, не отмеченная в предыдущих работах: [111]-зерна в основном сохраняют однородную ориентировку, тогда как ориентационная неоднородность [100]-зерен оказывается довольно значительной, вплоть до образования отдельных фрагментов.

Тенденция, возникшая при $\epsilon = 0,45$, сохраняется в ходе дальнейшей деформации: как видно на рис. 2, *b*, при $\epsilon = 1,15$ области с ориентациями, близкими к $[100] \parallel \text{TD}$, оказываются значительно более фрагментированными, чем области, принадлежащие ко второй текстурной компоненте. Чтобы количественно характеризовать ориентационную зависимость фрагментации, «зерна»² были разделены на три группы в зависимости от

² «Зернами» в данном случае мы называем области (исходные зерна или их фрагменты деформационного происхождения), разориентировка которых относительно окружения превышает 15° .

их размеров. Рис. 4 показывает распределение ориентаций для каждой из этих групп по отдельности. Видно, что большинство мелких зерен (размером менее 5 мкм) имеет ориентации, близкие к вершине $[100]$ стереографического треугольника. В группе зерен с промежуточными размерами (от 5 до 25 мкм), максимум полюсной плотности смещен к вершине $[111]$, но вклады $[111]$ - и $[100]$ -зерен остаются сопоставимыми. Ориентации же наиболее крупных зерен (>25 мкм) концентрируются около полюса $[111]$. Таким образом, действительно, $[111]$ -зерна намного меньше склонны к фрагментации, чем $[100]$ -зерна.

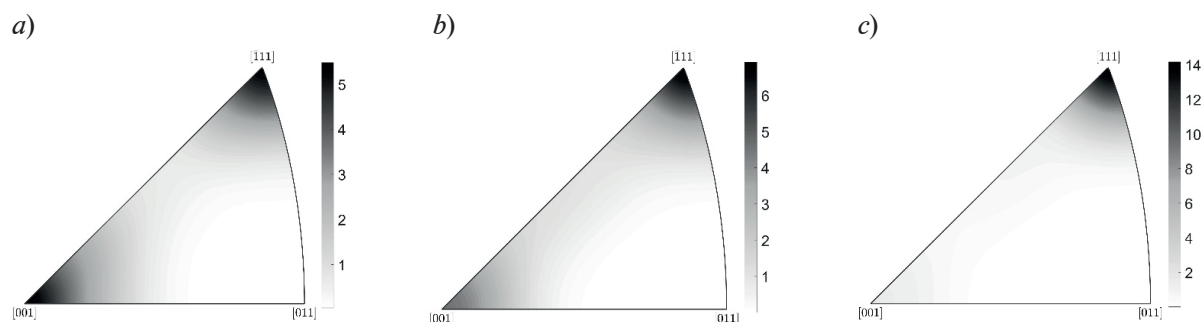


Рис. 4. Частичные микротекстуры для «зерен» с размерами < 5 мкм (a), от 5 до 25 мкм (b) и >25 мкм (c) при значении деформации 1,15. Представлены обратные полюсные фигуры для оси растяжения (TD)

Интерпретация результатов

Согласно теоретическим представлениям, фрагментация поликристаллов обусловлена пластическим взаимодействием между зёрнами в процессе деформации [1, 13 – 15]. Различие в скорости деформации различных ориентированных зёрен приводит к возникновению на их границах мезомасштабных дефектов, которые, будучи источниками внутренних напряжений, стимулируют, в свою очередь, неоднородность внутризеренных сдвигов и поворотов кристаллической решетки. Фундаментальная характеристика, определяющая зависимость пластических свойств зёрна от его ориентации – это фактор Тейлора, который в нашем случае равен отношению суммарного приращения сдвига в активных системах скольжения, вычисленного в рамках модели Тейлора, к приращению деформации растяжения образца [4]. Чем меньше величина фактора Тейлора, тем легче зёрно деформируется, в нем накапливается меньше дислокаций и, соответственно, меньше его деформационное упрочнение. Поэтому ориентировки с относительно малым фактором Тейлора называют «мягкими», а с большим – «жесткими».

В случае одноосной деформации металлов с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой, фактор Тейлора равен 2,65 и 3,67 для ориентаций $[100]$ и $[111] \parallel \text{TD}$, соответственно $[11]$. Таким образом, после формирования двухкомпонентной текстуры, материал состоит из мягких $[100]$ -зёрен и жестких $[111]$ -зёрен. Тем самым создается своеобразный композит, «мягкую» составляющую которого образуют кристаллиты с ориентациями, близкими к $[100] \parallel \text{TD}$. Очевидно, что именно мягкие, $[100]$ -зёрна в этих условиях будут подстраиваться к жестким, в том числе, за счет неоднородного поворота кристаллической решетки и фрагментации, в согласии с результатами настоящего исследования.

Заключение

Проведенное исследование показало, что эволюция микроструктуры в меди, подвергнутой одноосной деформации, зависит от ориентации зёрна, в котором эта микроструктура формируется. Уже на ранней стадии деформации в образце создается двухкомпонентная кристаллографическая текстура $[100] + [111]$. В ходе дальнейшей деформации, многие зёрна, относящиеся к компоненте $[111]$, сохраняют относительно однородную ориентировку. В отличие от них, зёрна, относящиеся к компоненте $[100]$, разбиваются на сильно разориентированные фрагменты. Ориентационная зависимость фрагментации обусловлена, по-видимому, тем, что наличие двухкомпонентной текстуры создает своего рода композитный материал, в котором составляющая $[100]$ является пластичной.



Формирование такой неоднородной структуры следует учитывать при разработке математических моделей деформационного упрочнения металлов с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой и сплавов в процессах осесимметричной пластической обработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Рыбин В. В.** Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия, 1986. 224 с.
2. **Hughes D. A., Hansen N.** High angle boundaries formed by grain subdivision mechanisms // *Acta Materialia*. 1997. Vol. 45. No. 9. Pp. 3871–3886.
3. **Estrin Y., Vinogradov A.** Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science // *Acta Materialia*. 2013. Vol. 61. No. 3. Pp. 782–817.
4. **Hughes D. A., Hansen N.** The microstructural origin of work hardening stages // *Acta Materialia*. 2018. Vol. 148. 15 April. Pp. 374–383.
5. **Zolotarevsky N. Yu., Nesterova E. V., Rybin V. V., Titovets Yu. F.** Micro- and macrotexture evolution during steel-wire drawing // *Physics of Metals and Metallography*. 2005. Vol. 99. No. 1. Pp. 73–79.
6. **Bacroix B., Queyreau S., Chaubet D., Siv E., Chauveau Th.** The influence of the cube component on the mechanical behaviour of copper polycrystalline samples in tension // *Acta Materialia*. 2018. Vol. 160. November. Pp. 121–136.
7. **Després A., Zecevic M., Lebensohn R. A., Mithieux J. D., Chassagne F., Sinclair C. W.** Contribution of intragranular misorientations to the cold rolling textures of ferritic stainless steels // *Acta Materialia*. 2020. Vol. 182. 1 January. Pp. 184–196.
8. **Zolotarevsky N. Yu., Rybin V. V., Khomskaya I. V., Ushanova E. A., Matvienko A. N.** Orientation-dependent microstructure development during high-rate shear deformation of copper // *Philosophical Magazine*. 2020. Vol. 100. No. 11. Pp. 1499–1518.
9. **Sedighiani K., Traka K., Roters F., Sietsma J., Raabe D., Diehl M.** Crystal plasticity simulation of in-grain microstructural evolution during large deformation of IF-steel // *Acta Materialia*. 2022. Vol. 237. 15 September. P. 118167.
10. **Huang X.** Grain orientation effect on microstructure in tensile strained copper // *Scripta Materialia*. 1998. Vol. 38. No. 11. Pp. 1697–1703.
11. **Huang X., Borrego A., Pantleon W.** Polycrystal deformation and single crystal deformation: dislocation structure and flow stress in copper // *Materials Science and Engineering: A*. 2001. Vol. 319–321. December. Pp. 237–241.
12. **Hielscher R., Silbermann C. B., Schmidl E., Ihlemann J.** Denoising of crystal orientation maps // *Journal of Applied Crystallography*. 2019. Vol. 52. Part 5. Pp. 984–996.
13. **Rybin V. V., Zisman A. A., Zolotarevsky N. Y.** Junction disclinations in plastically deformed crystals // *Acta Metallurgica et Materialia*. 1993. Vol. 41. No. 7. Pp. 2211–2217.
14. **Kanjarla A. K., Delannay L., Van Houtte P.** Finite element study of intragrain plastic heterogeneity near triple junctions // *Metallurgical and Materials Transactions. A*. 2011. Vol. 42A. No. 3. Pp. 660–668.
15. **Zisman A.** Model for partitioning slip patterns at triple junctions of grains // *International Journal of Engineering Science*. 2017. Vol. 116. July. Pp. 155–164.

REFERENCES

1. **Rybin V. V.**, Bolshiye plasticheskiye deformatsii i razrusheniye metallov [Large plastic deformation and destruction of metals], Metallurgy Publishing, Moscow, 1986 (in Russian).
2. **Hughes D. A., Hansen N.**, High angle boundaries formed by grain subdivision mechanisms, *Acta Mater.* 45 (9) (1997) 3871–3886.
3. **Estrin Y., Vinogradov A.**, Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science, *Acta Mater.* 61 (3) (2013) 782–817.
4. **Hughes D. A., Hansen N.**, The microstructural origin of work hardening stages, *Acta Mater.* 148 (15 April) (2018) 374–383.
5. **Zolotarevsky N. Yu., Nesterova E. V., Rybin V. V., Titovets Yu. F.**, Micro- and macrotexture evolution during steel-wire drawing, *Phys. Met. Metallogr.* 99 (1) (2005) 73–79.

6. Bacroix B., Queyreau S., Chaubet D., et al., The influence of the cube component on the mechanical behaviour of copper polycrystalline samples in tension, *Acta Mater.* 160 (November) (2018) 121–136.
7. Després A., Zecevic M., Lebensohn R. A., et al., Contribution of intragranular misorientations to the cold rolling textures of ferritic stainless steels, *Acta Mater.* 182 (1 January) (2020) 184–196.
8. Zolotarevsky N. Yu., Rybin V. V., Khomskaya I. V., et al., Orientation-dependent microstructure development during high-rate shear deformation of copper, *Philos. Mag.* 100 (11) (2020) 1499–1518.
9. Sedighiani K., Traka K., Roters F., et al., Crystal plasticity simulation of in-grain microstructural evolution during large deformation of IF-steel, *Acta Mater.* 237 (15 September) (2022) 118167.
10. Huang X., Grain orientation effect on microstructure in tensile strained copper, *Scr. Mater.* 38 (11) (1998) 1697–1703.
11. Huang X., Borrego A., Pantleon W., Polycrystal deformation and single crystal deformation: dislocation structure and flow stress in copper, *Mater. Sci. Eng. A.* 319–321 (December) (2001) 237–241.
12. Hielscher R., Silbermann C. B., Schmidl E., Ihlemann J., Denoising of crystal orientation maps, *J. Appl. Cryst.* 52 (5) (2019) 984–996.
13. Rybin V. V., Zisman A. A., Zolotarevsky N. Y., Junction disclinations in plastically deformed crystals, *Acta Metall. Mater.* 41 (7) (1993) 2211–2217.
14. Kanjarla A. K., Delannay L., Van Houtte P., Finite element study of intragrain plastic heterogeneity near triple junctions, *Metall. Mater. Trans. A.* 42A (3) (2011) 660–668.
15. Zisman A., Model for partitioning slip patterns at triple junctions of grains, *Int. J. Eng. Sci.* 116 (July) (2017) 155–164.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ЗОЛОТОРЕВСКИЙ Николай Юльевич — доктор физико-математических наук, профессор Высшей школы механики и процессов управления Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия; старший научный сотрудник Института проблем машиностроения РАН (филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Институт прикладной физики Российской академии наук»), г. Нижний Новгород, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
 zolotarevsky@phmf.spbstu.ru
 ORCID: 0000-0002-0185-5452

РЫБИН Валерий Васильевич — член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, профессор Высшей школы механики и процессов управления Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, г. Санкт-Петербург, Россия; главный научный сотрудник Института проблем машиностроения РАН (филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Институт прикладной физики Российской академии наук»), г. Нижний Новгород, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
 rybinvv@mail.com
 ORCID: 0000-0003-1619-309X

УШАНОВА Элина Артуровна — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Научно-исследовательского центра «Курчатовский институт» — Федерального государственного унитарного предприятия — Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей»; доцент Высшей школы механики и процессов управления Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, г. Санкт-Петербург, Россия.

191015, Россия, Санкт-Петербург, Шпалерная ул., 49
 elinaus@mail.ru
 ORCID: 0000-0003-3094-8559



ПЕРЕВЕЗЕНЦЕВ Владимир Николаевич — доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, руководитель направления Института проблем машиностроения РАН (филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения “Федеральный исследовательский центр «Институт прикладной физики Российской академии наук»”), г. Нижний Новгород, Россия.
603024, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Белинского, 85
v.n.perevezentsev@gmail.com
ORCID: 0000-0002-0437-8540

THE AUTHORS

ZOLOTOREVSKY Nikolay Yu.

*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
Institute for Problems in Mechanical Engineering of RAS (the branch of
Institute of Applied Physics of RAS)*
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
zolotorevsky@phmf.spbstu.ru
ORCID: 0000-0002-0185-5452

RYBIN Valery V.

*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
Institute for Problems in Mechanical Engineering of RAS (the branch of
Institute of Applied Physics of RAS)*
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
rybinvv@mail.com
ORCID: 0000-0003-1619-309X

USHANOVA Elina A.

*NRC "Kurchatov Institute" - CRISM "Prometey",
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*
49 Shpalernaya St., St. Petersburg, 191015, Russia
elinaus@mail.ru
ORCID: 0000-0003-3094-8559

PEREVEZENTSEV Vladimir N.

*Institute for Problems in Mechanical Engineering of RAS (the branch of
Institute of Applied Physics of RAS)*
85, Belinskiy St., Nizhny Novgorod, 603024, Russia
v.n.perevezentsev@gmail.com
ORCID: 0000-0002-0437-8540

*Статья поступила в редакцию 30.09.2022. Одобрена после рецензирования 05.10.2022.
Принята 05.10.2022.*

Received 30.09.2022. Approved after reviewing 05.10.2022. Accepted 05.10.2022.

Биофизика и медицинская физика

Научная статья

УДК 57.087

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15412>

ФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ В ИССЛЕДОВАНИИ РЕГУЛЯЦИИ МОЗГОВОГО КРОВООБРАЩЕНИЯ

В. И. Антонов¹ ✉, **Г. Ф. Малыхина**¹, **В. Б. Семенютин**²

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

² Национальный медицинский исследовательский центр им. В. А. Алмазова,
Санкт-Петербург, Россия

✉ antonovvi@mail.ru

Аннотация. В работе представлена математическая модель ауторегуляции мозгового кровообращения в организме человека, позволяющая получать дополнительную информацию для принятия решений о выборе метода лечения. В основу разработанной нелинейной модели положены методы фрактального анализа на базе вейвлет-лидеров, которые дают возможность расширить традиционный подход к оценке взаимодействия системного артериального давления с линейной скоростью кровотока. Приведены примеры, иллюстрирующие применение разработанных подходов к оценке состояния системы ауторегуляции у здорового добровольца и пациента с церебральной патологией.

Ключевые слова: ауторегуляция мозгового кровообращения, математическая модель, фрактальный анализ, вейвлет-лидер

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-29-01190\19) по теме «Разработка и применение методов математического анализа физиологических показателей для оперативной диагностики патологических состояний больных с оценкой рисков их перехода в критические состояния в режиме реального времени».

Для цитирования: Антонов В. И., Малыхина Г. Ф., Семенютин В. Б. Фрактальный анализ в исследовании регуляции мозгового кровообращения // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2022. Т. 15. № 4. С. 156–169. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15412>

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.15412>

FRactal Analysis in the Study of the Regulation of Cerebral Circulation

V. I. Antonov¹ ✉, **G. F. Malykhina**¹, **V. B. Semenyutin**²

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

² Almazov National Medical Research Centre, St. Petersburg, Russia

✉ antonovvi@mail.ru

Abstract. A mathematical model of autoregulation of cerebral circulation in the human body for obtaining additional information to make decisions about choosing a treatment plan has been presented in the paper. The fractal analysis methods based on wavelet leaders, which made



it possible to expand the traditional approach to assessing the interaction between systemic arterial pressure and linear blood flow velocity formed the basis of the developed nonlinear model of autoregulation. The application of the developed methods to assessing the state of the autoregulation system in a healthy volunteer and a patient with cerebral pathology was exemplified.

Keywords: autoregulation of cerebral blood flow, mathematical model, fractal analysis, wavelet leader

Funding: The reported study was funded by Russian Foundation for Basic Research according to the research project No. 19-29-01190\19, on the topic “The development and application of methods for mathematical analysis of physiological indicators for operational diagnostics of pathological conditions of patients with an assessment of the risk of their transition to critical conditions in real time”.

For citation: Antonov V. I., Malykhina G. F., Semenyutin V. B., Fractal analysis in the study of the regulation of cerebral circulation, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 15 (4) (2022) 156–169. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15412>

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

Введение

Большинство регуляторных систем в организме человека взаимодействуют для поддержания гомеостаза. Эффективная регуляция невозможна без обратной связи, которая состоит в том, чтобы активность органов или систем находилась в рамках нормального диапазона функционирования. По мере старения организма эффективность его систем управления снижается. Неэффективность постепенно приводит к нестабильности внутренней среды, что увеличивает риск заболеваний и приводит к физиологическим изменениям.

В нормально функционирующем организме все виды регуляции тесно взаимосвязаны. В связи с этим довольно сложно определить степень участия каждой из них в регуляторном ответе на изменение внешних условий. Особый интерес представляет изучение регуляции мозгового кровотока, которая функционирует благодаря миогенным, метаболическим и нейрогенным механизмам и включает в себя статический и динамический компоненты.

Целью работы является разработка и применение моделей ауторегуляции на основе фрактального анализа, которые позволяют с необходимой точностью определить состояние системной и церебральной гемодинамики при наличии и отсутствии патологий.

Предварительные определения

Синергетика системы регуляции. Основное понятие синергетики — определение структуры как состояния, возникающего в результате неоднозначного поведения многофакторных сред. Эволюция таких систем не подчиняется ни второму началу термодинамики, ни теореме Пригожина о минимуме скорости производства энтропии. Такое поведение может привести к образованию новых структур и систем, в том числе и более сложных, чем исходные [1 – 7]. Универсальной характеристикой состояния такой системы является ее энтропия.

Энтропия и способы ее определения. Термин «энтропия» имеет широкое распространение в естественных и точных науках и подразумевает меру необратимого рассеяния энергии. Обозначается латинской буквой S . В термодинамике $dS = \delta Q/T$, где δQ — элементарная (бесконечно малая) теплота процесса, T — абсолютная термодинамическая температура; для обратимых процессов $\oint dS = 0$. В статистической физике $S = k \ln \Gamma$, где k — константа Больцмана, Γ — число микросостояний.

В теории информации под энтропией понимают меру неопределенности источника

сообщения; ее определяют как вероятность появления тех или иных символов при их передаче. Функция такой энтропии обозначается буквой H .

Информационная энтропия по Шеннону

$$H(p) = -K \sum_{i=1}^N p_i \ln p_i,$$

где p_i – вероятность, K – положительная константа.

Энтропия Реньи выражается как

$$H_r(p) = \frac{1}{1-r} \sum_{i=1}^N \ln p_i^r.$$

Эта энтропия стремится к энтропии Шеннона при $r \rightarrow 1$.

Применительно к живым организмам можно говорить о балансе между внутренним производством энтропии и обменом с окружающей средой (рассеянием). Это явление имеет нерегулярный характер. Особенность неравномерности связана с нелинейными и синергетическими эффектами, которым свойствен динамический хаос. Детерминированный хаос является жизненно необходимой частью нормальной жизнедеятельности организма.

Согласно теории хаоса, для того, чтобы динамическая система была классифицирована как хаотическая, она должна обладать следующими свойствами:

- чувствительностью к начальным условиям;
- топологической транзитивностью (смешиванием);
- иметь плотные периодические орбиты.

В случае изучения биологических процессов, в качестве сигналов, определяющих поведение системы, выступают временные ряды.

Приведем основные методы анализа временных рядов.

Линейные: статистический, спектральный, корреляционный.

Нелинейные: вейвлет-лидеры, мультифрактальный анализ, нейронные сети.

Фрактальный анализ. Этот анализ включает методы, позволяющие определять фрактальную размерность данных. Изначально понятие фрактала связано с геометрическими объектами, удовлетворяющими двум критериям: самоподобие и дробная размерность [8].

Первым из известных примеров фрактала может служить функция Вейерштрасса (рис. 1), которая в оригинальной работе определена как ряд Фурье [9]:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a^n \cos(b^n \pi x),$$

где $0 < a < 1$, b – четное положительное число; $a \cdot b > 1 + (3/2)\pi$.

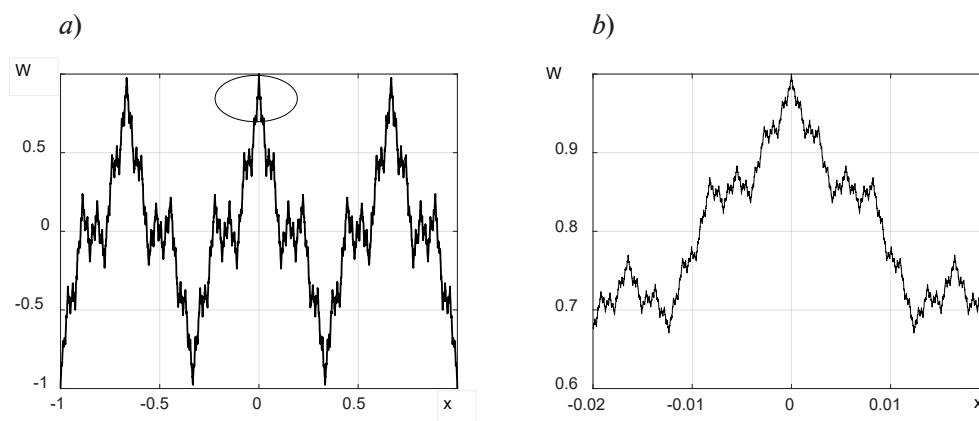


Рис. 1. Функция Вейерштрасса, показанная на двух интервалах значений аргумента: $[-1, +1]$ (a) и $[-0.02, +0.02]$ (b)



Минимальное значение числа b , для которого существует такое число a , лежащее в интервале $0 < a < 1$, что эти ограничения выполняются, равно 7. Несмотря на то, что функция Вейерштрасса нигде не дифференцируема, она непрерывна, поскольку члены ряда, ее определяющие, ограничены пределами $\pm a_n$. Между любыми двумя точками функция не будет монотонной. График на рис. 1 имеет фрактальный характер; он показывает, что означает самоподобие: увеличенная область в овале (см. рис. 1, b) подобна всему графику на рис. 1, a .

Непрерывность по Гёльдеру. Функцию Вейерштрасса удобно записать эквивалентно как

$$W_\alpha(x) = \sum_{n=0}^{\infty} b^{-an} \cos(b^n \pi x), \quad \alpha = -\frac{\ln a}{\ln b}.$$

Здесь функция $W_\alpha(x)$ непрерывна по Гёльдеру показателя α , если

$$|W_\alpha(x) - W_\alpha(y)| \leq C|x - y|^\alpha.$$

Функция f в d -мерном евклидовом пространстве удовлетворяет условию Гёльдера, или непрерывна по Гёльдеру, когда существуют неотрицательные вещественные константы C , $\alpha > 0$, такие, что

$$|f(x) - f(y)| \leq C\|x - y\|^\alpha$$

для всех x и y в области определения f .

Число α называется показателем Гёльдера. Функция на отрезке, удовлетворяющая условию $\alpha > 1$, постоянна. Если $\alpha = 1$, то функция удовлетворяет условию Липшица. Для любого $\alpha > 0$ из условия следует, что функция равномерно непрерывна [10].

Рассмотрим свойства пространства C_H^α .

Пусть функция f ограничена на R , $x_0 \in R$, $\alpha > 0$. Пусть $f \in C_H^\alpha(x_0)$.

Тогда существует константа $C > 0$ и многочлен P степени, меньшей α , такой, что в некоторой окрестности x_0

$$|f(x) - P(x - x_0)| \leq C|x - x_0|^\alpha.$$

Показатель Гёльдера функции f — это функция h_f , которая при каждом значении x определена как

$$h_f(x) = \sup\{\alpha : f \in C_H^\alpha(x)\}.$$

Метод фрактального анализа состоит в переходе от сигнала к восстановленному аттрактору. Для числовых характеристик данных используются фрактальные размерности, определяющие, например, вероятность нахождения точки на аттракторе. Обычно для этого используют информационную размерность и связанную с ней информационную энтропию, а также корреляционную размерность и корреляционную энтропию.

Существует большое семейство фрактальных размерностей. В частности, размерности Реньи определяются из понятия обобщенной энтропии. Принцип заключается во взвешивании вероятности наиболее часто посещаемых кубов в соответствии с порядком измерения [11].

Определение времени задержки. Процесс вложения должен предшествовать любым оценкам фракталов из ряда данных. Согласно теореме Такенса, любую переменную состояния можно использовать для вычисления инвариантов динамики [12]. Но на практике это только оценка, выполненная алгоритмом, что непосредственно связано с эффективным внедрением полезной информации в рассматриваемую переменную.

После выбора размерности вложения следующим шагом является определение правильного времени задержки. Его можно оценить по первому пересечению нуля автокорреляционной функцией или, лучше, по первому локальному минимуму взаимной информации.

Мультифрактал представляет собой совокупность фракталов, каждый из которых характеризуется своей размерностью. Мультифрактальные спектры позволяют описывать мультифракталы, не прибегая к расчетам множества фрактальных размерностей, входящих в состав мультифрактала [13, 14].

При определении фрактальной размерности можно пользоваться методом разбиения фрактала на определенное количество ячеек сколь угодно малого размера. Для регулярного однородного фрактала вероятности заселения ячеек $p_i(\varepsilon) \approx \varepsilon^\alpha$, где α – некоторый показатель степени.

Для мультифрактала вероятности p_i заселения ячеек не одинаковы. Поэтому показатель степени α может принимать разные значения, т. е. становится аргументом функции $f(\alpha)$. Физический смысл функции $f(\alpha)$ заключается в том, что она представляет собой хаусдорфову размерность однородного фрактального подмножества $L(\alpha)$ исходного множества L , которое характеризуется одинаковыми вероятностями заполнения ячеек $p_i(\varepsilon) = \varepsilon^\alpha$. Набор различных значений функции $f(\alpha)$ и представляет собой спектр фрактальных размерностей.

Построение спектров и нахождение гёльдеровских экспонент α служат дополнительным источником информации для различных областей науки [15, 16]. В качестве примера приведем графики показателя Гёльдера и показателя масштабирования (рис. 2) для системы из трех уравнений, рассмотренных Э. Н. Лоренцем:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = -\sigma x + \sigma y, \\ \frac{dy}{dt} = -xz + rx - y, \\ \frac{dz}{dt} = xy - bz. \end{cases} \quad (1)$$

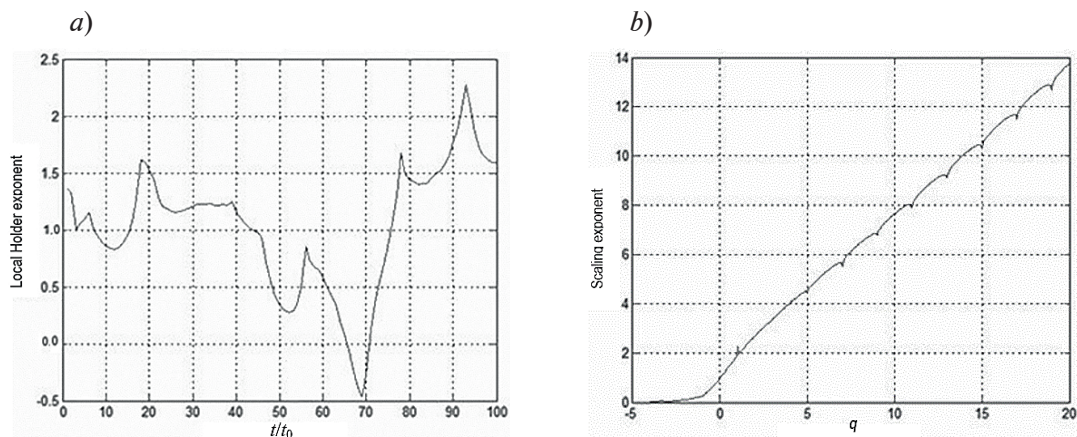


Рис. 2. Показатель Гёльдера (а) и показатель масштабирования (б) для системы уравнений Лоренца (1) при $\sigma = 10$, $r = 28$, $b = 8/3$

На рис. 2 аргумент q выражает дискретный массив эмпирически определенных параметров деформации. Видно, что изменение показателя масштабирования при изменении параметра деформации близко к линейной зависимости. Следует отметить, что работа Лоренца не только представила основы теории хаоса, но и изменила представление о моделировании погодных явлений.

Фрактальный анализ в оценке состояния организма

Следует отметить, что существует большое количество методик, позволяющих определять патологические изменения в работе различных органов и систем регуляции человеческого организма. Не менее важны проблемы оценки состояния организма в целом и определения риска его перехода в критическое состояние. В наших предыдущих работах в качестве идентификатора такого перехода была использована вариабельность сердечного ритма. Для реализации разработанной методики на основе мультифрактального анализа нами создано специальное программное обеспечение [17 – 20]. В основу алгоритма положен метод движущегося окна. Программа автоматически определяет необходимые



параметры. Для этого исследуются траектории движения системы со следующими координатами:

$$X_i^m = \{x_{ti}, x_{ti+1}, \dots, x_{ti+m-1}\}.$$

Корреляционная размерность D_{cr} определяется через корреляционный интеграл $C(\varepsilon)$ следующим образом:

$$C(\varepsilon) = \lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} \frac{1}{m^2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1, j \neq i}^m \chi(\varepsilon - |x_i - x_j|),$$

$$D_{cr} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\log C(\varepsilon)}{\log(\varepsilon)}.$$

Здесь $m_\varepsilon(x_i)$ – число точек последовательности, попадающих в сферу радиусом ε с центром в точке x_i , принадлежащей той же последовательности; ε – радиус сферы с центром в точке x_i ; χ – функция Хевисайда.

Следует вычислить несколько оценок корреляционной размерности, увеличивая размерность вложения до тех пор, пока корреляционная размерность не станет близкой к постоянной величине. Для обработки сигналов используем окно $w(m)$ ($m = 0, 1, \dots, M$) длиной 16 500 отсчетов. Длительность окна $t = 165$ с. Смещение окна составляет 20,5 с.

Результаты применения методов мультифрактального анализа к исследованию состояния организма как целого и систем регуляции его жизненно важных органов также приведены в работах [21, 23]. При этом электрокардиограмма (ЭКГ) рассматривается как временной ряд и средство анализа variability сердечного ритма.

Анализ фрактальных составляющих ЭКГ здоровых людей и пациентов, над которыми нависла угроза перехода их состояния в критическое, представлен на рис. 3. Данные ЭКГ получены в ходе клинических исследований. Номера кривых на рис. 3, *a, b* относятся к восьми обследуемым персонам (см. таблицу).

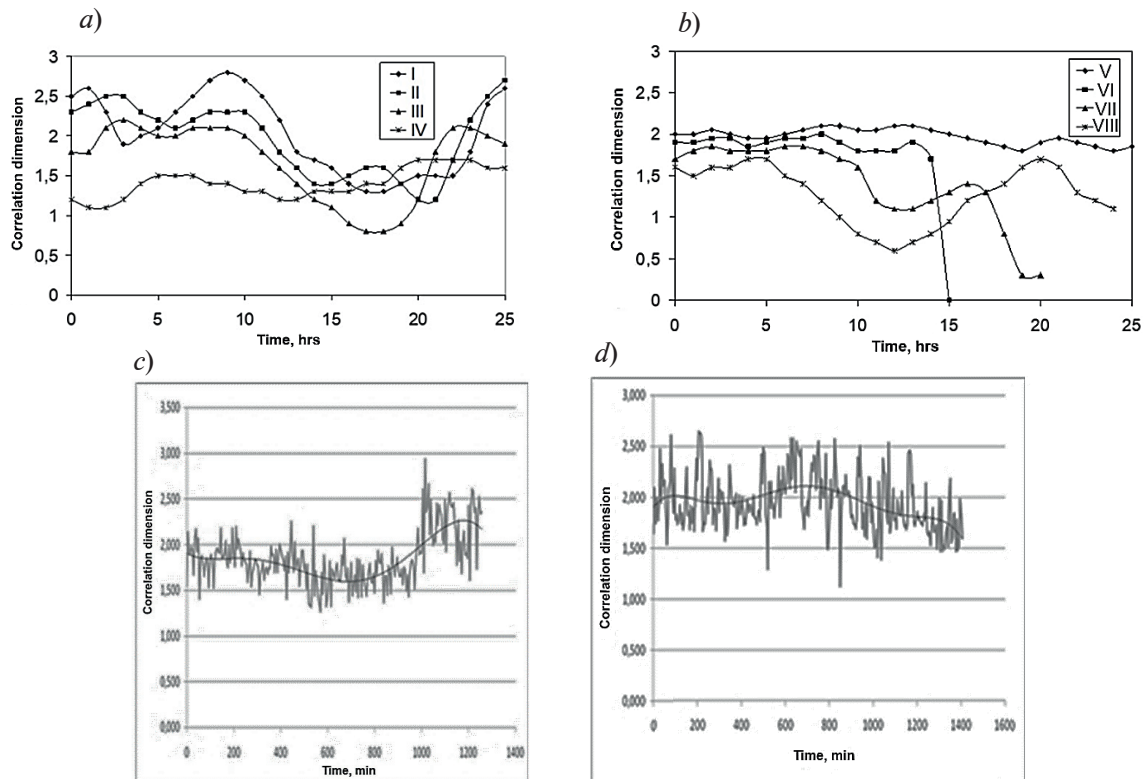


Рис. 3. Тренд корреляционной размерности аттрактора сердечного ритма. Представлена временная динамика этой величины в часах для здоровых людей (*a*), опасно больных (*b*), а также в минутах для пациентов после инсульта (*c*) и в вегетативном состоянии (*d*). Номера кривых (I – VIII) относятся к восьми обследуемым (подробности даны в таблице)

Таблица

Обследованные здоровые люди и пациенты (см. рис. 3)

Номер кривой	Кто обследован	Возраст, лет	Состояние
I	Ребенок	5	Здоров
II	Подросток	15	Здоров
III	Мужчина	35	Здоров
IV	Женщина	65	Здорова
V	Женщина	49	Кома после клинической смерти и вывода из нее
VI	Мужчина	57	Внезапная остановка сердца и смерть
VII	Мужчина	88	Аритмия с угрозой смерти
VIII	Женщина	69	После общей анестезии при хирургической операции

Церебральная регуляция представляет собой свойство церебральных артерий обеспечивать относительное постоянство мозгового кровотока при изменении перфузионного давления в пределах от 50 до 170 мм рт.ст. [24]. Временные характеристики становления феномена ауторегуляции лежат в пределах от 1-2 мин. до 25 с.

Среди методов анализа регуляции мозгового кровообращения можно выделить две основные группы, которые различаются своей основой: для первой это линейный анализ взаимодействия двух сигналов, для второй это синергетика, предполагающая применение методов фрактального анализа.

С физической точки зрения, любой волновой процесс представляет собой сумму колебаний различных частот. Математический анализ таких процессов основан на понятии временного ряда. Можно также рассматривать модуляцию изменяющейся несущей частоты (пульсация артериального давления) дыхательными и медленными волнами.

Особенности мозгового кровообращения

Функциональная организация сосудистой системы мозга обладает рядом особенностей, которые, с одной стороны, делают его обособленным от остальной сосудистой системы организма (с целью поддержания гомеостаза), а с другой позволяют защитить чувствительные нервные клетки от ишемии.

При изучении ауторегуляции мозгового кровообращения (АРМК) наибольший интерес представляют периодические спонтанные медленные колебания линейной скорости кровотока (ЛСК) в мозговых артериях в диапазоне М-волн и внутричерепных В-волн, где в качестве несущей частоты выступает изменение системного артериального давления (САД). Системное артериальное давление (САД) есть результирующая величина сердечного выброса (СВ) и общего периферического сопротивления сосудов (ОПСС): $САД = СВ \cdot ОПСС$.

Величину САД определяют путем анализа пульсовой волны неинвазивным методом, с помощью специальных приборов. ЛСК находят при помощи транскраниальной доплерографии, в частности, с помощью системы экспертного класса Multi Dop X (Германия).

Период колебаний В-волн составляет от 20 до 120 с. Они возникают в результате медленных изменений просвета мозговых сосудов, что находит свое отражение в показателях системной и церебральной гемодинамики, в частности ЛСК (рис. 4).

Подробный обзор методов анализа АРМК представлен в работе [25].

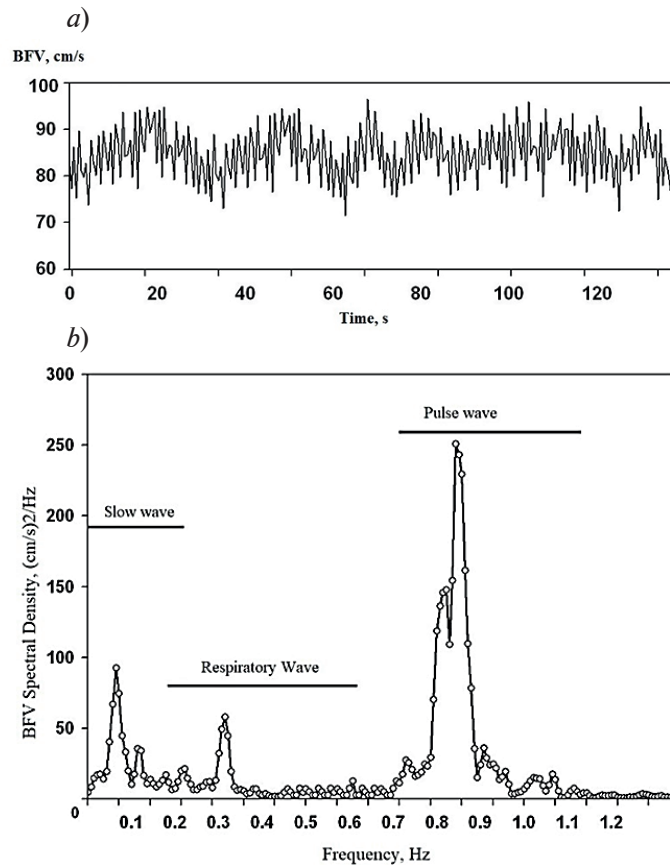


Рис. 4. Мониторинг линейной скорости кровотока (BFV) в средней мозговой артерии (a) и спектральная плотность (Spectral density) (b) линейной скорости кровотока в диапазоне медленных (Slow), дыхательных (Respiratory) и пульсовых (Pulse) волн, рассчитанная с помощью быстрого преобразования Фурье (результаты для пациента без существенных нарушений АРМК)

Мультифрактальный анализ процессов ауторегуляции

Мультифрактальный подход к анализу характеристик ауторегуляции мозгового кровообращения основан на предположении, что сигналы артериального давления и скорости кровотока можно так разделить на участки, чтобы на каждом наблюдались свойства самоподобия. Мультифрактальные сигналы имеют особенности, которые невозможно проанализировать с использованием частотного спектра или корреляционной функции. Для исследования таких сигналов разработаны методы фрактального анализа [26 – 29].

Сигнал с нелинейным правилом масштабирования характеризуется мультифрактальным спектром. Для определения мультифрактальной структуры сигналов кровяного давления и линейной скорости кровотока целесообразно применить метод максимумов модулей вейвлет-преобразования (ММВП). Последний состоит в обобщении алгоритмов покрытия вейвлетами множества отсчетов сигналов. Вейвлет-преобразования обладают рядом полезных свойств: хорошей частотно-временной локализацией, разнообразием типов и быстрыми алгоритмами расчета.

Вейвлет-преобразование основано на функции масштабирования ψ из пространства $L^2(R)$. При этом масштаб заменяет понятие частоты, используемое в спектральном анализе. Для покрытия временной оси вейвлетами вводится функциональный сдвиг. Дискретное вейвлет-преобразование некоторой дискретной функции $g(n)$ задается как

$$W(a, b) = \frac{1}{\sqrt{a}} \sum_{n=1}^N g(n) \psi\left(\frac{n-b}{a}\right).$$

Мультифрактальный спектр на основе вейвлетов дает более точные результаты, если он построен на вейвлет-лидерах, а не на вейвлет-коэффициентах. Вейвлет-лидеры — это локализованные во времени или пространстве супремумы абсолютных значений дискретных вейвлет-коэффициентов.

Второй шаг алгоритма ММВП состоит в оценке величины $Z(q, a)$, которая является носителем масштабных характеристик по экстремумам анализируемых сигналов. Оценку получают путем вычисления максимальных значений модулей коэффициентов вейвлет-преобразования вдоль каждой линии локального экстремума l на всех масштабах:

$$Z(q, a) = \sum_{l \in L(a)} (\sup |W(a', x_i(a'))|)^q, \quad (2)$$

где $L(a)$ — множество всех линий l локальных максимумов модулей вейвлет-коэффициентов $W(a, b)$, существующих на шкале a ; q — дискретный массив эмпирически определенных параметров деформации.

Выражение (2) можно представить в виде $Z(q, a) \approx a^{\tau(q)}$. Если построить зависимости $Z(a)$ для каждого q в двойном логарифмическом масштабе, то можно оценить скейлинговый показатель $\tau(q)$. Для монофрактальных сигналов эта зависимость линейная, а для мультифракталов — нелинейная.

При определении фрактальной размерности используют метод разбиения фрактала на определенное количество ячеек достаточно малого размера. Для мультифрактала, вероятности p_i посещения клеток неодинаковы. Поэтому показатель степени может принимать разные значения $f(\alpha)$: $N(\alpha) = \varepsilon^{-f(\alpha)}$. Функцию $f(\alpha)$ при различных аргументах α можно рассматривать как размерность Хаусдорфа однородного фрактального подмножества $L(\alpha)$ из исходного множества L . Набор различных значений функции $f(\alpha)$ представляет собой спектр фрактальных размерностей. Показатель Гельдера α служит характеристикой мультифрактального спектра сигнала.

Таким образом, нами рассмотрены следующие характеристики сигналов:

спектр сингулярностей, который рассчитывается на основе вейвлет-лидеров, полученных с помощью вейвлет-фильтров;
функции масштабирования.

Оценка различий мультифрактальных спектров сигналов САД и ЛСК позволяет определить, насколько функционирование системы регуляции мозгового кровообращения отклоняется от нормального состояния.

Для получения стабильных результатов мы использовали вейвлет-лидеры L , которые определяли через вейвлет-коэффициенты $d_x(j, k)$ масштаба 2^j .

Здесь k — дискретное время, которое соответствует соотношению

$$L_x(j, k) = \sup_{\Lambda} |d_x(j, k)|, \quad \Lambda = \lambda_{jk-1} \cup \lambda_{jk} \cup \lambda_{jk+1}.$$

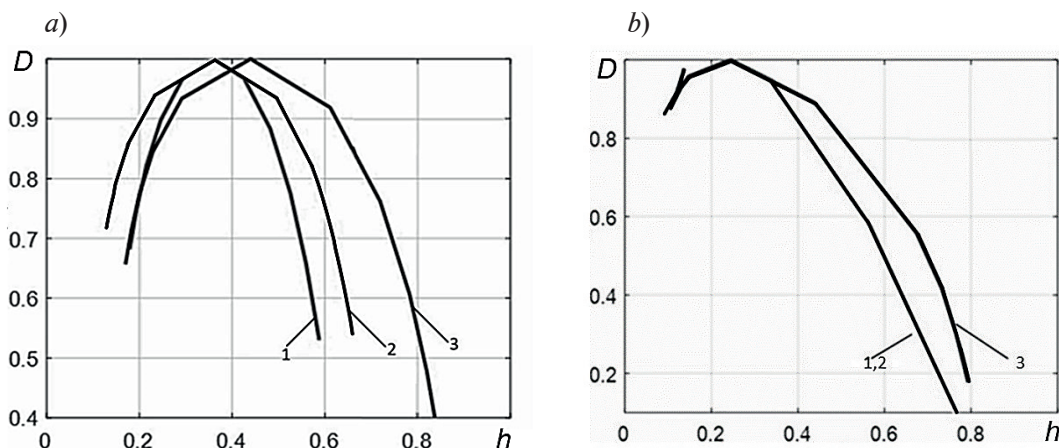


Рис. 5. Гельдеровские (мультифрактальные) спектры $D(h)$, полученные от здорового человека (a) и больного с артериовенозной мальформацией в бассейне левой средней мозговой артерии (b)



Обозначим оценку показателя Гёльдера α , полученную с помощью вычислительного алгоритма, буквой h . Оценка различий мультифрактальных спектров позволит разделить здоровых людей от больных с нарушениями в системе ауторегуляции.

На рис. 5 представлено сравнение мультифрактального спектра $D(h)$ (распределение масштабных показателей) для САД и ЛСК здорового человека и аналогичного спектра для пациента с артериовенозной мальформацией в бассейне левой средней мозговой артерии. Видна существенная разница в спектрах рассматриваемых сигналов.

Артериовенозная мальформация представляет собой изменение в кровеносной системе головного мозга, при котором между артериями и венами вместо сети капилляров появляются шунтирующие сосуды [30].

Изменение ширины мультифрактального спектра у больного, по сравнению с соответствующей шириной спектра у здорового добровольца, указывает на более короткую память у сигналов ЛСК для пациента с артериальной мальформацией и на меньшую предсказуемость этих сигналов. Такое отличие свидетельствует о снижении нелинейной динамики сигналов и, как следствие, об уменьшении активности всей системы ауторегуляции.

Заключение

Проведенный анализ применения мультифрактального подхода для исследования регуляции мозгового кровообращения позволил прийти к следующим заключениям.

Мультифрактальная размерность сигналов САД и ЛСК может служить характеристикой процессов церебральной ауторегуляции, так как позволяет выявить у пациентов отклонения от нормального состояния. Этот метод перспективен для использования наряду с другими известными методами, основанными на расчете кросс-корреляционных и взаимных спектров Фурье сигналов САД и ЛСК.

Имеется возможность использовать вейвлет-преобразования для определения характера взаимной связи между этими сигналами, если анализировать их мультифрактальный спектр.

Проведенное исследование позволяет сформулировать направления продолжения работы. Необходимо набрать значимую статистику различных отклонений в работе системы ауторегуляции у больных с различными патологиями. Затем на основе полученных статистических данных применить метод искусственных нейронных сетей и оценить необходимые характеристики с целью улучшения качества распознавания описанных отклонений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Haken H.** Synergetik. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1982. 350 p.
2. **Николис Г., Пригожин И.** Самоорганизация в неравновесных системах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации. Пер. с англ. М.: Мир, 1979. 512 с.
3. **Пригожин И., Стенгерс И.** Порядок из хаоса: новый диалог человека с природой. Пер. с англ. М.: Прогресс, 1986. 432 с.
4. **Пригожин И.** От существующего к возникающему: время и сложность в физических науках. М.: Наука, 1985. 327 с.
5. **Николис Г., Пригожин И.** Познание сложного. М.: Мир, 1990. 344 с.
6. **Хакен Г.** Информация и самоорганизация: макроскопический подход к сложным системам. Пер. с англ. 3-е изд., испр. и знач. доп. М.: Ленанд, 2014. 317 с. (Синергетика: от прошлого к будущему. Вып. 19).
7. **Хакен Г.** Принципы работы головного мозга: синергетический подход к активности мозга, поведению и когнитивной деятельности. М.: Изд-во «Пер Се», 2001. 351 с.
8. **Мандельброт Б.** Фрактальная геометрия природы. Москва—Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2002. 656 с.
9. **Weierstrass K.** Über continuirliche Functionen eines reellen Arguments, die für keinen Werth des letzteren einen bestimmten Differentialquotienten besitzen // Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften, Mathematische Werke von Karl Weierstrass. Mayer & Mueller, Berlin. 1895. Bd. 2. S. 71–74.
10. **Mallat S., Hwang W. L.** Singularity detection and processing with wavelets // IEEE Transactions on Information Theory. 1992. Vol. 38. No. 2. Pp. 617–639.

11. **Федер Е.** Фракталы. Пер. с англ. 2-е изд. М.: Ленанд, 2014. 256 с. (Синергетика: от прошлого к будущему. Вып. 69).
12. **Takens F.** Detecting strange attractors in turbulence // *Dynamical systems and turbulence*. D. A. Rand, L.-S. Young (Eds.). Lecture Notes in Mathematics. Vol. 898. Switzerland: Springer Cham, 1981. Pp. 366–381.
13. **Kantelhardt J. W., Zschiegner S. A., Konsciency-Bunde E., Havlin S., Bunde A., Stanley H. E.** Multifractal detrended fluctuation analysis of nonstationary time series // *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*. 2002. Vol. 316. No. 1–4. Pp. 87–114.
14. **Кириченко Л. О.** Сравнительный мультифрактальный анализ временных рядов методами детрендрованного флуктуационного анализа и максимумов модулей вейвлет-преобразования // *Автоматизированные системы управления и приборы автоматики. Всеукраинский межведомственный научно-технический сборник*. Вып. 157. Харьков: Харьковский национальный университет радиоэлектроники, 2011. С. 66–77.
15. **Божокин С. В., Паршин Д. А.** Фракталы и мультифракталы. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. 128 с.
16. **Анищенко В. С., Павлов А. Н.** Мультифрактальный анализ сложных сигналов // *Успехи физических наук*. 2007. Т. 177. № 8. С. 859–876.
17. **Антонов В. И., Загайнов А. И., Коваленко А. Н.** Динамический тренд корреляционной размерности как характеристический показатель жизнедеятельности организма // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Информатика. Телекоммуникации. Управление*. 2009. № 6 (91). С. 111–119.
18. **Антонов В. И., Загайнов А. И., Коваленко А. Н., Ву Ван Куанг.** Аппаратно-программный комплекс энтропийно-динамического мониторинга кардиоритма // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Информатика. Телекоммуникации. Управление*. 2011. № 1 (115). С. 143–150.
19. **Антонов В. И., Загайнов А. И., Ву Ван Куанг.** Динамический фрактальный анализ вариабельности сердечного ритма // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Информатика. Телекоммуникации. Управление*. 2012. № 1 (140). С. 88–94.
20. **Antonov V.** Methods for assessing critical states of complex systems. Chapter 5 // *Data Analysis and Applications 4: Financial Data Analysis and Methods*. Vol. 6. Book Eds.: A. Makrides, A. Karagrigoriou, C. H. Skiadas. Hoboken, USA: Publ. by ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc., 2020. Pp. 75–88.
21. **Дарховский Б. С.** Оценка показателя Гёльдера на основе концепции ϵ -сложности непрерывных функций // *Математические заметки*. 2022. Т. 111. № 4. С. 620–623.
22. **Dick O. E.** From healthy to pathology through a fall in dynamical complexity of involuntary oscillations of the human hand // *Neurocomputing*. 2017. Vol. 243. 21 June. Pp. 142–154.
23. **Antonov V., Zagainov A., Kovalenko A.** Stochastic models in society fractal analysis of biological signals in a real time mode // *Global and Stochastic Analysis*. 2016. Vol. 3. No. 2. Pp. 75–84.
24. **Lassen N.** Autoregulation of cerebral blood flow // *Circulation Research*. 1964. Vol. 15. August, Supplement. Pp. 201–204.
25. **Церебральная ауторегуляция.** Монография под редакцией В. Б. Семенютина. СПб: НП-принт, 2021. 327 с.
26. **Zhao Q., Zhang L.** ECG feature extraction and classification using wavelet transform and support vector machines // *2005 International Conference on Neural Networks and Brain (ICNNB)*. 2005. Vol. 2. Pp. 1089–1092.
27. **Gadhoumi K., Do D., Badilini F., Pelter M., Hu X.** Wavelet leader multifractal analysis of heart rate variability in atrial fibrillation // *Journal of Electrocardiology*. 2018. Vol. 51. No. 6, Supplement. Pp. S83–S87.
28. **Grinsted A. J., Moore C., Jevrejeva S.** Application of the cross wavelet transform and wavelet coherence to geophysical time series // *Nonlinear Processes in Geophysics*. 2004. Vol. 11. No. 5/6. Pp. 561–566.
29. **Krzyszczak J., Baranowski P., Zubik M., Kazandjiev V., Georgieva V., Sławiński C., Siwek K., Kozyra J., Nierybca A.** Multifractal characterization and comparison of meteorological time series from two climatic zones // *Theoretical and Applied Climatology*. 2019. Vol. 137. No. 3–4. Pp. 1811–1824.
30. **Антонов В., Ефремов П.** Мальформации как нарушение фрактальной структуры кровеносной системы организма // *Журнал технической физики*. 2020. Т. 90. № 9. С. 1506–1509.

REFERENCES

1. **Haken H.**, Synergetik, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982.
2. **Nicolis G., Prigogine I.**, Self-organization in nonequilibrium systems. From dissipative structures to order through fluctuations, John Wiley & Sons, New York – London – Sydney – Toronto, 1977.
3. **Prigogine I., Stengers I.** Order out of chaos. Man's new dialog with nature, Heineman, London, 1984.
4. **Prigogine I.**, From being to becoming: Time and complexity in the physical sciences, W. H. Freeman & Company, New York, 1980.
5. **Nicolis G., Prigogine I.**, Exploring complexity, W. H. Freeman & Company, Denver, USA, 1989.
6. **Haken H.**, Information and self-organization: A macroscopic approach to complex systems, 3rd ed., Springer, Berlin, Heidelberg, 2006 (Springer Series in Synergetics, Vol. 40).
7. **Haken H.**, Principles of brain functioning: A synergetic approach to brain activity, behavior and cognition, Springer, Berlin, Heidelberg, 1996 (Springer Series in Synergetics, Vol. 67).
8. **Mandelbrot B. B.**, The fractal geometry of nature, Henry Holt & Company, New York, 1983.
9. **Weierstrass K.**, Über continuirliche Functionen eines reellen Arguments, die für keinen Werth des letzteren einen bestimmten Differentialquotienten besitzen (On continuous functions of a real argument which possess a definite derivative for no value of the argument), In: Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften, Mathematische Werke von Karl Weierstrass; Vol. 2, Mayer & Mueller, Berlin (1895) 71–74.
10. **Mallat S., Hwang W. L.**, Singularity detection and processing with wavelets, IEEE Trans. Inf. Theory. 38 (2) (1992) 617–639.
11. **Feder J.**, Fractals, Springer, New York, 1988, Book Series “Physics of Solids and Liquids”.
12. **Takens F.**, Detecting strange attractors in turbulence, In book: Dynamical systems and turbulence; D. A. Rand, L.-S. Young (Eds.), Lecture Notes in Mathematics. Vol. 898, Springer Cham, Switzerland (1981) 366–381.
13. **Kantelhardt J. W., Zschiegner S. A., Koncsienly-Bunde E., et al.**, Multifractal detrended fluctuation analysis of nonstationary time series, Phys. A: Stat. Mech. Appl. 316 (1–4) (2002) 87–114.
14. **Kirichenko L. O.**, Comparative multifractal analysis of time series by detrended fluctuation analysis and maxima wavelet transform modulus, Management Information System and Devices: All-Ukrainian Interdepartmental Scientific and Technical Collection, Kharkiv National University of Radio Electronics, Kharkiv (157) (2011) 66–77 (in Russian).
15. **Bozhokin S. V., Parshin D. A.**, Fraktaly i multifraktaly [Fractals and multifractals], Publ. by “Regulyarpaya i khaoticheskaya dinamika”, Izhevsk, 2001 (in Russian).
16. **Anishchenko V. S., Pavlov A. N.**, Multifraktal analysis of complex signals, Physics – Uspekhi. 50 (8) (2007) 819–834.
17. **Antonov V. I., Zagaynov A. I., Kovalenko A. N.**, Dynamic trend of the correlation dimension as a characteristic exponent of vital activity, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Computer Science. Telecommunications and Control Systems. (6 (91)) (2009) 111–119.
18. **Antonov V. I., Zagaynov A. I., Kovalenko A. N., Vu Van Quang**, Hardware-software complex of dynamic entropy monitoring of heart rate, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Computer Science. Telecommunications and Control Systems. (1 (115)) (2011) 143–150.
19. **Antonov V. I., Zagaynov A. I., Vu Van Quang**, The dynamic fractal analysis of heart rate variability, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Computer Science. Telecommunications and Control Systems. (1 (140)) (2012) 88–94.
20. **Antonov V.**, Methods for assessing critical states of complex systems, Ch. 5, In book: Data Analysis and Applications. 4. Financial Data Analysis and Methods. Vol. 6. Book Eds.: A. Makrides, A. Karagrigoriou, C. H. Skiadas, Publ. by ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, USA (2020) 75–88.
21. **Darkhovsky B. S.**, Estimate of the Hölder exponent based on the ϵ -complexity of continuous functions, Mathematical Notes. 111 (4) (2022) 628–631.
22. **Dick O. E.**, From healthy to pathology through a fall in dynamical complexity of involuntary oscillations of the human hand, Neurocomputing. 243 (21 June) (2017) 142–154.
23. **Antonov V., Zagaynov A., Kovalenko A.**, Stochastic models in society fractal analysis of biological signals in a real time mode, Glob. Stoch. Anal. 3 (2) (2016) 75–84.

24. Lassen N., Autoregulation of cerebral blood flow, *Circ. Res.* 15 (Aug., Suppl.) (1964) 201–204.
25. Semenyutin V. B. (Ed.), *Tserebralnaya autoregulyatsiya [Cerebral autoregulation]*, NP-Print, St. Petersburg, 2021 (in Russian).
26. Zhao Q., Zhang L., ECG feature extraction and classification using wavelet transform and support vector machines, In: 2005 Int. Conf. on Neural Networks and Brain (ICNNB). 2 (2005) 1089–1092.
27. Gadhomi K., Do D., Badilini F., et al., Wavelet leader multifractal analysis of heart rate variability in atrial fibrillation, *J. Electrocardiol.* 51 (6, Suppl.) (2018) S83–S87.
28. Grinsted A. J., Moore C., Jevrejeva S., Application of the cross wavelet transform and wavelet coherence to geophysical time series, *Nonlinear Proc. Geoph.* 11 (5/6) (2004) 561–566.
29. Krzyszcak J., Baranowski P., Zubik M., et al., Multifractal characterization and comparison of meteorological time series from two climatic zones, *Theor. Appl. Climatol.* 137 (3–4) (2019) 1811–1824.
30. Antonov V., Efremov P., Malformations as a violation of the fractal structure of the circulatory system of an organism, *Tech. Phys.* 65 (9) (2020) 1446–1449.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

АНТОНОВ Валерий Иванович — доктор технических наук, профессор кафедры 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

МАЛЫХИНА Галина Федоровна — доктор технических наук, профессор Высшей школы киберфизических систем и управления Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

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

g_f_malychina@mail.ru

ORCID: 0000-0002-1026-8727

СЕМЕНИУТИН Владимир Борисович — доктор биологических наук, профессор, заведующий лабораторией патологии мозгового кровообращения Национального медицинского исследовательского центра им. В. А. Алмазова, Санкт-Петербург, Россия.

197341, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Аккуратова, 2.

lbcp@mail.ru

ORCID: 0000-0002-9248-9821

THE AUTHORS

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

MALYKHINA Galina F.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

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

g_f_malychina@mail.ru

ORCID: 0000-0002-1026-8727



SEMENYUTIN Vladimir B.

Almazov National Medical Research Centre

2 Akkuratov St., St. Petersburg, 197341, Russia

lbcp@mail.ru

ORCID: 0000-0002-9248-9821

*Статья поступила в редакцию 10.06.2022. Одобрена после рецензирования 08.07.2022.
Принята 08.07.2022.*

Received 10.06.2022. Approved after reviewing 08.07.2022. Accepted 08.07.2022.

Научное издание

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

**«ST. PETERSBURG STATE POLYTECHNICAL UNIVERSITY JOURNAL.
PHYSICS AND MATHEMATICS»
ТОМ 15, № 4, 2022**

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 <https://physmath.spbstu.ru/>

E-mail: physics@spbstu.ru

Компьютерная верстка *Н. А. Бушмановой*

Подписано в печать 30.12.2022. Формат 60x84/8. Печать цифровая.
Усл. печ. л. Тираж 1000. Заказ .

Отпечатано с готового оригинал-макета, предоставленного ИЦ "ИКИ",
в Издательско-полиграфическом центре
Санкт-Петербургского политехнического университета.
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
Тел.: (812) 552-77-17; 550-40-14.

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: 1.1.8., 1.1.9., 1.3.2., 1.3.3., 1.3.4., 1.3.5., 1.3.6., 1.3.7., 1.3.8., 1.3.11., 1.3.19.

Журнал представлен в Реферативном журнале ВИНТИ РАН и включен в фонд научно-технической литературы (НТЛ) ВИНТИ РАН, а также в международную систему по периодическим изданиям «Ulrich's Periodicals Directory». Индексирован в базах данных «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ), Web of Science (Emerging Sources Citation Index).

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. 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 знаков переноса. 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**.

E-mail: physics@spbstu.ru,

Сайт журнала: <https://physmath.spbstu.ru/>