

ISSN 1817-3020 (Print)
ISSN 2542-193X (Online)

ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Новая серия

Серия: Физика

2023

Том 23

Выпуск 4



IZVESTIYA OF SARATOV UNIVERSITY
PHYSICS



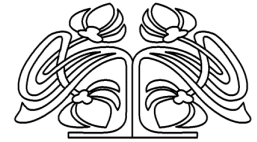
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

ИЗВЕСТИЯ

САРАТОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА
Новая серия

Серия Физика, выпуск 4

Продолжение «Известий Императорского Николаевского Университета» 1910–1918, «Ученых записок СГУ» 1923–1962,
«Известий Саратовского университета. Новая серия» 2001–2004



Научный журнал
2023 Том 23
ISSN 1817-3020 (Print)
ISSN 2542-193X (Online)
Издается с 2005 года

СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Радиофизика, электроника, акустика

Рыбалова Е. В., Богатенко Т. Р., Бух А. В., Вадивасова Т. Е.

Роль связей, шумового и гармонического воздействий в колебательной активности сетей возбудимых осцилляторов ФитцХью–Нагумо

294

Биофизика и медицинская физика

Куксин А. В., Герасименко А. Ю., Шаман Ю. П., Шаманаев А. А., Сыса А. В., Глухова О. Е.

Влияние функционализации на электрофизические свойства лазерно-структурированных гибридных углеродных наноматериалов

307

Козловский А. В., Стецюра С. В.

Особенности фотостимулированной адсорбции ферментов на полупроводниковую подложку

316

Меркулова К. О., Литвиненко Е. С., Постнов Д. Э.

Влияние светового профиля на циркадные и гомеостатические маркеры в модели переключения «сон-бодрствование»

328

Кочубей В. И., Правдин А. Б., Мельников А. Г.,

Быков Д. А., Мельников Г. В.

Метод люминесцентного зонда в изучении взаимодействия гликированных с негликированными сывороточными альбуминами человека

342

Физика конденсированного состояния вещества

Филиппов В. В., Заворотный А. А.

Математическое моделирование электрического поля в анизотропных полупроводниках при холловских измерениях

354

Нанотехнологии, наноматериалы и метаматериалы

Devitsky O. V.

Effect of nitrogen pressure on the composition and structure of thin films $GaAs_{1-x-y}N_xBi_y$ [Девичский О. В. Влияние давления азота на состав и структуру тонких пленок $GaAs_{1-x-y}N_xBi_y$]

365

Kalinova A. E., Kuznetsova L. I., Ushakov A. V., Popova M. A., Abalymov A. A., Demina P. A., Anisimov R. A., Lomova M. V.

Recrystallization of $CaCO_3$ submicron magnetic particles in biological media [Калинова А. Е., Кузнецова Л. И., Ушаков А. В., Попова М. А., Абальмов А. А., Демина П. А., Анисимов Р. А., Ломова М. В. Перекристаллизация субмикронных магнитных частиц $CaCO_3$ в биологических средах]

371

Университетская летопись

Из истории физики

Аникин В. М., Гришин С. В., Ремпен И. С.

Классик сверхвысокочастотной электроники. К 100-летию со дня рождения Владимира Николаевича Шевчика

378

Журнал «Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия «Физика»» зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Запись о регистрации СМИ ПИ № ФС77-76653 от 26 августа 2019 г.

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (специальности: 1.3.3, 1.3.4, 1.3.5, 1.3.6, 1.3.11, 1.3.19, 1.5.2, 2.2.2).

Журнал индексируется Scopus, RSCI (ВАК: категория К1), DOAJ

Подписной индекс издания 36015.

Подписку на печатные издания можно оформить в Интернет-каталоге ГК «Урал-Пресс» (ural-press.ru).

Журнал выходит 4 раза в год.

Цена свободная.

Электронная версия находится в открытом доступе (fizika.sgu.ru)

Директор издательства

Бучко Ирина Юрьевна

Редактор

Батищева Татьяна Федоровна

Художник

Соколов Дмитрий Валерьевич

Редактор-стилист

Агафонов Андрей Петрович

Верстка

Ковалева Наталья Владимировна

Технический редактор

Каргин Игорь Анатольевич

Корректор

Агафонов Андрей Петрович

Адрес учредителя, издателя

и издательства (редакции):

410012, Саратов, ул. Астраханская, 83

Тел.: +7(845-2) 51-29-94, 51-45-49,

52-26-89

E-mail: publ@sgu.ru, izdat@sgu.ru

Подписано в печать 18.12.2023.

Подписано в свет 25.12.2023.

Формат 60 × 84 1/8.

Усл. печ. л. 11.43 (12.25).

Тираж 100 экз. Заказ 130-Т.

Отпечатано в типографии Саратовского университета.

Адрес типографии:

410012, Саратов, Б. Казачья, 112А

© Саратовский университет, 2023



ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Журнал публикует на русском и английском языках научные статьи по физике, содержащие новые результаты исследований, статьи учебно-методического характера, содержащие инновационную компоненту, статьи по методологии разделов физической науки, статьи, отражающие хронику научных мероприятий и важных событий в жизни физического сообщества.

Материалы, ранее опубликованные или представленные для публикации в другие журналы, к рассмотрению не принимаются. Рекомендуемый объем статьи – до 25 страниц текста, включая рисунки, таблицы и список литературы. На русском языке статья содержит: УДК, заглавие, инициалы и фамилии авторов, название их места работы, электронный адрес авторов, аннотацию (200–250 слов), ключевые слова, текст благодарности и ссылки на гранты, список литературы.

На английском языке необходимо продублировать: заглавие, инициалы (имя – полностью) и фамилии авторов, структурированную аннотацию (250–600 слов), ключевые слова, список литературы (references). Для каждого автора указать ORCID.

Текст должен быть набран и напечатан через 1,5 интервала на бумаге формата А4 с полями 2,5 см, шрифт Times New Roman, размер шрифта текста – 14.

Текст статьи должен быть подписан всеми авторами.

Для публикации статьи необходимо загрузить на сайт журнала: текст статьи, оформленный согласно правилам журнала; направление от организации (отсканированное в формате pdf); лицензионный договор (отсканированный в формате pdf); экспертное заключение; согласие на обработку персональных данных.

Список литературы следует оформлять в соответствии с ГОСТ Р7.0.5-2008 «Библиографическая ссылка». В списке литературы нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте. Ссылки на неопубликованные работы не допускаются. В библиографическом списке должны быть указаны только процитированные в статье работы.

Все рукописи, поступившие в редколлегию и соответствующие профилю журнала, проходят рецензирование, а затем редколлегия принимает решение о возможности их опубликования.

Плата за публикацию рукописей не взимается.

Более подробно с правилами для авторов и порядком рецензирования можно ознакомиться на сайте журнала: <http://fizika.sgu.ru>

Адрес редколлегии серии: 410012, Саратов, ул. Астраханская, 83, СГУ имени Н. Г. Чернышевского, Институт физики

Тел./факс: +7 (8452) 52-27-05

E-mail: fizik@sgu.ru

Website: <https://fizika.sgu.ru>

CONTENTS

Scientific Part

Radiophysics, Electronics, Acoustics

- Rybalova E. V., Bogatenko T. R., Bukh A. V., Vadivasova T. E.**
The role of coupling, noise and harmonic impact in oscillatory activity of an excitable FitzHugh–Nagumo oscillator network 294

Biophysics and Medical Physics

- Kuksin A. V., Gerasimenko A. Yu., Shaman Y. P., Shamanaev A. A., Sysa A. V., Glukhova O. E.**
Effect of functionalization on the electrical properties of laser-structured hybrid carbon nanomaterials 307

- Kozlowski A. V., Stetsyura S. V.**
Features of photo-stimulated adsorption of enzymes on semiconductor substrate 316

- Merkulova K. O., Litvinenko E. S., Postnov D. E.**
Impact of the light profile on circadian and homeostatic markers in the sleep-wake switching model 328

- Kochubey V. I., Pravdin A. B., Melnikov A. G., Bykov D. A., Melnikov G. V.**
Luminescent probe method in the study of the interaction of glycosylated human serum albumin with non-glycosylated human serum albumin 342

Physics of Condensed Matter

- Filippov V. V., Zavorotniy A. A.**
Mathematical modeling of the electric field in anisotropic semiconductors during Hall measurements 354

Nanotechnologies, Nanomaterials and Metamaterials

- Devitsky O. V.**
Effect of nitrogen pressure on the composition and structure of thin films $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ 365

- Kalinova A. E., Kuznetsova L. I., Ushakov A. V., Popova M. A., Abalymov A. A., Demina P. A., Anisimov R. A., Lomova M. V.**
Recrystallization of CaCO_3 submicron magnetic particles in biological media 371

University Chronicle

From the History of Physics

- Anikin V. M., Grishin S. V., Rempen I. S.**
A classic of ultra-high-frequency electronics. To the 100th anniversary of the birth of Vladimir Nikolaevich Shevchik 378



**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА
«ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. НОВАЯ СЕРИЯ.
СЕРИЯ: ФИЗИКА»**

Главный редактор

Короновский Алексей Александрович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Заместители главного редактора

Тучин Валерий Викторович, доктор физ.-мат. наук, чл.-корр. РАН (Саратов, Россия)

Никитов Сергей Аполлонович, доктор физ.-мат. наук, академик РАН (Москва, Россия)

Ответственный секретарь

Скрипаль Анатолий Владимирович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Члены редакционной коллегии:

Аникин Валерий Михайлович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Бабков Лев Михайлович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Вадивасова Татьяна Евгеньевна, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Вениг Сергей Борисович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Виницкий Сергей Ильич, доктор физ.-мат. наук, профессор (Дубна, Россия)

Горохов Александр Викторович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Самара, Россия)

Давидович Михаил Владимирович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Дюбуа Арно, Ph.D., профессор Университета Париж-Сакле (Сент-Обен, Франция)

Захарова Анна Сергеевна, доктор наук по физике (Dr. Habil), профессор Берлинского технического университета (Берлин, Германия)

Ларин Кирилл Владимирович, доктор физ.-мат. наук, профессор Хьюстонского университета (Хьюстон, США)

Мельников Леонид Аркадьевич, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Модельский Иосиф, Ph.D., профессор Варшавского Технологического университета (Варшава, Польша)

Нефёдов Игорь Сергеевич, доктор физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник Университета Аалто (Хельсинки, Финляндия)

Пирогов Юрий Андреевич, доктор физ.-мат. наук, профессор (Москва, Россия)

Сербино Роберто, Ph.D., профессор Миланского университета (Милан, Италия)

Скрипаль Александр Владимирович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Сухоруков Глеб Борисович, кандидат физ.-мат. наук, профессор Университета

Королевы Марии (Лондон, Великобритания)

Филимонов Юрий Александрович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Хлебцов Николай Григорьевич, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Чигринов Владимир Григорьевич, доктор физ.-мат. наук, профессор Гонг Конгского университета науки и технологии (Гонг Конг, Китай)

Шараевский Юрий Павлович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

**EDITORIAL BOARD OF THE JOURNAL
“IZVESTIYA OF SARATOV UNIVERSITY. PHYSICS”**

Editor-in-Chief – Aleksey A. Koronovskii (Saratov, Russia)

Deputy Editors-in-Chief – Valery V. Tuchin (Saratov, Russia))

Sergey A. Nikitov (Moscow, Russia)

Executive Secretary – Anatoly V. Skripal (Saratov, Russia)

Members of the Editorial Board:

Valery M. Anikin (Saratov, Russia)

Lev M. Babkov (Saratov, Russia)

Roberto Cerbino (Milan, Italy)

Vladimir G. Chigrinov (Hong Kong, China)

Michael V. Davidovich (Saratov, Russia)

Arnaud Dubois (Saint-Aubin, France)

Yuri A. Filimonov (Saratov, Russia)

Alexander V. Gorokhov (Samara, Russia)

Anna S. Zakharova (Berlin, Germany)

Nikolai G. Khlebtsov (Saratov, Russia)

Kirill V. Larin (Houston, USA)

Igor S. Nefedov (Helsinki, Finland)

Leonid A. Melnikov (Saratov, Russia)

Joseph Modelski (Warsaw, Poland)

Yuri A. Pirogov (Moscow, Russia)

Yuri P. Sharaevsky (Saratov, Russia)

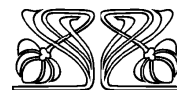
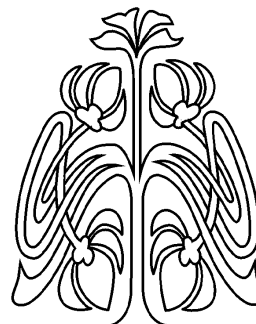
Alexander V. Skripal (Saratov, Russia)

Gleb B. Sukhorukov (London, UK)

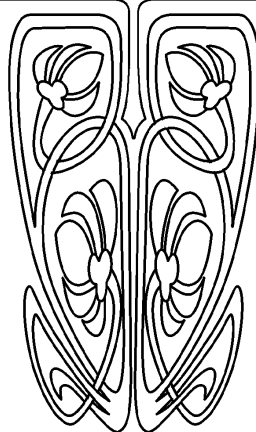
Tatyana E. Vadvasova (Saratov, Russia)

Sergey I. Vinitzky (Dubna, Russia)

Sergey B. Venig (Saratov, Russia)



**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ**





РАДИОФИЗИКА, ЭЛЕКТРОНИКА, АКУСТИКА

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 4. С. 294–306
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2023, vol. 23, iss. 4, pp. 294–306
<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-294-306>, EDN: TUWVUB

Научная статья
УДК 530.182

Роль связей, шумового и гармонического воздействий в колебательной активности сетей возбудимых осцилляторов ФитцХью–Нагумо

Е. В. Рыбалова[✉], Т. Р. Богатенко, А. В. Бух, Т. Е. Вадивасова

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Рыбалова Елена Владиславовна, ассистент и аспирант кафедры радиофизики и нелинейной динамики, rybalovaev@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3008-1078>

Богатенко Татьяна Романовна, инженер и аспирант кафедры радиофизики и нелинейной динамики, trbogatenko@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-4007-7649>

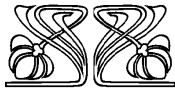
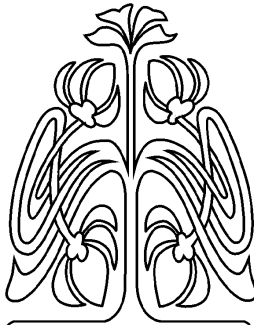
Бух Андрей Владимирович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры радиофизики и нелинейной динамики, buh.andrey@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4786-6157>

Вадивасова Татьяна Евгеньевна, доктор физико-математических наук, профессор кафедры радиофизики и нелинейной динамики, vadivasovate@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8081-2820>

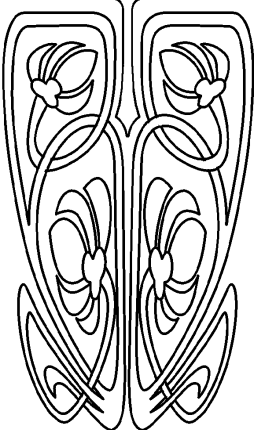
Аннотация. *Объект исследования, цель:* Исследуется динамика отдельного малого ансамбля и связанных малых ансамблей осцилляторов ФитцХью–Нагумо в возбудимом режиме при различных топологии и типе связи между элементами под внешним шумовым и гармоническим воздействием. *Модели и методы:* В качестве основных моделей используются кольцо, состоящее из пяти локально связанных нейронов ФитцХью–Нагумо в возбудимом режиме, в которое вводятся дополнительные связи и внешние возмущения, а также две таких системы, связанные через хаб, представляющий собой один нейрон ФитцХью–Нагумо. Для оценки влияния различных параметров системы на спайковую активность нейронов строятся карты средней частоты зажигания на плоскости управляющих параметров, а также находятся критические значения параметров, необходимые для возникновения спайков. *Основные результаты:* Показано, что отталкивающая локальная связь может возбудить спайковую активность в сети возбудимых осцилляторов без внешних воздействий, а добавление удаленных связей расширяет область параметров, в которой наблюдаются зажигания. Введение аномального шума Леви способно возбудить колебания в системе при меньших значениях силы связи между нейронами, чем в случае нормального гауссовского шума. В системе двух ансамблей нейронов, связанных через общий хаб, межслойная связь приводит не только к синхронизации частоты зажигания этих ансамблей, но и к переходу в режим спайковой активности даже в том случае, когда в отдельных ансамблях зажигания не наблюдались. Изменяя параметры внешнего гармонического воздействия и коэффициентов связи двух ансамблей с общим хабом, можно влиять на среднюю частоту зажигания.

Ключевые слова: осциллятор ФитцХью–Нагумо, возбудимый режим, локальная связь, удаленные связи, многослойная сеть, шум Леви

Благодарности: Исследования, представленные в разделе 1 (Динамика одиночного ансамбля), выполнены Е. В. Рыбаловой в рамках гранта Российского научного фонда № 23-72-10040, <https://rscf.ru/project/23-72-10040/>. Исследования, представленные в разделе 2



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





(Динамика трехслойной сети осцилляторов ФитцХью–Нагумо), выполнены Т. Р. Богатенко, А. В. Бухом, Т. Е. Вадивасовой в рамках гранта Российского научного фонда № 23-12-00103, <https://rscf.ru/project/23-12-00103/>.

Для цитирования: Рыбалова Е. В., Богатенко Т. Р., Бух А. В., Вадивасова Т. Е. Роль связей, шумового и гармонического воздействий в колебательной активности сетей возбудимых осцилляторов ФитцХью–Нагумо // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 4. С. 294–306. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-294-306>, EDN: TUWVUB

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

The role of coupling, noise and harmonic impact in oscillatory activity of an excitable FitzHugh–Nagumo oscillator network

E. V. Rybalova[✉], T. R. Bogatenko, A. V. Bukh, T. E. Vadivasova

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Elena V. Rybalova, rybalovaev@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3008-1078>

Tatiana R. Bogatenko, trbogatenko@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-4007-7649>

Andrey V. Bukh, buh.andrey@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4786-6157>

Tatyana E. Vadivasova, vadivasovate@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8081-2820>

Abstract. Background and Objectives: The dynamics of a separate small ensemble and coupled small ensembles of excitable FitzHugh–Nagumo oscillators is studied. Different topologies and types of coupling between elements, as well as external noise and harmonic impact are considered.

Models and Methods: The main model is a ring of five locally coupled excitable FitzHugh–Nagumo neurons, into which additional connections and external disturbances are introduced. Also, two such systems are connected via a hub, represented by a single FitzHugh–Nagumo neuron. To assess the influence of various system parameters on the neuronal spike activity, maps of the average firing frequency are constructed in the plane of control parameters, and the critical values of the parameters necessary for the occurrence of spikes are found. **Results:** It has been shown that a repulsive local coupling can excite spike activity in a network of excitable oscillators without external impact, and the addition of remote coupling expands the range of parameters in which firings are observed. Besides, by introducing anomalous Lévy noise, it is possible to excite oscillations in the system at lower values of the coupling strength between neurons than by utilising normal Gaussian noise. Also, in a system of two ensembles of neurons connected through a common hub, the interlayer coupling leads not only to synchronisation of the firing frequencies of these ensembles, but also to a transition to the spike activity mode even when no firing was observed in individual ensembles. By changing the parameters of the external harmonic impact and the coupling coefficients of the two ensembles with a common hub, it is possible to influence the average firing frequency.

Keywords: FitzHugh–Nagumo oscillator, excitable mode, local coupling, remote coupling, multi-layer network, Lévy noise

Acknowledgements: The research presented in Part 1 (The Dynamics of a 1-D Ensemble) and conducted by E. Rybalova was supported by the Russian Science Foundation (project No. 23-72-10040, <https://rscf.ru/project/23-72-10040/>). The research presented in Part 2 (The Dynamics of a Three-layer Network of FitzHugh–Nagumo oscillators) and conducted by T. Bogatenko, A. Bukh, and T. Vadivasova was supported by the Russian Science Foundation (project No. 23-12-00103, <https://rscf.ru/project/23-12-00103/>).

For citation: Rybalova E. V., Bogatenko T. R., Bukh A. V., Vadivasova T. E. The role of coupling, noise and harmonic impact in oscillatory activity of an excitable FitzHugh–Nagumo oscillator network. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2023, vol. 23, iss. 4, pp. 294–306 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-294-306>, EDN: TUWVUB

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Одним из актуальных и наиболее быстро развивающихся направлений в нелинейной динамике является исследование поведения многокомпонентных систем, таких как ансамбли и многослойные сети активных нелинейных элементов. Это связано с распространением таких систем в реальном мире, их многообразием и сложностью поведения, изучение которого продолжает порождать новые задачи и теории. Ярким примером сложной многокомпонентной системы взаимодействующих активных осцилляторов служат ансамбли живых нейронов, образующих нервную систему живых организмов.

На сегодняшний день существует множество моделей нейронной активности. Осцилляторные

модели нейронных ансамблей способны воспроизводить сложные нелинейные процессы нейронной активности, которые происходят в реальных нервных волокнах и играют в них важную роль [1–4]. Сопоставление поведения нейроморфных моделей и реальных систем является актуальной, но пока еще далекой от решения задачей нейродинамики. Динамика ансамблей осцилляторных нейронов, так же, как и любых других активных элементов, определяется не только динамическим режимом осцилляторов, но также топологией и характером связей. Например, связь, близкая к локальной, и периодические граничные условия могут привести к появлению волновых структур [5–8], нелокальная связь – к стационарным кластерным структурам, в том числе химерам [9–12],



связи типа «безмасштабная сеть» и «малый мир» приводят к частичной и полной синхронизации [13–16]. Характерной для реальных нейронных систем топологией является связь нейронов или отдельных субансамблей через общий элемент (хаб) [17–19]. Важным фактором коллективной динамики является и характер связей. Особый тип связи представляет собой отталкивающее взаимодействие, когда коэффициент связи отрицателен. В возбудимых системах, какими, по преимуществу, являются нейроны, эта связь может индуцировать спайковую активность.

При исследовании нейронных систем важно также учитывать влияние источников шума. Вызывают интерес исследования поведения осцилляторных нейронов и ансамблей под действием негауссовых источников шума, таких как аномальный шум Леви [20–23]. Влияние источников шума с различными статистическими характеристиками в целом еще мало изучено и представляет широкое поле деятельности для дальнейших исследований.

В настоящей работе рассмотрены достаточно простые модели нейронных ансамблей, узлами которых являются возбудимые осцилляторы ФитцХью–Нагумо. Небольшое число узлов в исследуемых моделях позволяет более детально исследовать динамику ансамблей при вариации различных параметров системы и построить карты режимов на плоскости выбранных параметров. В разделе 1 приведены результаты исследования динамики одиночного ансамбля связанных осцилляторов ФитцХью–Нагумо при различной топологии связей, а также при влиянии на спайковую активность аддитивного шума с различными статистическими характеристиками. Раздел 2 посвящен исследованию динамики двух взаимодействующих ансамблей, связанных через общий элемент (хаб). Исследуется спайковая активность в ансамблях при различных характере связей и параметрах осцилляторов ФитцХью–Нагумо в отсутствие внешнего воздействия и при гармоническом воздействии на один из ансамблей.

1. Динамика одиночного ансамбля

1.1. Исследуемая модель

В данном разделе исследуется одиночный ансамбль, состоящий из пяти осцилляторов ФитцХью–Нагумо [24, 25], которые связаны как локальными связями, так и удаленными. Такая

сеть описывается следующей системой обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\varepsilon \dot{u}_i = u_i - \frac{u_i^3}{3} - v_i + \sum_j B_{ij}(u_j - u_i), \quad (1)$$

$$\dot{v}_i = u_i + a + \eta_i^{\alpha^L \beta^L}(t, \sigma^L),$$

где u_i и v_i – переменные, задающие динамику во времени активатора (быстрой переменной) и ингибитора (медленной переменной) соответственно, $i = 1, 2, \dots, 5$ – номер элемента в кольце. Начальные значения для всех нейронов выбираются случайным образом из области значений, удовлетворяющей условию: $u^2 + v^2 < 2^2$. Малый параметр ε , отвечающий за разделение временных масштабов быстрой и медленной переменных. Параметр a определяет динамику режима: при $|a| < 1$ осциллятор ФитцХью–Нагумо находится в колебательном режиме, а при $|a| > 1$ – в возбудимом. B_{ij} – матрица связи между элементами, которая задает силу связи между каждой парой элементов. Рассматриваются два случая связи в ансамбле: 1) между элементами есть только локальная связь с коэффициентом связи σ_0 , матрица связи и схематическое представление для такой системы изображены на рис. 1, а и рис. 1, в, соответственно; 2) кроме локальной связи (σ_0) в системе присутствует одна удаленная связь между первым и третьим элементами (σ_1), матрица связи и схематическое представление для такой системы изображены на рис. 1, б и рис. 1, г соответственно. Предполагается, что связь может быть как притягивающей (диссипативной), так и отталкивающей. В первом случае коэффициент связи принимает положительные значения, во втором – отрицательные. Во вторые уравнения осцилляторов добавлены независимые источники белого шума Леви $\eta_i^{\alpha^L \beta^L}(t, \sigma^L)$, представляющего собой производную от α -стабильного процесса Леви (процесса с независимыми, в общем случае, не гауссовыми приращениями). Для моделирования шума Леви был использован алгоритм Яницкого–Верона (Janicki–Weron) [26]. Параметры данного случайного воздействия: $\alpha^L \in (0, 2)$ – параметр стабильности, отвечающий за наличие выбросов высокой амплитуды (влияет на хвосты кривой распределения), при $\alpha^L = 2$ вырождается в гауссовский шум; $\beta^L \in [-1, 1]$ характеризует асимметрию распределения; $\sigma^L > 0$ определяет ширину распределения, при этом $A^L = (\sigma^L)^{\alpha^L}$ – интенсивность шума.

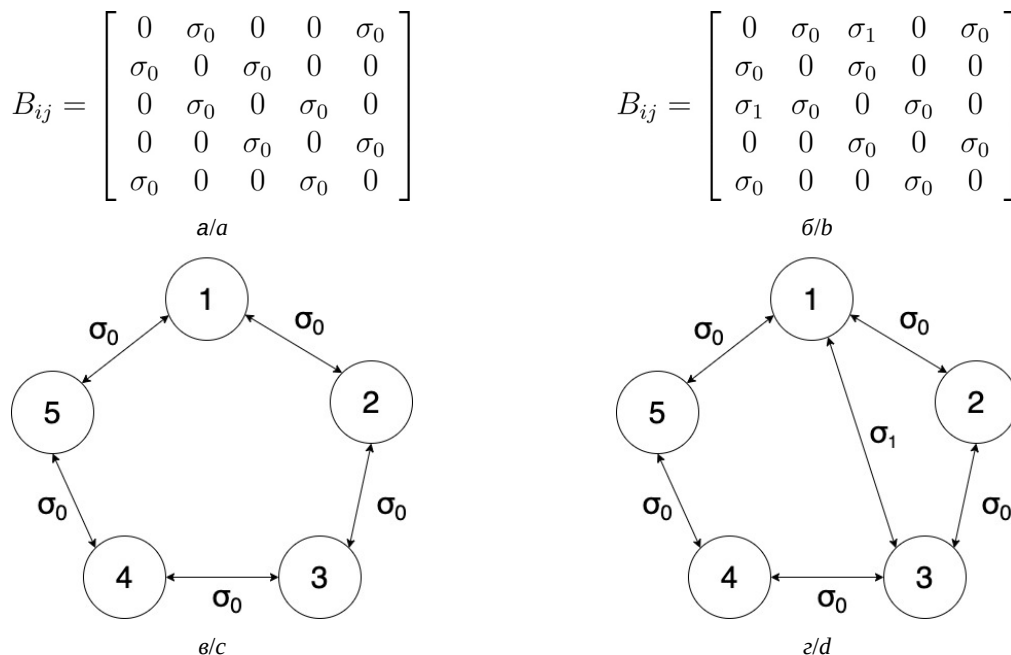


Рис. 1. Матрица связей (а, б) и схематическое представление связей (в, з) в ансамбле уравнения (1) для двух типов связей между элементами в кольце осцилляторов ФитцХью–Нагумо: а, в – только локальные связи; б, з – локальные связи и одна удаленная

Fig. 1. Coupling matrix (a, b) and coupling scheme (c, d) in the ensemble (1) for two types of coupling between elements in the ring of the FitzHugh–Nagumo oscillators: a, c – only local links; b, d – local links and one remote link

Для анализа изменений в динамике ансамбля при вариации управляющих параметров использовалась средняя частота зажигания, которая рассчитывалась либо для отдельных элементов, либо для всех и представляла собой среднюю по времени и ансамблю частоту зажигания.

1.2. Возбуждение колебаний в одиночном ансамбле локально связанных осцилляторов ФитцХью–Нагумо без внешнего шумового воздействия

Были проведены исследования динамики малого ансамбля локально связанных (см. рис. 1, а, в) осцилляторов ФитцХью–Нагумо при различной силе связи σ_0 , а также параметра возбудимости a . Для этого было построено распределение средней по времени частоты зажигания первого осциллятора на плоскости параметров «параметр возбудимости – сила локальной связи» (рис. 2). Исследования показали, что количество спайков каждого нейрона в среднем в такой сети одинаково, поэтому достаточно наблюдать только за одним заранее выбранным узлом.

На рис. 2 показано, что плоскость параметров (a, σ_0) можно разделить на 4 области линиями $a = 1$ и $\sigma_0 = 0$. При $a > 1$ и $\sigma_0 > 0$ в исследуемой системе в отсутствие воздействий не возникает колебаний, с другой стороны, при $a < 1$ и $\sigma_0 > 0$ наличие локальных связей, очевидно, не влияет на частоту спайков, так как все элементы находятся в автоколебательном режиме

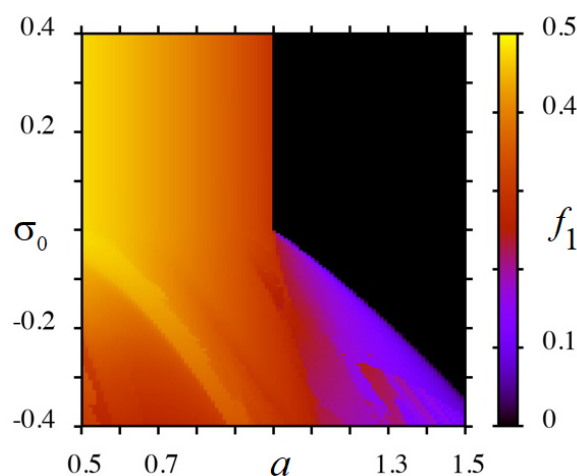


Рис. 2. Зависимость средней частоты зажигания первого элемента в кольце локально связанных осцилляторов ФитцХью–Нагумо на плоскости параметров «параметр возбудимости – сила локальной связи» при $\epsilon = 0.01$ (цвет онлайн)

Fig. 2. Dependence of the average firing frequency of the first element in the ring of locally coupled FitzHugh–Nagumo oscillators in the “excitability parameter – local coupling strength” parameter plane for $\epsilon = 0.01$ (color online)



и имеют одинаковые параметры и, соответственно, одинаковую частоту автоколебаний. Более интересна область $\sigma_0 < 0$. При $a < 1$ отталкивающие локальные связи ведут к снижению частоты спайков. И, наконец, при $a > 1$ и $\sigma_0 < 0$ в системе возникают колебания, несмотря на то, что в отсутствие связей нейроны находятся в возбужденном режиме и не демонстрируют спайковой активности без внешних воздействий. При этом существует критическое значение силы связи между элементами, при котором исследуемая сеть начинает генерировать спайки. Значение критической силы связи в этом случае почти линейно зависит от параметра возбудимости. Также с увеличением (по модулю) силы связи растет средняя частота спайков для всех значений параметра a .

1.3. Динамика сети при наличии одной удаленной связи без внешнего шумового воздействия

В данном параграфе исследуется кольцо локально связанных осцилляторов ФитцХью–Нагумо при наличии в сети одной удаленной связи (см. рис. 1, в, з). Как и в предыдущем случае, были построены карты распределения средней частоты зажигания на плоскости параметров «параметр возбудимости – сила локальной связи», однако в данном случае так же строились карты для второго элемента. Это объясняется тем, что удаленная связь присутствует только между первым и третьим нейроном, что может привести к возбуждению колебаний только в этих элементах. На рис. 3 представлены карты распределения средней частоты зажигания первого и второго нейронов на плоскости параметров (σ_0, a) при

отталкивающей удаленной связи. Исследования показали, что увеличение силы удаленной связи (по модулю) ведет к возникновению колебаний в системе при меньшей по модулю силе локальной связи, чем в случае отсутствия удаленной связи (область между белой и синей линиями на рис. 3). При этом увеличение силы удаленной связи способствует возбуждению колебаний при малой или даже стремящейся к нулю локальной связи, несмотря на то, что, в таком случае, сначала возбуждаются колебания только в первом и третьем элементах, что отлично видно при сравнении карт для первого и второго элементов в области $\sigma_0 \rightarrow 0$ (см. рис. 3, а, б). И только при достаточной силе отталкивающей локальной связи возбуждается вся сеть с одинаковой частотой спайков. Кроме отталкивающей удаленной связи был рассмотрен случай положительного значения σ_1 . В таком случае колебания не возбуждаются при значениях параметров выше белой линии, и частота спайков почти не изменяется.

1.4. Динамика сети локально связанных осцилляторов ФитцХью–Нагумо в присутствии шума Леви

В данном параграфе моделируется динамика системы с внешним воздействием в виде шума Леви. При этом параметр асимметрии был зафиксирован $\beta^L = 0$ (распределение является симметричным относительно нуля), $\sigma^L = 0.01$, а параметр стабильности α^L изменялся в интервале $[1, 2]$.

На рис. 4 приведены распределения средней частоты зажигания для трех значений параметра стабильности в шуме Леви. Видно, что умень-

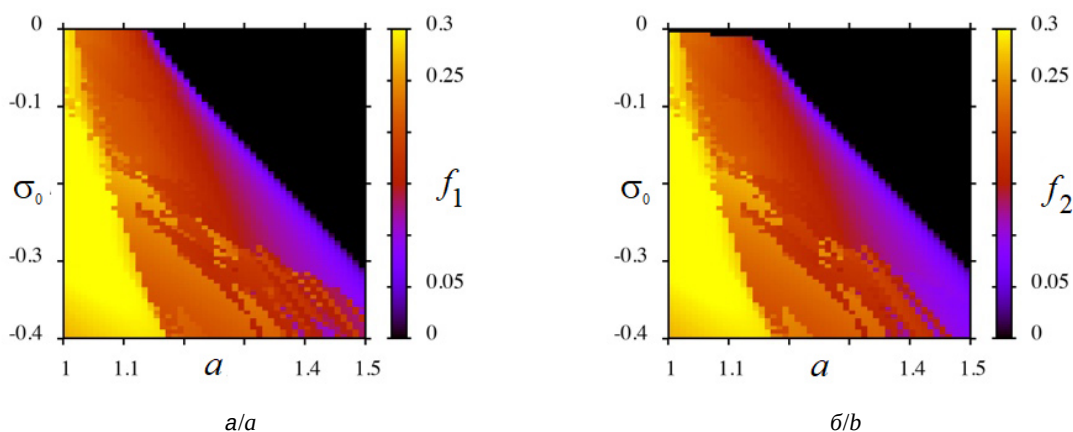


Рис. 3. Средняя частота зажигания первого (а) и второго (б) элементов в кольце связанных осцилляторов ФитцХью–Нагумо в случаях отталкивающей локальной и удаленной связей при $\sigma_1 = -0.15$, $\epsilon = 0.01$ (цвет онлайн)

Fig. 3. Average firing frequency of the first (a) and the second (b) element in the ring of coupled FitzHugh–Nagumo oscillators for repulsive local and remote couplings at $\sigma_1 = -0.15$, $\epsilon = 0.01$

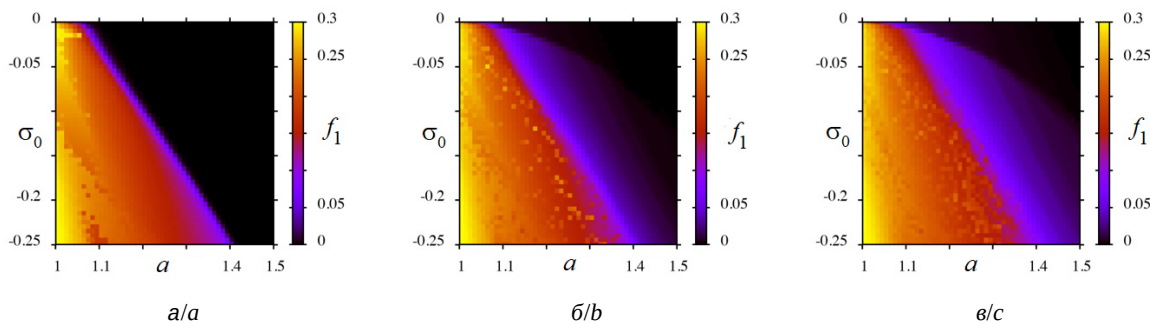


Рис. 4. Средняя частота зажигания первого элемента в кольце локально связанных осцилляторов ФитцХью–Нагумо в зависимости от параметра возбудимости a и силы связи σ_0 при введении в систему аддитивного шума Леви с различными значениями параметра стабильности: $a - \alpha^L = 2$ (случай гауссовского шума), $b - \alpha^L = 1.8$, $c - \alpha^L = 1.6$. Другие параметры: $\varepsilon = 0.01$, $\sigma^L = 0.01$, $\beta^L = 0$ (цвет онлайн)

Fig. 4. Average firing frequency of the first element in the ring of locally coupled FitzHugh–Nagumo oscillators depending on the excitation parameter a and coupling strength σ_0 when additive Lévy noise with different values of the stability parameter is introduced into the system: $a - \alpha^L = 2$ (Gaussian noise), $b - \alpha^L = 1.8$, $c - \alpha^L = 1.6$. Other parameters: $\varepsilon = 0.01$, $\sigma^L = 0.01$, $\beta^L = 0$ (color online)

шение этого параметра ведет к более раннему по параметру σ_0 возбуждению колебаний в кольце локально связанных осцилляторов ФитцХью–Нагумо. Несмотря на то, что область с высокой частотой зажигания почти не изменяется при вариации α^L (см. рис. 4, красно-оранжевая область), шлейф с малой частотой увеличивается с уменьшением параметра стабильности (см. рис. 4, синефиолетовая область).

Для более детального анализа роли шума Леви в возбуждении колебаний в кольце локально связанных осцилляторов ФитцХью–Нагумо были построены зависимости минимальной по модулю силы связи между элементами σ_0^{\min} , при которой элементы в сети начинают демонстрировать колебания, от параметра возбудимости a при различных значениях параметра стабильности источника Леви α^L (рис. 5). При этом σ_0^{\min} соответствует силе связи, при которой суммарная по всем элементам средняя частота зажигания становится больше 0.1. Результаты исследований показывают, что гауссовский шум ($\alpha^L = 2$) ведет к изменению наклона зависимости $\sigma_0^{\min}(a)$ и сдвигу ее вправо (см. рис. 5, линии NF, $\alpha^L = 2.0$). В случае введения шума с любым значением α^L колебания возбуждаются при малой локальной связи, следовательно, только за счет внешнего шумового возмущения, а не наличия связи между элементами и разбросанных начальных условий. Отметим, что зависимости для $\alpha^L < 2.0$ можно разделить на три участка, формально разделив на область слабой связи, средней и сильной (по модулю), например, для $\alpha^L = 1.5$ это $\sigma_0 > -0.02$, $\sigma_0 \in [-0.02, -0.07]$, $\sigma_0 < -0.07$ соответственно. Эти отрезки зависимостей имеют

разный наклон, так как в области слабой связи на зажигание сети в первую очередь влияет шум, а в области сильной – локальная связь. В области же средней связи $\sigma_0 \in [-0.02, -0.07]$ локальная связь и внешнее шумовое воздействие усиливают друг друга, и мы можем наблюдать зажигание сети при меньших по абсолютной величине значениях силы отталкивающей связи.

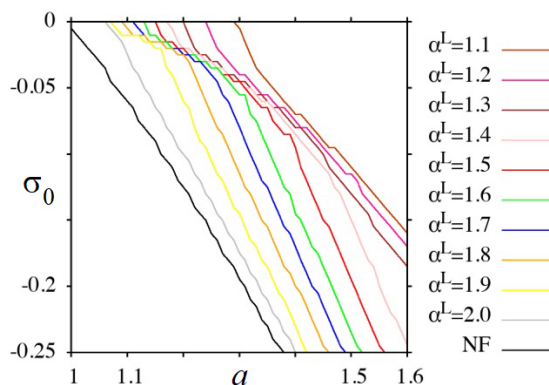


Рис. 5. Зависимость минимальной силы связи σ_0^{\min} , необходимой для возбуждения колебаний в кольце локально связанных осцилляторов ФитцХью–Нагумо, от параметра возбудимости a под воздействием шума Леви при различных значениях параметра стабильности α^L (см. легенду). Черная линия (NF – noise-free) соответствует случаю отсутствия в системе источника шума. Другие параметры: $\varepsilon = 0.01$, $\sigma^L = 0.01$, $\beta^L = 0$ (цвет онлайн)

Fig. 5. Dependence of the minimal coupling strength σ_0^{\min} , which is necessary for exciting oscillations in the ring of locally coupled FitzHugh–Nagumo oscillators, of the excitation parameter a under Lévy noise for various values of the stability parameter α^L (see the legend). The black line corresponds to the case of a noise-free system. Other parameters: $\varepsilon = 0.01$, $\sigma^L = 0.01$, $\beta^L = 0$ (color online)



2. Динамика трехслойной сети осцилляторов ФитцХью–Нагумо

2.1. Исследуемая модель

Перейдем к исследованию динамики трехслойной сети, в которой внешние слои представляют собой кольца локально связанных нейронов ФитцХью–Нагумо, а передающий (средний) слой – одиночный нейрон ФитцХью–Нагумо. Параметры элементов выбираются одинаковыми и могут соответствовать как возбудимому, так и автоколебательному режиму. Также исследуется динамика сети при различных значениях внутрислойной и межслойной сил связи. Показывается возможность как возбуждения, так и подавления колебаний в ансамблях. Математическое описание исследуемой системы представлено в виде системы нелинейных уравнений:

$$\begin{aligned} \varepsilon \dot{u}_{1i} &= u_{1i} - \frac{u_{1i}^3}{3} - v_{1i} + \sum_{j=1}^5 B_{1ij} (u_{1j} - u_{1i}) + \\ &+ k_1 \sum_{j=1}^5 (u_{hub} - u_{1j}) + A \sin \psi, \\ \dot{v}_{1i} &= u_{1i} + a_1, \\ \varepsilon \dot{u}_{2i} &= u_{2i} - \frac{u_{2i}^3}{3} - v_{2i} + \sum_{j=1}^5 B_{2ij} (u_{2j} - u_{2i}) + \\ &+ k_2 \sum_{j=1}^5 (u_{hub} - u_{2j}), \\ \dot{v}_{2i} &= u_{2i} + a_2, \\ \varepsilon \dot{u}_{hub} &= u_{hub} - \frac{u_{hub}^3}{3} - v_{hub} + \frac{k_1}{2} \sum_{j=1}^5 (u_{1j} - u_{hub}) + \\ &+ \frac{k_2}{2} \sum_{j=1}^5 (u_{2j} - u_{hub}), \\ \dot{v}_{hub} &= u_{hub} + a_{hub}, \\ \dot{\psi} &= w_{ex}. \end{aligned} \quad (2)$$

Переменные u_{1i}, v_{1i} задают состояние первого слоя (кольца), переменные u_{2i}, v_{2i} задают состояние второго слоя (кольца), переменные u_{hub}, v_{hub} задают состояние общего элемента (хаба), через который осуществляется взаимодействие внешних слоев сети. Изучается система как в присутствии, так и в отсутствие внешнего воздействия. Внешнее воздействие состоит в том, что на все элементы первого ансамбля оказывается одинаковое гармоническое воздействие. Все элементы первого и второго ансамблей взаимно связаны с хабом. Матрицы связей соответствуют случаю локальной связи (см. рис. 1, а, в), при этом для первого слоя ненулевые элементы в матрице обозначаются как σ_1 , а для второго – σ_2 . В данном

случае мы не вводили в систему удаленные связи, поэтому в качестве характеристики колебаний ансамблей была использована средняя по времени и пространству частота зажигания для каждого слоя.

2.2. Динамика в отсутствие внешнего воздействия

Вначале рассмотрим результаты исследования динамики трехслойной системы в условиях отсутствия внешнего воздействия. Связь всех нейронов с хабом предполагалась взаимной, симметричной и могла быть как притягивающей, так и отталкивающей. Коэффициент связи с хабом для нейронов первого слоя k_1 и второго слоя k_2 полагались одинаковыми: $k_1 = k_2 = k$. Было проведено исследование влияния на динамику сети межслойной связи, внутрислойной связи в первом ансамбле и значения параметра возбудимости передающего элемента.

Первая часть исследования была проведена для случая, когда во втором слое наблюдалась спайковая активность в результате отталкивающего внутрислойного взаимодействия ($a_1 = 1.1$, $\sigma_2 = -0.15$, см. рис. 2). Параметр возбудимости нейронов первого слоя был зафиксирован соответствующим возбудимому режиму: $a_2 = 1.01$. В таком случае в нем начинается колебательная активность при $\sigma_1 \lesssim -0.007$. Было рассмотрено два случая: 1) хаб находится в автоколебательном режиме (рис. 6, I); 2) хаб – в возбудимом режиме (рис. 6, II). Распределения суммарной средней частоты зажигания первого ансамбля (см. рис. 6, а) показывают, что введение межслойной связи может привести к зажиганию первого кольца при меньших значениях силы связи (по модулю) по сравнению со случаем отсутствия межслойной связи ($\sigma_1 \gtrsim -0.007$). При этом для случая хаба в автоколебательном режиме нужна меньшая по модулю сила межслойной связи, чтобы элементы первого кольца начали зажигаться при любых значениях силы внутрислойной связи в нем (см. рис. 6, а, I, $\sigma_{hub} < -0.0015$), чем для случая, когда параметры хаба соответствуют возбудимому режиму (см. рис. 6, а, II, $\sigma_{hub} < -0.0038$). Стоит отметить, что для случая $a_{hub} = 1.05$ средние частоты зажигания во втором кольце и хабе заметно меняются при изменении силы межслойной связи и силы внутрислойной связи в первом кольце (см. рис. 6, б, в, II) в отличие от случая $a_{hub} = 0.5$ (см. рис. 6, б, в, I). Вместе с этим при $\sigma_{hub} > 0.0019$ в хабе не возбуждаются колебания, несмотря на то, что первое и второе кольца



демонстрируют колебательную активность. При этом средняя частота зажигания в первом кольце при выбранных параметрах почти не зависит от силы межслойной связи и определяется преимущественно силой внутрислойной связи (см. рис. 6, а, II), а частота колебаний во втором кольце начинает возрастать при увеличении силы связи с хабом (рис. 6, в, II). На рис. 6, г представлены разности средних частот зажигания во втором и первом слоях, которые могут служить оценкой степени синхронизации. Отметим, что в случае, когда хаб находится в автоколебательном режиме, не удастся получить режим синхронизации внешних слоев сети с хабом, в отличие от случая, когда параметры хаба отвечают возбудимому режиму в отдельном нейроне. Вместе с тем в обоих случаях слои могут синхронизоваться между собой, если их частоты зажигания изначально близки (см. рис. 6, г, I, II).

На рис. 7 представлены карты значений средней частоты зажигания в слоях на плоскости параметров «сила межслойной связи (связи с хабом) – параметр возбудимости хаба» при различных значениях силы внутрислойной связи в первом кольце. При этом значения параметров второго кольца (σ_2 и a_2) выбраны таким образом, что в нем наблюдается спайковая активность в отсутствие межслойной связи. Для силы внутрислойной связи в первом кольце выбрано

два значения: первое соответствует отсутствию спайков в системе (см. рис. 7, I), а второе – наличие (см. рис. 7, II). Видно, что различные значения σ_1 почти не влияют на динамику системы: нужно ненулевое значение силы межслойной связи, чтобы зажечь спайки в первом кольце, а также существует область, в которой первое и второе кольцо синхронизованы по средней частоте зажигания (см. рис. 7, г, I, II). Отметим, что данная область преимущественно располагается в области параметров хаба, соответствующих колебательному режиму, и только часть – при $a_{hub} \in [1, 1.1]$. При $\sigma_1 = -0.1$ (см. рис. 7, II) параметры первого и второго колец близки, поэтому спайки в двух слоях проще синхронизируются, и почти отсутствует область, разделяющая регионы синхронизации на плоскости параметров (σ_{hub}, a_{hub}) , как при $\sigma_1 = -0.02$ (см. рис. 7, I).

2.3. Динамика при внешнем воздействии на один из ансамблей

Перейдем к исследованию влияния внешнего гармонического воздействия при изменении параметров k_1, k_2 , задающих связь с хабом нейронов первого и второго слоев соответственно.

Сначала было исследовано влияние частоты воздействия на среднюю частоту зажигания в исследуемой трехслойной системе (рис. 8). Для этого коэффициенты внутрислойной связи были

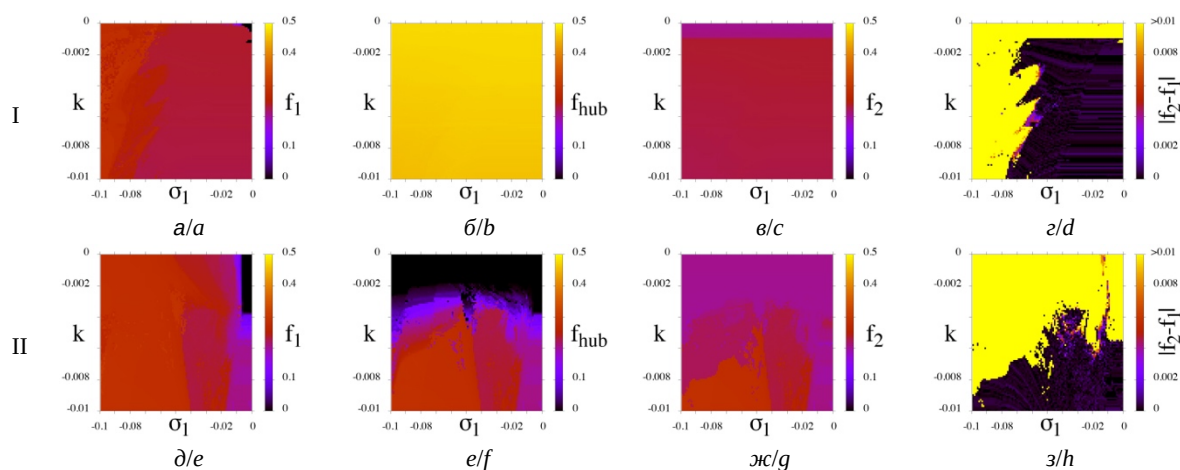


Рис. 6. Диаграммы средней частоты зажигания первого нейрона первого кольца (а), хаба (б), первого нейрона второго кольца (в), разности между средней частотой зажигания в первом кольце и во втором (г) при изменении силы внутрислойной связи в первом слое и межслойной связи с хабом для случая хаба в колебательном ($a_{hub} = 0.5$, I) и возбудимом ($a_{hub} = 1.05$, II) режимах при отсутствии связей. Другие параметры: $\epsilon = 0.01, a_1 = 1.01, a_2 = 1.1, \sigma_2 = -0.15$ (цвет онлайн)

Fig. 6. Diagrams of the average firing frequency of the first neuron of the first ring (a), average firing frequency of the hub (b), average firing frequency of the first neuron of the second ring (c), and difference between average firing frequencies of the first elements of the first and second layers (d) with alterations in the intracoupling strength values within the first layer and in the intercoupling strength of the connection with the hub for the cases of the hub being in an oscillatory mode ($a_{hub} = 0.5$, I) and in an excitable mode ($a_{hub} = 1.05$, II) without couplings. Other parameters: $\epsilon = 0.01, a_1 = 1.01, a_2 = 1.1, \sigma_2 = -0.15$ (color online)

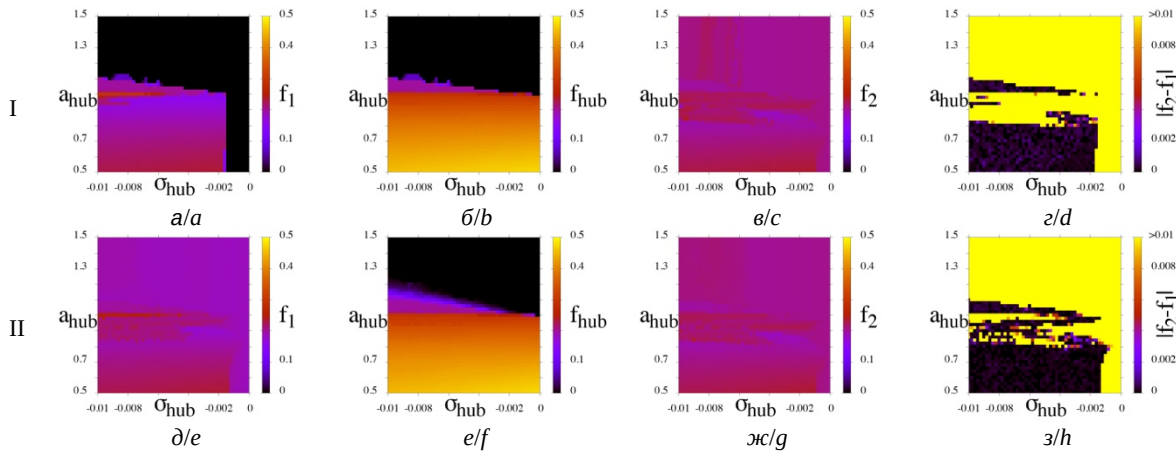


Рис. 7. Диаграммы средней частоты зажигания первого элемента первого кольца (а), хаба (б), первого элемента второго кольца (в), разности между средней частотой зажигания в первом кольце и во втором (г) при изменении силы межслойной связи с хабом и параметра возбудимости хаба для различных значений силы внутрислойной связи в первом кольце: (I) $\sigma_1 = -0.02$ (в отсутствие межслойной связи зажигания в первом слое отсутствуют), (II) $\sigma_1 = -0.10$ (в отсутствие межслойной связи нейроны первого слоя генерируют спайки). Другие параметры: $\epsilon = 0.01, a_1 = a_2 = 1.1, \sigma_2 = -0.15$ (цвет онлайн)

Fig. 7. Diagrams of the average firing frequency of the first element of the first ring (a), average firing frequency of the hub (b), average firing frequency of the first element of the second ring (c), and difference between average firing frequencies of the first elements of the first and second layers (d) with alterations in the intercoupling strength of the connection with the hub and in the hub's excitation parameter for various values of the intercoupling strength in the first layer: (I) $\sigma_1 = -0.02$ (when there is no intercoupling, there are no oscillations in the first layer), (II) $\sigma_1 = -0.10$ (when there is no intercoupling, the elements of the first layer oscillate). Other parameters: $\epsilon = 0.01, a_1 = a_2 = 1.1, \sigma_2 = -0.15$ (color online)

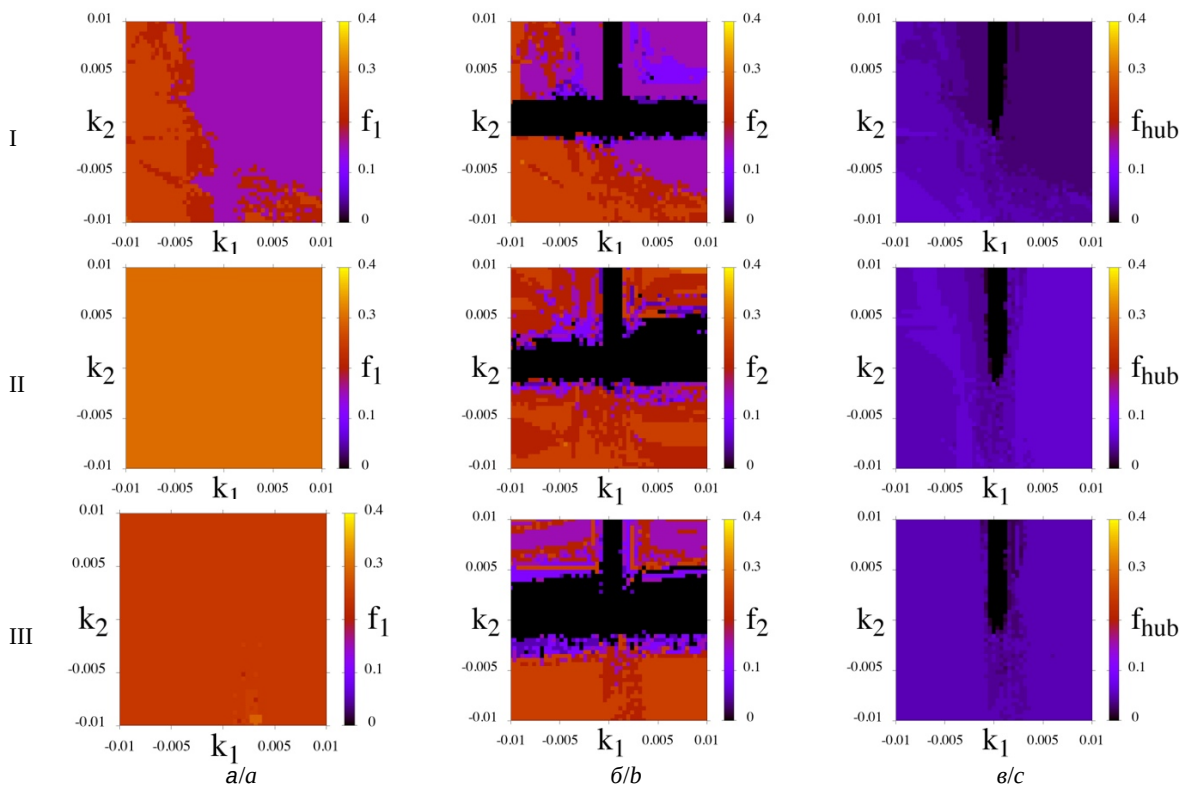


Рис. 8. Диаграммы средней частоты зажиганий первого слоя (а), хаба (б) и второго слоя (в) при $\sigma_1 = \sigma_2 = 0.05$ на плоскости параметров связи с хабом (k_1, k_2) при воздействии на частотах $w_{ex} = 1$ (I), $w_{ex} = 2$ (II), $w_{ex} = 3$ (III). Другие параметры системы: $a_1 = a_2 = a_{hub} = 1.001, \epsilon = 0.02, A = 0.1$ (цвет онлайн)

Fig. 8. Diagrams of the average firing frequency of the first layer (a), the hub (b), and the second layer (c) with $\sigma_1 = \sigma_2 = 0.05$ on the (k_1, k_2) parameter plane for various values of the impact frequency $w_{ex} = 1$ (I), $w_{ex} = 2$ (II), $w_{ex} = 3$ (III). Other parameters: $a_1 = a_2 = a_{hub} = 1.001, \epsilon = 0.02, A = 0.1$ (color online)



зафиксированы $\sigma_1 = \sigma_2 = 0.05$, как и параметры $a_1 = a_2 = a_{hub} = 1.001$, задающие удаленность от порога генерации (для первого слоя, второго слоя и хаба соответственно). Параметры связи с хабом меняются в диапазоне $k_1, k_2 \in [-0.01, 0.01]$, т. е. рассматривается как отталкивающая, так и притягивающая связи.

При воздействии на частоте $w_{ex} = 1$ (рис. 8, I) средняя частота зажиганий в первом слое и, соответственно, во втором в области притягивающей связи с хабом не достигает максимума, так как период воздействия больше минимального времени восстановления (минимального периода времени между спайками). В области отталкивающей связи частота зажиганий выше за счет перехода в автоколебательный режим. На диаграмме для второго слоя имеются черные полосы, соответствующие маленьким значениям коэффициентов связи. При малых по модулю значениях k_2 достаточное воздействие не передается от хаба к узлам второго слоя (горизонтальная черная полоса). При малых по модулю значениях k_1 не зажигается хаб и, соответственно, второй слой (вертикальная черная полоса), но это касается только положительных или малых по модулю отрицательных значений k_2 , при которых хаб и нейроны второго слоя находятся в возбужденном режиме. При воздействии на частоте $w_{ex} = 2$ (рис. 8, II) картина остается прежней, но частота зажиганий увеличивается за счет более высокой частоты воздействующего сигнала. По-видимому, она становится максимально возможной и соответствует частоте в автоколебательном режиме. Поэтому на диаграмме для первого ансамбля области притягивающей и отталкивающей связи имеют один цвет. При воздействии на частоте $w_{ex} = 3$ (рис. 8, III) количество спайков становится несколько меньше, чем при $w_{ex} = 2$, поскольку период воздействия оказывается меньше времени восстановления и предыдущие спайки «мешают» появлению новых.

Далее было проведено исследование влияния внутрислойной связи на частоту зажиганий нейронов в слоях. В данном случае частота воздействия была зафиксирована $w_{ex} = 1$, а исследования проводились для различных значений параметров $\sigma_1 = \sigma_2$. Построенные диаграммы показали, что влияние связи на области с различной частотой зажиганий очень незначительное и характеризуется только малым сужением областей отсутствия спайковой активности. Очевидно, что при связи всех нейронов с хабом эти внутрислойные связи почти не играют никакой роли. Поэтому

добавление дальних связей в ансамбли практически ничего не изменяет в поведении исследуемой модели.

В описанных выше исследованиях параметр возбудимости хаба полагался таким же, как соответствующие параметры нейронов в первом и втором слоях ($a_1 = a_2 = a_{hub} = 1.001$) и соответствовал возбужденному режиму, очень близкому к порогу генерации. Далее приведены диаграммы частот спайков, построенные при измененном значении a_{hub} в сторону удаления от порога генерации: $a_{hub} = 1.1$. Другие параметры соответствуют рис. 8, I. На рис. 9, I приведены диаграммы частот зажигания для того же диапазона значений k_1 и k_2 , что и ранее ($k_1, k_2 \in [-0.01, 0.01]$). На рис. 9, II показан больший интервал значений k_1 и k_2 , но только для притягивающей связи, так как отталкивающая связь всегда приводит к спайкам, связанным с генерацией. Из диаграмм, представленных на рис. 9, видно, что хаб в менее возбужденном режиме частично гасит спайки в области отталкивающих связей с хабом, т. е. в области автогенерации. Кроме того, несколько возрастает порог значений k_1 , соответствующий появлению спайков в хабе и втором слое в области притягивающей связи со вторым слоем (черная вертикальная область расширяется). Как видно из диаграмм на рис. 9, II, этот порог незначительно зависит от k_2 , так что, зафиксировав некоторое значение k_1 и меняя k_2 , можно перейти из режима покоя для хаба и второго слоя в режим спайков (границы черной вертикальной полосы имеют небольшой наклон).

Заключение

Проведенные исследования позволили получить следующие результаты.

- Показано, что в простом автономном ансамбле возбудимых нейронов, находящихся в состоянии покоя, введение отталкивающих взаимодействий приводит к возникновению спайковой активности и установлены границы существования режима индуцированной спайковой активности при вариации коэффициента связи и параметра возбуждения.

- Показано, что добавление дальних связей в ансамбль с локальным взаимодействием смещает границы области спайковой активности, расширяя или уменьшая эту область в зависимости от характера дальнего взаимодействия, т. е. от того, является ли это взаимодействие отталкивающим или притягивающим. Таким образом,

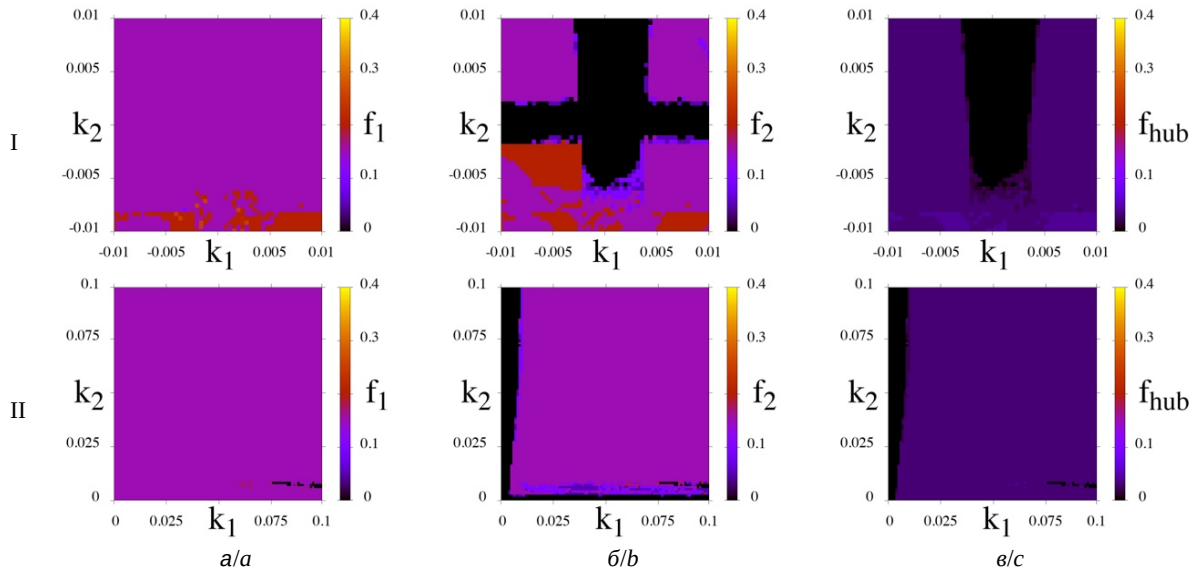


Рис. 9. Диаграммы средней частоты зажиганий первого слоя (а), хаба (б) и второго слоя (в) с внутренними коэффициентами связи $\sigma_1 = \sigma_2 = 0.05$ на плоскости параметров связи с хабом (k_1, k_2) при параметре хаба $a_{hub} = 1.1$ (дальше от порога генерации): в диапазоне $k_1, k_2 \in [-0.01, 0.01]$ (I) и в области притягивающей связи в диапазоне $k_1, k_2 \in [0.0, 0.1]$ (II). Другие параметры системы: $a_1 = a_2 = 1.001$, $\varepsilon = 0.02$, $A = 0.1$, $w_{ex} = 1$ (цвет онлайн)

Fig. 9. Diagrams of the average firing frequency of the first layer (a), the hub (b), and the second layer (c) with the intracoupling strength values $\sigma_1 = \sigma_2 = 0.05$ on the (k_1, k_2) parameter plane with the hub parameter $a_{hub} = 1.1$ (further from the generation threshold): within the range $k_1, k_2 \in [-0.01, 0.01]$ (I) and in the attracting coupling area in the range $k_1, k_2 \in [0.0, 0.1]$ (II). Other parameters: $a_1 = a_2 = 1.001$, $\varepsilon = 0.02$, $A = 0.1$, $w_{ex} = 1$ (color online)

введение таких связей позволяет управлять режимом генерации спайков.

- Установлено, как изменяется средняя частота генерации спайков возбудимых нейронов при аддитивном воздействии шума Леви с различными параметрами на кольцо локально связанных нейронов ФитцХью–Нагумо: наименьшая частота генерации спайков наблюдается при гауссовом распределении источника шума (параметр стабильности $\alpha^L = 2$), а с уменьшением параметра $\alpha^L \in [1, 2)$ частота генерации спайков увеличивается.

- Установлен эффект удаленной синхронизации (через общий хаб) частот генерации спайков, возникающих в двух ансамблях (слоях сети) в результате влияния отталкивающей внутрислойной связи. Получены области синхронизации на плоскости управляющих параметров.

- Рассмотрено влияние периодического внешнего воздействия с разными частотами на спайковую активность, подаваемого на один из двух слоев нейронов, взаимодействующих через хаб. Показано, что, несмотря на наличие спайковой активности в слое, находящемся под внешним воздействием, сильная притягивающая связь между хабом и вторым слоем может пре-

пятствовать возбуждению спайков как в хабе, так и во втором слое.

Проведенные исследования динамики простой сети возбудимых осцилляторов с различной топологией и характером связей являются необходимым этапом исследований, направленных на решение более сложных задач управления процессами в нейроморфных осцилляторных сетях обработки и передачи информации.

Список литературы

1. Babiloni C., Lizio R., Marzano N., Capotosto P., Soricelli A., Triggiani A. I., Cordone S., Gesualdo L., Del Percio C. Brain neural synchronization and functional coupling in Alzheimer's disease as revealed by resting state EEG rhythms // International Journal of Psychophysiology. 2016. Vol. 103. P. 88–102. <https://doi.org/10.1016/j.ijpsycho.2015.02.008>
2. Reinhart R. M. G., Nguyen J. A. Working memory revived in older adults by synchronizing rhythmic brain circuits // Nature Neuroscience. 2019. Vol. 22, iss. 5. P. 820–827. <https://doi.org/10.1038/s41593-019-0371-x>
3. Herbet G., Duffau H. Revisiting the functional anatomy of the human brain: Toward a meta-networking theory of cerebral functions // Physiological Reviews. 2020. Vol. 100, iss. 3. P. 1181–1228. <https://doi.org/10.1152/physrev.00033.2019>
4. Hramov A. E., Frolov N. S., Maksimenko V. A., Kurkin S. A., Kazantsev V. B., Pisarchik A. N. Functional



- networks of the brain: From connectivity restoration to dynamic integration // *Physics-Usppekhi*. 2021. Vol. 64, № 6. P. 584–616. <https://doi.org/10.3367/UFNe.2020.06.038807>
5. Jones C. K. R. T. Stability of the travelling wave solution of the FitzHugh–Nagumo system // *Transactions of the American Mathematical Society*. 1984. Vol. 286, № 2. P. 431–469. <https://doi.org/10.1090/S0002-9947-1984-0760971-6>
 6. Pertsov A. M., Ermakova E. A., Panfilov A. V. Rotating spiral waves in a modified Fitz-Hugh-Nagumo model // *Physica D : Nonlinear Phenomena*. 1984. Vol. 14, № 1. P. 117–124. [https://doi.org/10.1016/0167-2789\(84\)90008-3](https://doi.org/10.1016/0167-2789(84)90008-3)
 7. Nekorkin V. I., Shapin D. S., Dmitrichev A. S., Kazantsev V. B., Binczak S., Bilbault J. M. Heteroclinic contours and self-replicated solitary waves in a reaction-diffusion lattice with complex threshold excitation // *Physica D: Nonlinear Phenomena*. 2008. Vol. 237, № 19. P. 2463–2475. <https://doi.org/10.1016/j.physd.2008.03.035>
 8. Shepelev I. A., Slepnev A. V., Vadivasova T. E. Different synchronization characteristics of distinct types of traveling waves in a model of active medium with periodic boundary conditions // *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*. 2016. Vol. 38. P. 206–217. <https://doi.org/10.1016/j.cnsns.2016.02.020>
 9. Omelchenko I., Provata A., Hizanidis J., Schöll E., Hövel P. Robustness of chimera states for coupled FitzHugh–Nagumo oscillators // *Phys. Rev. E*. 2015. Vol. 91, iss. 2. P. 022917. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.91.022917>
 10. Semenova N., Zakharova A., Anishchenko V., Schöll E. Coherence-resonance chimeras in a network of excitable elements // *Phys. Rev. Lett.* 2016. Vol. 117, iss. 1. P. 014102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.014102>
 11. Xu F., Zhang J., Jin M., Huang S., Fang T. Chimera states and synchronization behavior in multilayer memristive neural networks // *Nonlinear Dynamics*. 2018. Vol. 94, iss. 2. P. 775–783. <https://doi.org/10.1007/s11071-018-4393-9>
 12. Majhi S., Bera B. K., Ghosh D., Perc M. Chimera states in neuronal networks: A review // *Physics of Life Reviews*. 2019. Vol. 28. P. 100–121. <https://doi.org/10.1016/j.plrev.2018.09.003>
 13. Batista C. A. S., Batista A. M., de Pontes J. A. C., Viana R. L., Lopes S. R. Chaotic phase synchronization in scale-free networks of bursting neurons // *Phys. Rev. E*. 2007. Vol. 76, iss. 1. P. 016218. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.76.016218>
 14. Wang Q., Chen G., Perc M. Synchronous bursts on scale-free neuronal networks with attractive and repulsive coupling // *PLoS ONE*. 2011. Vol. 6, № 1. P. e15851. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0015851>
 15. Li C., Chen G. Stability of a neural network model with small-world connections // *Phys. Rev. E*. 2003. Vol. 68, iss. 5. P. 052901. [10.1103/PhysRevE.68.052901](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.68.052901)
 16. Qu J., Wang R., Yan C., Du Y. Spatiotemporal behavior of small-world neuronal networks using a map-based model // *Neural Processing Letters*. 2017. Vol. 45. P. 689–701. <https://doi.org/10.1007/s11063-016-9547-5>
 17. Kazanovich Y. B., Borisjuk R. M. Dynamics of neural networks with a central element // *Neural Networks*. 1999. Vol. 12, iss. 3. P. 441–454. [https://doi.org/10.1016/S0893-6080\(98\)00136-1](https://doi.org/10.1016/S0893-6080(98)00136-1)
 18. Achard S., Salvador R., Whitcher B., Suckling J., Bullmore E. A resilient, low-frequency, small-world human brain functional network with highly connected association cortical hubs // *Journal of Neuroscience*. 2006. Vol. 26, iss. 1. P. 63–72. <https://doi.org/10.1523/JNEUROSCI.3874-05.2006>
 19. Чук Д., Борисюк Р. М., Казанович Я. Б. Режимы синхронизации в сети нейронов Ходжкина–Хаксли с центральным элементом // *Математическая биология и биоинформатика*. 2008. Т. 3, вып. 1. С. 16–35. <https://doi.org/10.17537/2008.3.16>
 20. Patel A., Kosko B. Stochastic resonance in continuous and spiking neuron models with Lévy noise // *IEEE Transactions on Neural Networks*. 2008. Vol. 19, iss. 12. P. 1993–2008. <https://doi.org/10.1109/TNN.2008.2005610>
 21. Wang Z. Q., Xu Y., Yang H. Lévy noise induced stochastic resonance in an FHN model // *Science China Technological Sciences*. 2016. Vol. 59. P. 371–375. <https://doi.org/10.1007/s11431-015-6001-2>
 22. Wu J., Xu Y., Ma J. Lévy noise improves the electrical activity in a neuron under electromagnetic radiation // *PLoS ONE*. 2017. Vol. 12, № 3. P. e0174330. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0174330>
 23. Guo Y., Wang L., Wei F., Tan J. Dynamical behavior of simplified FitzHugh–Nagumo neural system driven by Lévy noise and Gaussian white noise // *Chaos, Solitons & Fractals*. 2019. Vol. 127. P. 118–126. <https://doi.org/10.1016/j.chaos.2019.06.031>
 24. Fitzhugh R. Thresholds and plateaus in the Hodgkin–Huxley nerve equations // *The Journal of General Physiology*. 1960. Vol. 43, iss. 5. P. 867–896. <https://doi.org/10.1085/jgp.43.5.867>
 25. Nagumo J., Arimoto S., Yoshizawa S. An active pulse transmission line simulating nerve axon // *Proceedings of the IRE*. 1962. Vol. 50, iss. 10. P. 2061–2070. <https://doi.org/10.1109/JRPROC.1962.288235>
 26. Janicki A., Weron A. Simulation and chaotic behavior of α -Stable stochastic processes. New York : Marcel Dekker, 1994. 376 p. <https://doi.org/10.1201/9781003208877>

References

1. Babiloni C., Lizio R., Marzano N., Capotosto P., Soricelli A., Triggiani A. I., Cordone S., Gesualdo L., Del Percio C. Brain neural synchronization and functional coupling in Alzheimer’s disease as revealed by resting state EEG rhythms. *International Journal of Psychophysiology*, 2016, vol. 103, pp. 88–102. <https://doi.org/10.1016/j.ijpsycho.2015.02.008>
2. Reinhart R. M. G., Nguyen J. A. Working memory revived in older adults by synchronizing rhythmic brain circuits. *Nature Neuroscience*, 2019, vol. 22, iss. 5, pp. 820–827. <https://doi.org/10.1038/s41593-019-0371-x>



3. Herbet G., Duffau H. Revisiting the functional anatomy of the human brain: Toward a meta-networking theory of cerebral functions. *Physiological Reviews*, 2020, vol. 100, iss. 3, pp. 1181–1228. <https://doi.org/10.1152/physrev.00033.2019>
4. Hramov A. E., Frolov N. S., Maksimenko V. A., Kurkin S. A., Kazantsev V. B., Pisarchik A. N. Functional networks of the brain: from connectivity restoration to dynamic integration. *Physics-Uspokhi*, 2021, vol. 64, no. 6, pp. 584–616. <https://doi.org/10.3367/UFNe.2020.06.038807>
5. Jones C. K. R. T. Stability of the travelling wave solution of the FitzHugh–Nagumo system. *Transactions of the American Mathematical Society*, 1984, vol. 286, no. 2, pp. 431–469. <https://doi.org/10.1090/S0002-9947-1984-0760971-6>
6. Pertsov A. M., Ermakova E. A., Panfilov A. V. Rotating spiral waves in a modified Fitz-Hugh-Nagumo model. *Physica D : Nonlinear Phenomena*, 1984, vol. 14, no. 1, pp. 117–124. [https://doi.org/10.1016/0167-2789\(84\)90008-3](https://doi.org/10.1016/0167-2789(84)90008-3)
7. Nekorkin V. I., Shapin D. S., Dmitrichev A. S., Kazantsev V. B., Binczak S., Bilbault J. M. Heteroclinic contours and self-replicated solitary waves in a reaction-diffusion lattice with complex threshold excitation. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 2008, vol. 237, no. 19, pp. 2463–2475. <https://doi.org/10.1016/j.physd.2008.03.035>
8. Shepelev I. A., Slepnev A. V., Vadivasova T. E. Different synchronization characteristics of distinct types of traveling waves in a model of active medium with periodic boundary conditions. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, 2016, vol. 38, pp. 206–217. <https://doi.org/10.1016/j.cnsns.2016.02.020>
9. Omelchenko I., Provata A., Hizanidis J., Schöll E., Hövel P. Robustness of chimera states for coupled FitzHugh–Nagumo oscillators. *Phys. Rev. E*, 2015, vol. 91, iss. 2, pp. 022917. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.91.022917>
10. Semenova N., Zakharova A., Anishchenko V., Schöll E. Coherence-resonance chimeras in a network of excitable elements. *Phys. Rev. Lett.*, 2016, vol. 117, iss. 1, pp. 014102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.014102>
11. Xu F., Zhang J., Jin M., Huang S., Fang T. Chimera states and synchronization behavior in multilayer memristive neural networks. *Nonlinear Dynamics*, 2018, vol. 94, iss. 2, pp. 775–783. <https://doi.org/10.1007/s11071-018-4393-9>
12. Majhi S., Bera B. K., Ghosh D., Perc M. Chimera states in neuronal networks: A review. *Physics of Life Reviews*, 2019, vol. 28, pp. 100–121. <https://doi.org/10.1016/j.plrev.2018.09.003>
13. Batista C. A. S., Batista A. M., de Pontes J. A. C., Viana R. L., Lopes S. R. Chaotic phase synchronization in scale-free networks of bursting neurons. *Phys. Rev. E*, 2007, vol. 76, iss. 1, pp. 016218. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.76.016218>
14. Wang Q., Chen G., Perc M. Synchronous bursts on scale-free neuronal networks with attractive and repulsive coupling. *PLoS ONE*, 2011, vol. 6, no. 1, pp. e15851. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0015851>
15. Li C., Chen G. Stability of a neural network model with small-world connections. *Phys. Rev. E*, 2003, vol. 68, iss. 5, pp. 052901. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.68.052901>
16. Qu J., Wang R., Yan C., Du Y. Spatiotemporal behavior of small-world neuronal networks using a map-based model. *Neural Processing Letters*, 2017, vol. 45, pp. 689–701. <https://doi.org/10.1007/s11063-016-9547-5>
17. Kazanovich Y. B., Borisyuk R. M. Dynamics of neural networks with a central element. *Neural Networks*, 1999, vol. 12, iss. 3, pp. 441–454. [https://doi.org/10.1016/S0893-6080\(98\)00136-1](https://doi.org/10.1016/S0893-6080(98)00136-1)
18. Achard S., Salvador R., Whitcher B., Suckling J., Bullmore E. A resilient, low-frequency, small-world human brain functional network with highly connected association cortical hubs. *Journal of Neuroscience*, 2006, vol. 26, iss. 1, pp. 63–72. <https://doi.org/10.1523/JNEUROSCI.3874-05.2006>
19. Chik D., Borisiuk R. M., Kazanovich I. A. B. Synchronization in a Neural Network of Hodgkin–Huxley Neurons with a Central Element. *Math. Biol. Bioinf.*, 2008, vol. 3, iss. 1, pp. 16–35 (in Russian). <https://doi.org/10.17537/2008.3.16>
20. Patel A., Kosko B. Stochastic resonance in continuous and spiking neuron models with Lévy noise. *IEEE Transactions on Neural Networks*, 2008, vol. 19, iss. 12, pp. 1993–2008. <https://doi.org/10.1109/TNN.2008.2005610>
21. Wang Z. Q., Xu Y., Yang H. Lévy noise induced stochastic resonance in an FHN model. *Science China Technological Sciences*, 2016, vol. 59, pp. 371–375. <https://doi.org/10.1007/s11431-015-6001-2>
22. Wu J., Xu Y., Ma J. Lévy noise improves the electrical activity in a neuron under electromagnetic radiation. *PLoS ONE*, 2017, vol. 12, no. 3, pp. e0174330. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0174330>
23. Guo Y., Wang L., Wei F., Tan J. Dynamical behavior of simplified FitzHugh–Nagumo neural system driven by Lévy noise and Gaussian white noise. *Chaos, Solitons & Fractals*, 2019, vol. 127, pp. 118–126. <https://doi.org/10.1016/j.chaos.2019.06.031>
24. Fitzhugh R. Thresholds and plateaus in the Hodgkin–Huxley nerve equations. *The Journal of General Physiology*, 1960, vol. 43, iss. 5, pp. 867–896. <https://doi.org/10.1085/jgp.43.5.867>
25. Nagumo J., Arimoto S., Yoshizawa S. An active pulse transmission line simulating nerve axon. *Proceedings of the IRE*, 1962, vol. 50, iss. 10, pp. 2061–2070. <https://doi.org/10.1109/JRPROC.1962.288235>
26. Janicki A., Weron A. *Simulation and chaotic behavior of α -Stable stochastic processes*. New York, Marcel Dekker, 1994. 376 p. <https://doi.org/10.1201/9781003208877>

Поступила в редакцию 05.09.2023; одобрена после рецензирования 02.10.2023; принята к публикации 12.10.2023
The article was submitted 05.09.2023; approved after reviewing 02.10.2023; accepted for publication 12.10.2023



БИОФИЗИКА И МЕДИЦИНСКАЯ ФИЗИКА

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 4. С. 307–315
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2023, vol. 23, iss. 4, pp. 307–315
<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-307-315>, EDN: TZUMAT

Научная статья
УДК 538.9

Влияние функционализации на электрофизические свойства лазерно- структурированных гибридных углерод- ных наноматериалов

А. В. Куксин¹, А. Ю. Герасименко^{1,2}, Ю. П. Шаман^{3,4}, А. А. Шаманаев³, А. В. Сыса³,
О. Е. Глухова^{2,5}✉

¹Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», Россия, 124498, г. Москва, Зеленоград, площадь Шокина, д. 1

²Первый Московский государственный медицинский университет имени И. М. Сеченова, Россия, 119991, г. Москва, ул. Большая Пироговская, д. 2, стр. 4

³«Научно-производственный комплекс «Технологический центр», Россия, 124498, г. Москва, Зеленоград, пл. Шокина, д. 1, стр. 7

⁴Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук, Россия, 119334, г. Москва, Ленинский проспект, д. 32А

⁵Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Куксин Артем Викторович, аспирант Института биомедицинских систем, nix007@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8406-9977>

Герасименко Александр Юрьевич, кандидат физико-математических наук, ¹старший научный сотрудник Института биомедицинских систем; ²заведующий лабораторией биомедицинских нанотехнологий, gerasimenko@bms.zone, <https://orcid.org/0000-0001-6514-2411>

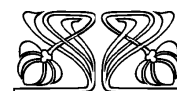
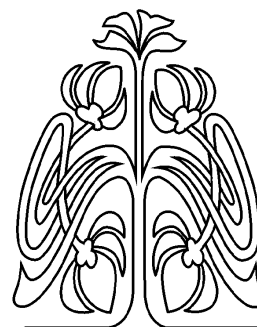
Шаман Юрий Петрович, ³старший научный сотрудник; ⁴старший научный сотрудник, yu.shaman@tcen.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7577-4746>

Шаманаев Артемий Андреевич, младший научный сотрудник, artemiy.shamanaev@tcen.ru, <https://orcid.org/0009-0005-8602-1180>

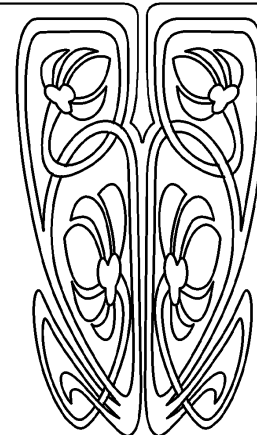
Сыса Артём Владимирович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, sysa.artem@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5010-7071>

Глухова Ольга Евгеньевна, доктор физико-математических наук, ²ведущий научный сотрудник лаборатории биомедицинских нанотехнологий; ⁵заведующий кафедрой радиотехники и электродинамики, glukhova@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5670-2058>

Аннотация. Актуальной задачей автоэмиссионной электроники является снижение рабочего напряжения для получения эмиссионного тока заданной плотности. Для решения этой проблемы необходим эмиттер с малой работой выхода. Перспективными кандидатами на роль полевых эмиттеров являются углеродные наноматериалы, однако для снижения работы выхода электронов из этих наноматериалов необходимо проводить функционализацию их поверхности другими наноструктурами, обладающими низкой работой выхода. В данной работе экспериментально исследовано влияние функционализации наночастицами гексаборида лантана (LaB_6) на электрофизические свойства наноматериалов на основе массива углеродных нанотрубок (УНТ). С помощью разработанной технологии лазерного воздействия был создан гибридный наноматериал на основе вертикального массива УНТ, функционализированных наночастицами LaB_6 . Импульсное лазерное воздействие на массив УНТ с плотностью энергии 0.15 Дж/см^2 позволило укоротить, выровнять и структурировать верхние концы нанотрубок перпендикулярно подложке. Экспериментально установлен эффект



**НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ**





образования гибридной наноструктуры путем связывания наночастиц LaB₆ с поверхностью УНТ. Регистрация эмиссионных вольт-амперных характеристик гибридных наноматериалов показала снижение полной работы выхода гибридного наноматериала на 78% после функционализации наночастицами LaB₆. На основании полученных результатов прогнозируется, что гибридные наноструктуры УНТ+LaB₆ имеют большой потенциал для применения в качестве наноматериалов для автоэмиссионной электроники.

Ключевые слова: полевая эмиссионная электроника, углеродные нанотрубки, графен, наночастицы LaB₆, лазерное воздействие

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-19-00226).

Для цитирования: Куksин А. В., Герасименко А. Ю., Шаман Ю. П., Шаманаев А. А., Сьса А. В., Глухова О. Е. Влияние функционализации на электрофизические свойства лазерно-структурированных гибридных углеродных наноматериалов // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 4. С. 307–315. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-307-315>, EDN: TZUMAT

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Effect of functionalization on the electrical properties of laser-structured hybrid carbon nanomaterials

A. V. Kuskina¹, A. Yu. Gerasimenko^{1,2}, Y. P. Shaman^{3,4}, A. A. Shamaev³, A. V. Sysa³, O. E. Glukhova^{2,5}✉

¹National Research University "Moscow Institute of Electronic Technology", 1 Shokin Square, Zelenograd, Moscow 124498, Russia

²I. M. Sechenov First Moscow State Medical University, 2–4 Bolshaya Pirogovskaya St., Moscow 119991, Russia

³Scientific-Manufacturing Complex "Technological Centre", 1 Shokin Square, Moscow 124498, Russia

⁴Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences, 32A Leninsky Prospekt, Moscow 119991, Russia

⁵Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Artem V. Kuskina, nix007@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8406-9977>

Alexander Yu. Gerasimenko, gerasimenko@bms.zone, <https://orcid.org/0000-0001-6514-2411>

Yury P. Shaman, yu.shaman@tcen.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7577-4746>

Artemiy A. Shamaev, artemiy.shamaev@tcen.ru, <https://orcid.org/0009-0005-8602-1180>

Artem V. Sysa, sysa.artem@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5010-7071>

Olga E. Glukhova, glukhovaoe@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5670-2058>

Abstract. Background and Objectives: An urgent task of field emission electronics is to reduce the operating voltage in order to obtain an emission current of a given density. To solve this problem, an emitter with a low work function is needed. Carbon nanomaterials are promising candidates for the role of field emitters; however, to reduce the work function of electrons from these nanomaterials, it is necessary to functionalize their surface with other nanostructures with a low work function. In this work, we experimentally studied the effect of functionalization of lanthanum hexaboride (LaB₆) with nanoparticles on the electrical properties of nanomaterials based on an array of carbon nanotubes (CNTs).

Materials and Methods: Using the developed technology of laser exposure, a hybrid nanomaterial was created based on a vertical array of CNTs functionalized with LaB₆ nanoparticles. Pulsed laser action on an array of CNTs with an energy density of 0.15 J/cm² made it possible to shorten, align, and structure the upper ends of the nanotubes perpendicular to the substrate. **Results:** The effect of the formation of a hybrid nanostructure by binding LaB₆ nanoparticles to the CNT surface has been experimentally established. Registration of the emission current-voltage characteristics of hybrid nanomaterials has shown a decrease in the total work function of the hybrid nanomaterial by 78% after functionalization with LaB₆ nanoparticles. **Conclusion:** Based on the results obtained, it is predicted that CNT+LaB₆ hybrid nanostructures have a great potential for application as nanomaterials for field emission electronics.

Keywords: field emission electronics, carbon nanotubes, graphene, LaB₆ nanoparticles, laser action

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 21-19-00226).

For citation: Kuskina A. V., Gerasimenko A. Yu., Shaman Y. P., Shamaev A. A., Sysa A. V., Glukhova O. E. Effect of functionalization on the electrical properties of laser-structured hybrid carbon nanomaterials. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2023, vol. 23, iss. 4, pp. 307–315 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-307-315>, EDN: TZUMAT

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC0-BY 4.0)

Введение

В настоящее время электронно-эмиссионные устройства широко используются в различных приложениях, включая плоскоструктурные дисплеи, мощные вакуумные источники электронов терагерцового излучения, сканирующую туннельную микроскопию, электронно-лучевую нанолитографию, лазеры на свободных электронах и рентгеновские трубки [1–6]. Как известно, процесс полевой эмиссии электронов в вакууме реализуется при больших полях, необходимых

для снижения потенциального барьера для электронов [7]. В связи с этим актуальной задачей автоэмиссионной электроники является снижение рабочего напряжения для получения эмиссионного тока заданной плотности. Для решения этой проблемы необходим эмиттер с малой работой выхода. Перспективными кандидатами на роль полевых эмиттеров являются углеродные наноматериалы, такие как углеродные нанотрубки и графен [8–18]. Однако углеродные наноматериалы характеризуются достаточной большой



работой выхода электронов ~ 4.6 – 4.7 эВ, что заставляет искать пути их эффективной функционализации другими наноструктурами, обладающими низкой работой выхода. Примером таких наноструктур являются наностержни, нанопроволоки, наночастицы и другие нанопокртия из рутения, бария, LaB_6 , BaO , HfC , CuO и других соединений [19–22].

В последние годы появилось достаточно много работ, в которых сообщается о перспективах использования гексаборида лантана (LaB_6) для создания автоэмиссионных катодов, в том числе катодов на основе графена с улучшенными характеристиками. Неоспоримыми преимуществами LaB_6 являются его низкая работа выхода (2.6–3.2 эВ), высокая химическая стабильность, высокая проводимость и температура плавления [23–31]. Было продемонстрировано, что катод с полевым эмиттером на основе поликристалла LaB_6 демонстрирует отличные эмиссионные характеристики, в частности ток эмиссии 8.2 мкА при напряжении 2000 В после обработки поверхности эмиттера кислородной плазмой в течение 2 минут [27]. В работе [28] представлен импульсный вакуумно-дуговой источник ионов с катодом на основе LaB_6 , предназначенный для высокодозной ионной имплантации без использования накальных схем, подачи газа и откачки. Эффект снижения работы выхода LaB_6 на 0.4 эВ за счет покрытия монослоем гексагонального нитрида бора выявлен в работе [29]. Обнаружено, что катод на основе графитовой пленки, нанесенный на LaB_6 , обладал гораздо лучшими полевыми эмиссионными характеристиками, чем катод из чистого графита. Было продемонстрировано, что при толщине пленки LaB_6 90 нм ток эмиссии увеличивается с 153 до 850 мкА при напряженности приложенного электрического поля 6.7 В/мкм, а поле включения уменьшается с 2.3 до 1.0 В/мкм [30]. Экспериментально показана возможность эффективного управления работой выхода в гибридных полевых эмиттерах на основе многослойного графена на кремниевых микромассивах с использованием наночастиц LaB_6 , покрывающих графен. Установлено, что использование наночастиц LaB_6 позволяет в 5 раз уменьшить электрическое поле включения, необходимое для получения плотности тока эмиссии 10 мкА/см² [31]. Обзор последних исследований в области создания источников полевой эмиссии позволяет сделать вывод, что использование углеродных наноматериалов и наночастиц LaB_6

в качестве функционализирующей добавки является одним из ключевых способов создания полевых эмиттеров с низкой работой выхода и высокими эмиссионными характеристиками.

В данной работе рассматривается углеродный наноматериал на основе массива УНТ, функционализированный наночастицами LaB_6 . Целью работы является выявление закономерностей влияния наночастиц LaB_6 на электронные и эмиссионные свойства углеродного наноматериала.

1. Методы и подходы

1.1. Создание образцов на основе УНТ

Вертикальные массивы УНТ использовались для изучения влияния функционализации углеродных наноматериалов на их электрофизические характеристики. Такие массивы лучше всего зарекомендовали себя для создания полевых эмиссионных катодов [32, 33]. Эффект полевой эмиссии в таких вертикально вытянутых структурах достигается за счет высокого аспектного соотношения длины и диаметра УНТ, высокого коэффициента усиления поля и низкой работы выхода электронов [34–37]. Вертикальные массивы многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) были синтезированы методом плазмохимического осаждения из газовой фазы. В качестве подложек использовались квадратные пластины сильнолегированного монокристаллического кремния с проводимостью электронного типа размером 5×5 мм. Изначально каталитическая пара Ti (10 нм) и Ni (2 нм) наносилась на подложку, обработанную в растворе Пирани методом электронно-лучевого испарения. Далее проводились стадии окислительного и восстановительного отжига для формирования на подложке наночастиц катализатора. Для синтеза массивов МУНТ использовалась установка Oxford PlasmaLab System 100. Дополнительно система была модернизирована до триодной: между областью горения плазмы и подложкой располагался электрод в виде микросетки, отсекающий ионы и пропускающий радикалы, с размером ячейки 30 мкм.

Процесс синтеза проводился в три стадии:

- 1) окисление при 280°C в течение 10 мин в O_2 и Ar (100 и 100 см³/мин соответственно), давление 2.5 Торр с ВЧ-плазмой мощностью 100 Вт;
- 2) восстановление при 700°C в течение 10 мин в Ar и NH_3 (100 и 100 см³/мин соответствен-



но), 3 Торр, с ВЧ-плазмой при мощности 100 Вт;

- 3) рост массива МУНТ происходил в течение 5 мин при той же температуре 700°C в среде $C_2H_2/NH_3/Ar$ (100/100/300 см³/мин соответственно), давление 3 Торр, при мощности РЧ и НЧ плазмы 60 и 40 Вт соответственно.

1.2. Функционализация образцов на основе УНТ

Для функционализации вертикальных массивов МУНТ на их поверхность наносился слой частиц LaB₆. Нанесение LaB₆ осуществлялось методом магнетронного напыления с планетарным вращением держателя для равномерности и изотропности покрытия образцов. Камеру предварительно откачивали до 5×10^{-3} Па. В процессе напыления давление Ar в камере составляло 0.5 Па, мощность источника – 250 Вт.

Полученные образцы массивов МУНТ со слоем наночастиц LaB₆ подвергались лазерному воздействию для формирования гибридного наноматериала. Использовалась лазерная установка, основным элементом которой был Yb-лазер, генерирующий излучение на основной гармонике с длиной волны в ИК-диапазоне 1064 нм. Лазер работал в импульсном режиме, длительность импульса 100 нс, частота 30 кГц. Для формирования автокатодов заданной площади использовалась сканирующая система позиционирования лазерного луча на плоскости. На массивы МУНТ воздействовали отдельными импульсами с диаметром пятна ~35 мкм и расстоянием между центрами пятен 17 мкм с формированием обрабатываемой области размером 1.4×1.4 мм. Скорость перемещения луча составляла 240 мм/с. Пучок фокусировался с помощью объектива, обеспечивающего дифракционную длину, превышающую высоту массива МУНТ. Профиль лазерного луча имел гауссову форму. Для исключения влияния атмосферы на структуру МУНТ при лазерном воздействии использовалась камера с инертным газом Ar.

Таким образом, функционализация вертикального массива углеродных нанотрубок и формирование гибридного наноматериала осуществлялись путем интеркалирования углеродной наноструктуры нановключениями LaB₆ с использованием лазерного излучения. В качестве образца сравнения брали один участок, не подвергавшийся лазерному воздействию.

1.3. Исследования структуры наноматериалов

Исследования наноструктуры углеродных наноматериалов в исходном виде и в гибридном виде на Si подложках проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI Helios G4 (FEI Ltd., Hillsboro, OR, USA). Ускоряющее напряжение электронной колонны 1 кВ, ток электронного зонда 50 пА. Давление в вакуумной камере составляло 3.9×10^{-4} Па. Для получения изображений вертикальных наноструктур использовалась конфигурация, когда предметный столик поворачивался относительно эмиттера электронов под углом 52°. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС) проводилась с помощью комплекса Quantax XFlash 6 (Bruker, США) с модульной системой дифракции обратнорассеянных электронов в вакуумной камере электронного микроскопа.

1.4. Исследование полевых эмиссионных характеристик наноматериалов

Исследование полевых эмиссионных вольт-амперных характеристик (ВАХ) образцов исходных и функционализированных массивов МУНТ проводилось в вакуумной камере при давлении 1×10^{-6} мбар с использованием системы позиционирования МКС-3D на основе линейных позиционеров SLC-17 (SmartAct). Точность позиционирования по осям X, Y и Z составляла не менее 50 нм. На систему позиционирования был установлен анод с радиусом кривизны 350 мкм для измерения токовых характеристик. Полевые эмиссионные характеристики измерялись с помощью высоковольтного источника-измерителя Keithley 2410C (Keithley Instruments, США).

2. Структура наноматериала на основе МУНТ до и после функционализации

Средний диаметр нанотрубок в вертикальном массиве в основном определяется размером наночастиц катализатора, образующихся в процессе синтеза на подложке. Как видно из рис. 1, а, б, синтезированные МУНТ имели диаметры 20–25 нм. При росте массива с высокой плотностью нанотрубки удерживаются силами Ван-дер-Ваальса, поэтому нанотрубки растут вертикально вверх и преимущественно параллельно друг другу. Однако верхние концы нанотрубок направлены хаотично и имеют разную длину (см. рис. 1, б). Такая морфология массива нанотрубок не оптимальна для создания эффективных полевых эмиттеров электронов [38, 39].

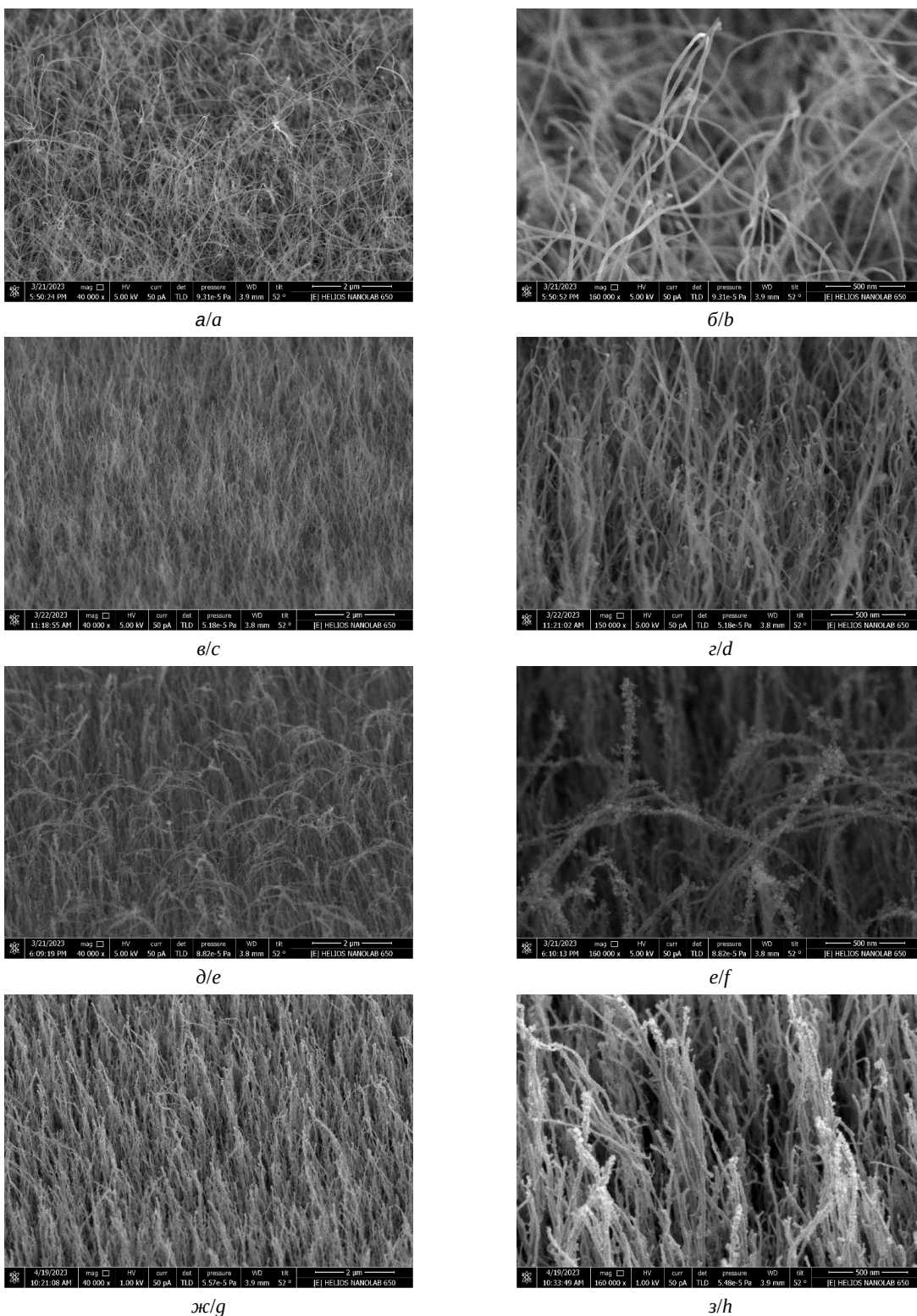


Рис. 1. СЭМ-изображения: а, б – исходный массив МУНТ, в, г – массив МУНТ после лазерного воздействия с плотностью энергии 0.5 Дж/см², д, е – массив МУНТ после нанесения слоя LaB₆, ж, з – массив МУНТ после нанесения слоя LaB₆ и лазерного воздействия с плотностью энергии 0.15 Дж/см²

Fig. 1. SEM images of the initial MWNT array (a, b), MWNT array after laser exposure with an energy density of 0.15 J/cm² (c, d), MWNT array after deposition of the LaB₆ layer (e, f), MWCNT array after deposition LaB₆ layer and laser exposure with an energy density of 0.15 J/cm² (g, h)



В результате лазерного воздействия с плотностью энергии 0.15 Дж/см^2 был достигнут эффект вертикального структурирования нанотрубок (рис. 1, в, г). Лазерные импульсы позволяли укоротить, выровнять и ориентировать верхние концы нанотрубок перпендикулярно относительно подложки. Подбиралась оптимальная плотность лазерной энергии, которая способствовала вертикальному структурированию нанотрубок в массиве. При воздействии плотностью энергии ниже выбранной эффект структурирования не достигался, морфология массива в основном оставалась прежней. Более высокие плотности энергии привели к абляции нанотрубок. Воздействие проводилось в среде инертного газа Ar, поэтому при взаимодействии нанотрубок с наносекундным импульсным лазерным излучением с выбранной плотностью энергии не происходило существенного образования аморфного углерода на их поверхностях.

Для функционализации исходных вертикальных массивов УНТ на их поверхность наносился слой наночастиц LaB_6 . Изображения массива нанотрубок после осаждения LaB_6 , полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), представлены на рис. 1, д, е. Из полученных изображений видно, что поверхности нанотрубок покрыты наночастицами LaB_6 . Верхние концы нанотрубок изогнуты, что связано с воздействием падающих частиц LaB_6 при магнетронном распылении.

После осаждения наночастиц LaB_6 на поверхность массива нанотрубок производилось лазерное воздействие с заранее выбранной плотностью энергии 0.15 Дж/см^2 . Нанотрубки выглядели вертикально выпрямленными относительно подложки (рис. 1, ж,з). Из выпрямленных нанотрубок формировались пучки. Такие пучки могут выступать в качестве эффективных локаль-

ных источников электронов. Поверхности пучков нанотрубок содержали частицы LaB_6 . Таким образом, помимо эффекта вертикального структурирования пучков нанотрубок, был достигнут эффект связывания частиц LaB_6 с поверхностью углеродных трубок и образования гибридной наноструктуры.

Методом ЭДС определялся химический состав наноматериалов на основе вертикальных массивов МУНТ до и после нанесения слоя LaB_6 . Массовые проценты содержания веществ в массивах МУНТ представлены в таблице. Видно, что после осаждения LaB_6 в определяемом химическом составе исследуемого образца присутствует лантан (La). Отсутствие бора (B) в химическом составе связано с ограничениями метода ЭДС при обнаружении легких элементов. Помимо углерода, массив содержал частицы никеля (Ni). Это можно объяснить тем, что при синтезе массивов углеродных нанотрубок использовались катализаторы, в том числе Ni. Подложкой служил кристалл кремния (Si), поэтому исследование методом ЭДС показало присутствие Si.

Таким образом, результаты исследования ЭДС подтвердили данные, полученные методом СЭМ.

3. Эмиссионные характеристики наноматериала на основе МУНТ

После сравнения структурных свойств наноматериалов были измерены полевые эмиссионные ВАХ исходного массива нанотрубок (рис. 2, а), массива нанотрубок после лазерного воздействия с плотностью энергии 0.15 Дж/см^2 (рис. 2, б), массива нанотрубок после осаждения слоя наночастиц LaB_6 (рис. 2, в) и массива нанотрубок после осаждения слоя наночастиц LaB_6 и лазерного воздействия с плотностью энергии 0.15 Дж/см^2 (рис. 2, г). Для исходного массива МУНТ было получено значение максимального

Химический состав наноматериала на основе вертикальных массивов МУНТ до и после нанесения слоя LaB_6

Table 1. Chemical composition of a nanomaterial based on vertical arrays of MWCNTs before and after deposition of the LaB_6 layer

Элемент/Element	Массовые проценты содержания веществ в массиве МУНТ/Mass percent of the content of substances in the MWCNT array	
	Исходный массив/Initial array	Массив после нанесения LaB_6 /Array after deposition of LaB_6
C	90.15	90.86
O	2.48	2.59
La	–	1.80
Ni	0.73	0.70
Si	5.51	4.06

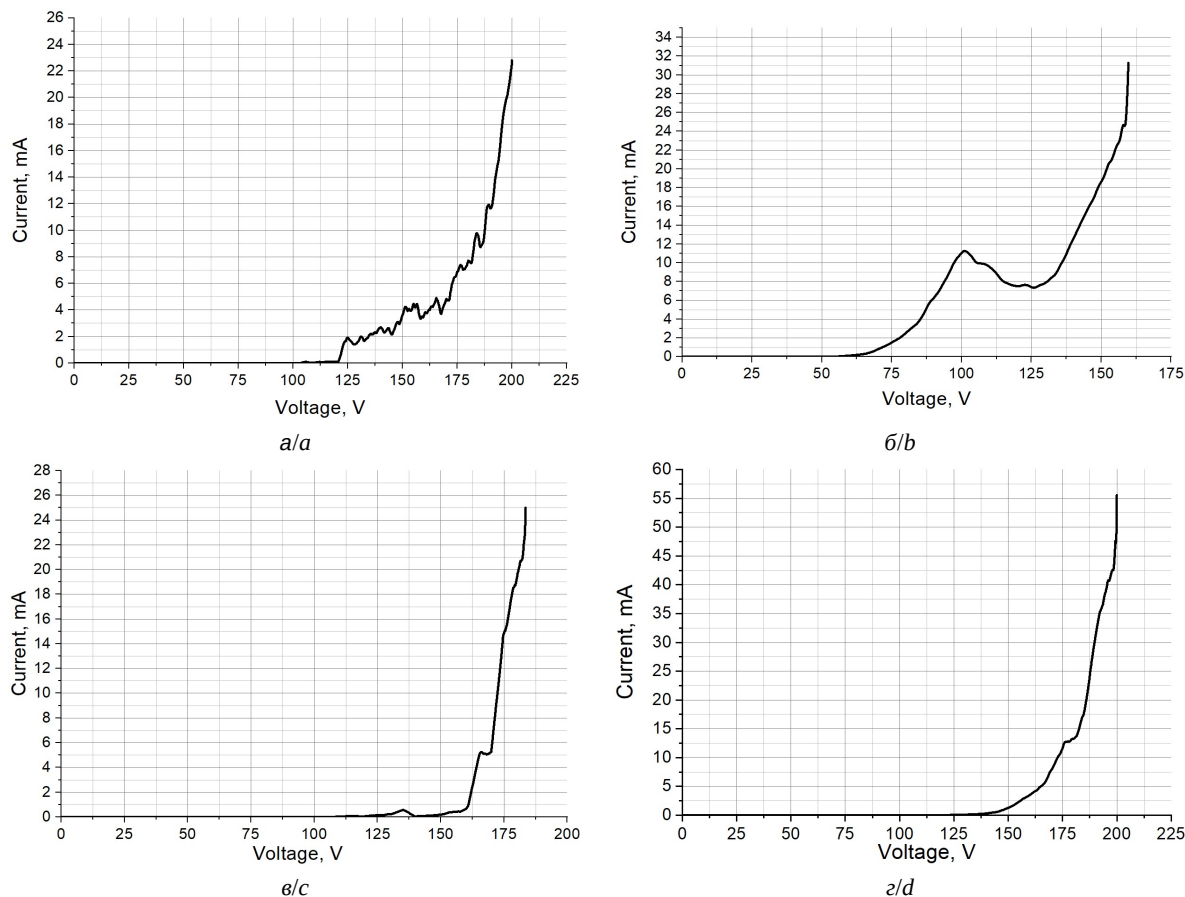


Рис. 3. Эмиссионные вольт-амперные характеристики: а – исходного массива МУНТ, б – массива МУНТ после лазерного воздействия с плотностью энергии 0.15 Дж/см², в – массива МУНТ после нанесения слоя LaB₆, г – массива МУНТ после нанесения LaB₆ и лазерного воздействия с плотностью энергии 0.15 Дж/см²

Fig. 3. Emission current-voltage characteristics of the initial MWCNT array (a), the MWCNT array after laser exposure with an energy density of 0.15 J/cm² (b), the MWCNT array after deposition of the LaB₆ layer (c), the MWCNT array after deposition of LaB₆ and laser impact with an energy density 0.15 J/cm² (d)

эмиссионного тока ~23 мкА. Это значение обусловлено неструктурированными концами нанотрубок без ярко выраженных эмиссионных центров в массиве после синтеза (см. рис. 2, а, б). В результате лазерного воздействия на исходный массив нанотрубок был получен максимальный ток около 31 мкА (см. рис. 2, б). Выпрямление нанотрубок обеспечило более эффективную эмиссию электронов по сравнению с исходным массивом. Этот эффект связан с наличием большого количества эмиссионных центров в результате вертикального выпрямления концов нанотрубок (см. рис. 2, в, г). Функционализация массива нанотрубок наночастицами LaB₆ позволила увеличить максимальный ток эмиссии до 25 мкА (см. рис. 2, в). Присутствие наночастиц LaB₆ на поверхности нанотрубок обеспечило увеличение максимального эмиссионного тока на 2 мкА, что соответствует увеличению на 9% по сравнению с исходным массивом. Для обеспечения

связывания наночастиц LaB₆ с нанотрубками производилось лазерное воздействие на массив нанотрубок, покрытых частицами LaB₆. Помимо вертикального структурирования с образованием эмиссионных центров из пучков нанотрубок, наблюдался эффект интеркаляции структуры нанотрубок частицами LaB₆ (рис. 2, ж, з).

Как видно из полученных ВАХ, максимальный эмиссионный ток гибридного наноматериала составил до 55 мкА. Это соответствует увеличению тока на 24 мкА по сравнению со структурированным лазером массивом нанотрубок без наночастиц LaB₆. Так, гибридные наноматериалы продемонстрировали снижение полной работы выхода на 78%.

Заключение

Таким образом, для наноматериала на основе вертикального массива МУНТ, структурированного лазерным воздействием, эксперимен-



тально доказан эффект снижения работы выхода при функционализации поверхности нанотрубок наночастицами LaB_6 . Исследование эмиссионных ВАХ показало, что максимальное значение тока эмиссии исходного массива МУНТ составляло ~ 23 мкА. После функционализации массива МУНТ наночастицами LaB_6 было продемонстрировано снижение общей работы выхода гибридного наноматериала на 78%. Максимальный полевой эмиссионный ток гибридного наноматериала с наночастицами LaB_6 составил 55 мкА. Высокие значения эмиссионного тока гибридных наноструктур МУНТ + LaB_6 делают их перспективными кандидатами на роль наноматериалов для автоэмиссионной электроники.

Список литературы/References

1. Xu J., Lin C., Shi Y., Li Y., Zhao X., Zhang X., Zhang J. Optimization of a Field Emission Electron Source Based on Nano-Vacuum Channel Structures. *Micromachines*, 2022, vol. 13, iss. 8, pp. 1274. <https://doi.org/10.3390/mi13081274>
2. McCarthy P. T., Reifenberger R. G., Fisher T. S. Thermionic and photo-excited electron emission for energy-conversion processes. *Front. Energy Res.*, 2014, vol. 2, pp. 54. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2014.00054>
3. Nirantar S., Ahmed T., Bhaskaran M., Han J., Walia S., Sriram S. Electron Emission Devices for Energy-Efficient Systems. *Adv. Intell. Syst.*, 2019, vol. 1, iss. 4, pp. 1900039. <https://doi.org/10.1002/aisy.201900039>
4. Lange S. L., Noori N. K., Kristensen T. M. B., Steenberg K., Jepsen P. U. Ultrafast THz-driven electron emission from metal metasurfaces. *J. Appl. Phys.*, 2020, vol. 128, iss. 7, pp. 070901. <https://doi.org/10.1063/1.5142590>
5. Iwamatsu T., Tsutsui A., Yamaji H. Atmospheric operation of original electron emission device and generation of reactive species. *Appl. Phys. Lett.*, 2019, vol. 114, iss. 5, pp. 053511. <https://doi.org/10.1063/1.5077062>
6. Yater J. E. Secondary electron emission and vacuum electronics. *J. Appl. Phys.*, 2023, vol. 133, iss.5, pp. 050901. <https://doi.org/10.1063/5.0130972>
7. Filip V., Filip L. D., Wong H. Review on peculiar issues of field emission in vacuum nanoelectronic devices. *Solid-State Electronics*, 2017, vol. 138, pp. 3–15. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2017.09.010>
8. Trucchi D. M., Melosh N. A. Electron-emission materials: Advances, applications, and models. *MRS Bull.*, 2017, vol. 42, iss. 7, pp. 488–492. <https://doi.org/10.1557/mrs.2017.142>
9. Dwivedi N., Dhand C., Carey J. D., Anderson E. C., Kumar R., Srivastava A. K., Malik H. K., Saifullah M. S. M., Kumar S., Lakshminarayanan R., Ramakrishna S., Bhatia C. S., Danner A. The rise of carbon materials for field emission. *J. Mater. Chem. C*, 2021, vol. 9, iss. 8, pp. 2620–2659. <https://doi.org/10.1039/D0TC05873D>
10. Giubileo F., Di Bartolomeo A., Iemmo L., Luongo G., Urban F. Field Emission from Carbon Nanostructures. *Appl. Sci.*, 2018, vol. 8, iss. 4, pp. 526. <https://doi.org/10.3390/app8040526>
11. Gao Y., Okada S. Field induced electron emission from graphene nanostructures. *Nano Ex.*, 2022, vol. 3, iss. 3, pp. 034001. <https://doi.org/10.1088/2632-959X/ac8822>
12. Ji Q., Wang B., Zheng Y., Zeng F., Lu B. Field emission performance of bulk graphene. *Diamond and Related Materials*, 2022, vol. 124, pp. 108940. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.108940>
13. Yu W., Hu H., Zhang D., Huang H., Guo T. Improved field emission properties of CuO nanowire arrays by coating of graphene oxide layers. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2015, vol. 34, iss. 2, pp. 02G102. <https://doi.org/10.1116/1.4938485>
14. Sun L., Zhou X., Lin Z., Guo T., Zhang Y., Zeng Y. Effects of ZnO Quantum Dots Decoration on the Field Emission Behavior of Graphene. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, iss. 46, pp. 31856–31862. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b10454>
15. Rout C. S., Joshi P. D., Kashid R. V., Joag D. S., More M. A., Simbeck A. J., Washington M., Nayak S. K., Late D. J. Enhanced field emission properties of doped graphene nanosheets with layered SnS_2 . *Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 105, iss. 4, pp. 043109. <https://doi.org/10.1063/1.1253109>
16. Liu J., Zeng B., Wu Z., Sun H. Enhanced Field Electron Emission of Graphene Sheets by CsI Coating after Electrodeposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2012, vol. 4, iss. 3, pp. 1219–1224. <https://doi.org/10.1021/am201306c>
17. Hong X. D., Liang D., Wu P. Z., Zheng H. R. Facile synthesis and enhanced field emission properties of Cu nanoparticles decorated graphene-based emitters. *Diamond and Related Materials*, 2016, vol. 69, pp. 61–67. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.07.011>
18. Baby T. T., Ramaprabhu S. Experimental study on the field emission properties of metal oxide nanoparticle-decorated graphene. *J. Appl. Phys.*, 2012, vol. 111, iss. 3, pp. 034311. <https://doi.org/10.1063/1.3681376>
19. Parakhin G. A., Pobbubniy R. S., Nesterenko A. N., Sinitsin A. P. Low-current Cathode with a BaO Based Thermoemitter. *Procedia Eng.*, 2017, vol. 185, iss. 80, pp. 80–84. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.03.295>
20. Tang S., Tang J., Chiu T. W., Hayami W., Uzuhashi J., Ohkubo T., Uesugi F., Takeguchi M., Mitome M., Qin L. C. A HfC nanowire point electron source with oxycarbide surface of lower work function for high-brightness and stable field-emission. *Nano Res.*, 2020, vol. 13, pp. 1620–1626. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2782-0>
21. Kaur G., Kumar R., Lahiri I. Field electron emission from protruded GO and rGO sheets on CuO and Cu nanorods. *Phys. E : Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, 2019, vol. 112, pp. 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.03.017>
22. Zhang H., Jimbo Y., Niwata A., Ikeda A., Yasuhara A., Ovidiu C., Kimoto K., Kasaya T., Miyazaki H. T.,



- Tsujii N., Wang H., Yamauchi Y., Fujita D., Kitamura S. I., Manabe H. High-endurance micro-engineered LaB₆ nanowire electron source for high-resolution electron microscopy. *Nat. Nanotechnol.*, 2022, vol. 17, iss. 1, pp. 21–26. <https://doi.org/10.1038/s41565-021-00999-w>
23. Wang X., Lin Z., Qi K., Chen Z., Wang Z., Jiang Y. Field emission characteristics of lanthanum hexaboride coated silicon field emitters. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, vol. 40, no. 16, pp. 4775–4778. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/16/006>
 24. Tang S., Tang J., Uzuhashi J., Ohkubo T., Hayami W., Yuan J., Takeguchi M., Mitome M., Qin L. C. A stable LaB₆ nanoneedle field-emission point electron source. *Nanoscale Adv.*, 2021, vol. 3, iss. 10, pp. 2787–2792. <https://doi.org/10.1039/D1NA00167A>
 25. Tang S., Tang J., Okunishi E., Ninota Y., Yasuhara A., Uzuhashi J., Ohkubo T., Takeguchi M., Yuan J., Qin L. C. A stable LaB₆ nanoneedle field-emission electron source for atomic resolution imaging with a transmission electron microscope. *Mater. Today*, 2022, vol. 57, pp. 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2022.06.003>
 26. Gushenets V., Bugaev A., Oks E. Boron vacuum-arc ion source with LaB₆ cathode. *Rev Sci Instrum.*, 2019, vol. 90, iss. 11, pp. 113309. <https://doi.org/10.1063/1.5127096>
 27. Wang X., Lv Y., Wang H., Qi K., Cao G. The effect of oxygen plasma treatment on the field emission properties of lanthanum hexaboride tip emitter. *Mater. Res. Express*, 2019, vol. 6, no. 4, pp. 045015. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aafb40>
 28. Yamaguchi H., Yusa R., Wang G., Pettes M. T., Liu F., Tsuda Y., Yoshigoe A., Abukawa T., Moody N. A., Ogawa S. Work function lowering of LaB₆ by monolayer hexagonal boron nitride coating for improved photo- and thermionic-cathodes. *Appl. Phys. Lett.*, 2023, vol. 122, iss. 14, pp. 141901. <https://doi.org/10.1063/5.0142591>
 29. Wang X., Deng J., Lei L., Qi K., Cao G., Zha L. Enhanced field emission performance of lanthanum hexaboride coated on graphene film. *Mater. Res. Express*, 2018, vol. 5, no. 12, pp. 126403. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aae0c6>
 30. Rezaeifar F., Lin Q., Chen X., Mattox T. M., Garg A., Clough A., Poudel N., Blankemeier L., Sarkar D., Cronin S. B., Kapadia R. Independent tuning of work function and field enhancement factor in hybrid lanthanum hexaboride-graphene-silicon field emitters. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2017, vol. 35, iss. 6, pp. 062202. <https://doi.org/10.1116/1.5001324>
 31. Potrivitu G., Jousot R., Mazouffre S. Anode position influence on discharge modes of a LaB₆ cathode in diode configuration. *Vacuum*, 2018, vol. 151, pp. 122–132. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.02.010>
 32. Morassutto M., Tiggelaar R. M., Smithers M. A., Gardniers J. G. E. Vertically aligned carbon nanotube field emitter arrays with Ohmic base contact to silicon by Fe-catalyzed chemical vapor deposition. *Mater. Today Commun.*, 2016, vol. 7, pp. 89–100. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2016.04.007>
 33. Lim Y. D., Kong Q., Wang S., Tan C. W., Tay B. K., Aditya S. Enhanced field emission properties of carbon nanotube films using densification technique. *Appl. Surf. Sci.*, 2019, vol. 477, pp. 211–219. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.005>
 34. Sreekanth M., Srivastava P., Ghosh S. Highly enhanced field emission from copper oxide nanoparticle decorated vertically aligned carbon nanotubes: Role of interfacial electronic structure. *Appl. Surf. Sci.*, 2020, vol. 508, pp. 145215. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145215>
 35. Shin D. H., Yun K. N., Jeon S. G., Kim J. I., Saito Y., Milne W. I., Lee C. J. High performance field emission of carbon nanotube film emitters with a triangular shape. *Carbon*, 2015, vol. 89, pp. 404–410. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.03.041>
 36. Sreekanth M., Ghosh S., Biswas P., Kumar S., Srivastava P. Improved field emission from indium decorated multi-walled carbon nanotubes. *Appl. Surf. Sci.*, 2016, vol. 383, pp. 84–89. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.170>
 37. Gerasimenko A. Y., Kuksin A. V., Shaman Y. P., Kitsyuk E. P., Fedorova Y. O., Murashko D. T., Shamaev A. A., Eganova E. M., Sysa A. V., Savelyev M. S., Telyshev D. V., Pavlov A. A., Glukhova O. E. Hybrid Carbon Nanotubes–Graphene Nanostructures: Modeling, Formation, Characterization. *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, iss. 16, pp. 2812. <https://doi.org/10.3390/nano12162812>
 38. Ulisse G., Brunetti F., Di Carlo A., Orlanducci S., Tamburri E., Guglielmotti V., Marrani M., Terranova M. L. Carbon nanotubes field emission enhancement using a laser post treatment. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2015, vol. 33, iss. 2, pp. 022203. <https://doi.org/10.1116/1.4913285>
 39. Gerasimenko A. Yu., Kitsyuk E. P., Kuksin A. V., Ryazanov R. M., Savitskiy A. I., Savelyev M. S., Pavlov A. A. Influence of laser structuring and barium nitrate treatment on morphology and electrophysical characteristics of vertically aligned carbon nanotube arrays. *Diamond and Related Materials*, 2019, vol. 96, pp. 104–111. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.04.035>

Поступила в редакцию 28.06.2023; одобрена после рецензирования 16.07.2023; принята к публикации 25.08.2023
 The article was submitted 28.06.2023; approved after reviewing 16.07.2023; accepted for publication 25.08.2023



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 4. С. 316–327

Izvestiya of Saratov University. Physics, 2023, vol. 23, iss. 4, pp. 316–327

<https://fizika.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-316-327>, EDN: JMIHFG

Научная статья
УДК 620.3



Особенности фотостимулированной адсорбции ферментов на полупроводниковую подложку

А. В. Козловский, С. В. Стецюра[✉]

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Козловский Александр Валерьевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры материаловедения, технологии и управления качеством, kozlowsky@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3612-9776>

Стецюра Светлана Викторовна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры материаловедения, технологии и управления качеством, stetsyurasv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4337-012X>

Аннотация. Особенности фотостимулированной адсорбции ферментов на полупроводниковую подложку, приводящие к различному изменению чувствительности к глюкозе и перекиси водорода, были изучены на примере ферментов глюкозооксидазы и пероксидазы хрена. Анализ результатов адсорбции ферментов проводился с учетом фотоэлектронных процессов в полупроводниковых подложках *n*-Si и *p*-Si. Увеличение чувствительности к аналиту от применения фотостимулированной адсорбции обнаружено для структур, полученных на основе *n*-Si независимо от вида иммобилизованного фермента. Показано, что для молекул глюкозооксидазы эффект фотостимуляции достигает 200%, а для молекул пероксидазы хрена не превышает 30%. Эффект от применения фотостимулированной адсорбции объяснен перезарядкой поверхностных электронных состояний на границе Si/SiO₂ при освещении и формированием наведенных диполей, объединяющих заряд молекулы фермента и противоположный заряд границы раздела в Si/SiO₂ после выключения освещения. Проведенные исследования могут быть применены при разработке емкостного биосенсора, работающего на полевом эффекте, поскольку учет изменения зарядового состояния иммобилизуемого фермента и поверхности полупроводникового преобразователя сигнала позволяет в ряде случаев существенно повысить чувствительность биосенсора.

Ключевые слова: кремний, полиэлектrolит, ферменты, фотостимулированная адсорбция

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00194, <https://rscf.ru/project/22-22-00194/>).

Для цитирования: Козловский А. В., Стецюра С. В. Особенности фотостимулированной адсорбции ферментов на полупроводниковую подложку // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 4. С. 316–327. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-316-327>, EDN: JMIHFG

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Features of photo-stimulated adsorption of enzymes on semiconductor substrate

A. V. Kozlowski, S. V. Stetsyura[✉]

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Alexander V. Kozlowski, kozlowsky@bkru, <https://orcid.org/0000-0002-3612-9776>

Svetlana V. Stetsyura, stetsyurasv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4337-012X>

Abstract. Background and Objectives: Features of photostimulated adsorption of enzymes on a semiconductor substrate, leading to different changes in the sensitivity to glucose and hydrogen peroxide, were studied using the enzymes glucose oxidase and horseradish peroxidase as an example. **Materials and Methods:** Enzyme molecules were deposited on *n*-Si and *p*-Si substrates by photostimulated layer-by-layer adsorption from solution. Glucose oxidase and horseradish peroxidase were used as enzymes. The resulting structures were mounted in an electrochemical cell to measure the capacitance-voltage characteristics of the electrolyte-insulator-semiconductor contact, which were then used to determine the sensitivity of the sensor structures to glucose and hydrogen peroxide. **Results:** The results were analyzed taking into account photoelectronic processes in *n*-Si and *p*-Si semiconductor substrates. An increase in the sensitivity to the analyte from the use of photostimulated adsorption has been found for the structures obtained on the basis of *n*-Si, regardless of the type of immobilized enzyme. But for glucose oxidase molecules, the effect of photostimulation reaches 200%, and for horseradish peroxidase molecules it does not exceed 30%. The effect of photostimulated adsorption is explained by the charge exchange of surface electronic states at the Si/SiO₂ interface upon illumination and the formation of induced dipoles that combine the charge of the enzyme molecule and the opposite charge of the Si/SiO₂ interface after the illumination is turned off. **Conclusion:** The conducted studies can be applied in the development of a capacitive biosensor operating on the field effect, since taking



into account the change in the charge state of the immobilized enzyme and the surface of the semiconductor signal converter makes it possible in some cases to significantly increase the sensitivity of the biosensor.

Keywords: silicon, polyelectrolyte, photo-stimulated adsorption

Acknowledgments: The work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 22-22-00194, <https://rscf.ru/en/project/22-22-00194/>).

For citation: Kozlowski A. V., Stetsyura S. V. Features of photo-stimulated adsorption of enzymes on semiconductor substrate. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2023, vol. 23, iss. 4, pp. 316–327 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-316-327>, EDN: JMIHFG

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC0-BY 4.0)

Введение

Ранее нами были успешно осуществлены серии экспериментов по фотостимулированному осаждению на фоточувствительную полупроводниковую подложку молекул высокомолекулярных полиэлектролитов из их водных растворов [1, 2]. Было установлено влияние типа проводимости полупроводниковой подложки [3] на эффективность и результативность фотостимуляции процесса адсорбции полиэлектролитных молекул. Были получены достаточно нетривиальные результаты, показывающие влияние облучения подложки светом с длинами волн из области чувствительности полупроводника во время адсорбции на неё полиэлектролита на толщину и плотность получаемого покрытия [1, 4]. С использованием теоретических выкладок авторов статей [5, 6] была построена модель изменения электростатического взаимодействия полиэлектролитных молекул с заряженной поверхностью фоточувствительной подложки, эффективный заряд которой изменялся под действием облучения. Было показано, что частично изменение свойств полиэлектролитного адсорбированного покрытия обусловлено изменением конформации полиэлектролитных молекул при осаждении на полупроводниковую подложку, поверхностный потенциал которой изменяется при освещении [1].

Поскольку конструкции «полупроводниковая подложка – органическое покрытие» являются основой для создания биодатчиков, работающих на полевом эффекте, то следующим логичным шагом научного исследования была адаптация разработанного технологического алгоритма фотостимулированной адсорбции (ФСА) полиэлектролитных молекул для осаждения ферментов. При проведении исследований с ферментом глюкозооксидаза были подтверждены основные закономерности ФСА полиэлектролитов на полупроводниковую подложку [7, 8]. Очевидно, что при адсорбции на твердую подложку изменение конформации молекулы фермента и способ её закрепления может привести как

к положительному эффекту, ведущему к повышению чувствительности биодатчика, так и к отрицательному эффекту из-за уменьшения биокаталитической активности фермента. Это связано с особенностями строения молекул фермента и распределением отрицательного и положительного заряда по объему молекулы в зависимости от типа функциональных групп. Ввиду большого разнообразия в строении молекул ферментов становится очевидно, что предпосылками для создания теоретического прогнозирования результатов ФСА ферментов на полупроводниковую подложку может быть только установление эмпирических закономерностей, определяющих процессы самоорганизации молекул различных типов ферментов в процессе их иммобилизации на подложку, а также исследование в процессе ФСА адаптивных изменений поверхностного потенциала молекул фермента. Для сравнения воздействия освещения на результаты адсорбции и каталитическую чувствительность биодатчиков были выбраны два типа молекул ферментов – глюкозооксидаза и пероксидаза хрена, имеющие широкие сферы применения, в том числе и в биосенсорике [9, 10]. Глюкозооксидаза используется для идентификации и количественного анализа свободной глюкозы, а пероксидаза хрена является окислительно-восстановительным ферментом, используемым при разработке биосенсоров для определения H_2O_2 .

Таким образом, целью данного исследования стал сравнительный анализ эффективности и результативности ФСА молекул ферментов глюкозооксидазы и пероксидазы хрена на чувствительность структур «полупроводник – ферментное покрытие» к глюкозе и перекиси водорода соответственно.

1. Материалы и методы

1.1. Характеристики ферментов

Для анализа особенностей результатов ФСА ферментов необходимо хорошо представлять различия в строении и заряде выбранных для исследования ферментов. При выборе в первую



очередь обращалось внимание на доступность и широкое применение ферментов для практических и научных целей [11, 12], а также на то, чтобы анализируемые ферменты имели различные по знаку эффективные заряды в рабочем диапазоне pH и существенно различались нативной конформацией молекул и геометрическими параметрами.

Глюкозооксидаза. Фермент глюкозооксидаза (GOx) широко применяется в пищевой и медицинской отраслях, с использованием глюкозооксидазы создается огромное количество разнообразных по конструкции биосенсоров. Кроме того, поскольку глюкозооксидаза достаточно хорошо изучена, то при разработке новых конструкций ферментных биосенсоров или новых способов иммобилизации ферментов глюкозооксидазу часто используют в исследовательских целях в качестве модельного объекта [10, 12].

Глюкозооксидаза – это димер, молекула которого имеет эллиптическую форму, состоит из двух одинаковых субъединиц с молекулярной массой 80 кДа. В наших экспериментах использовалась глюкозооксидаза из *Aspergillus niger* (Sigma Aldrich) с молекулярной массой 160 кДа (рис. 1, а, б). Размеры такой молекулы в нативном состоянии, по данным работ [13, 14], составляют 6.0 нм × 5.2 нм × 7.7 нм. В водном растворе молекулы GOx имеют эффективный отрицательный заряд и являются анионами – изоэлектрическая точка находится при pH = 4.2, что подтвержде-

но многими авторами и нашими исследованиями дзета-потенциала [15].

В соответствии с [14] большая часть поверхности GOx имеет отрицательный потенциал, однако распределение заряда по её поверхности неоднородно, и существуют положительные потенциальные области (участки с номерами 1–6 на рис. 1, б), состоящие из положительно заряженных остатков. Предполагается, что, благодаря наличию положительных потенциальных областей и их сосредоточению на одной стороне молекулы GOx, уменьшается электростатическое отталкивание между отрицательно заряженной полупроводниковой поверхностью и молекулами фермента, в целом имеющим преобладание отрицательного заряда. Тем самым обеспечивается благоприятная с точки зрения биокатализа адсорбция молекул GOx положительно заряженной стороной на отрицательно заряженную поверхность полупроводника [14].

Пероксидаза хрена. Пероксидаза хрена (англ. Horse radish peroxidase – HRP), как было указано выше, используется при разработке биосенсоров для определения H_2O_2 , а также органических пероксидов, молекул алкоголя и для определения некоторых биомолекул, таких как различные виды аминокислот и глюкозы. Идентификация указанных молекул происходит путем совместной иммобилизации молекул соответствующей оксидазы и HRP на поверхности электрода [17]. Накопленные данные позволили эффективно использовать этот фермент при со-

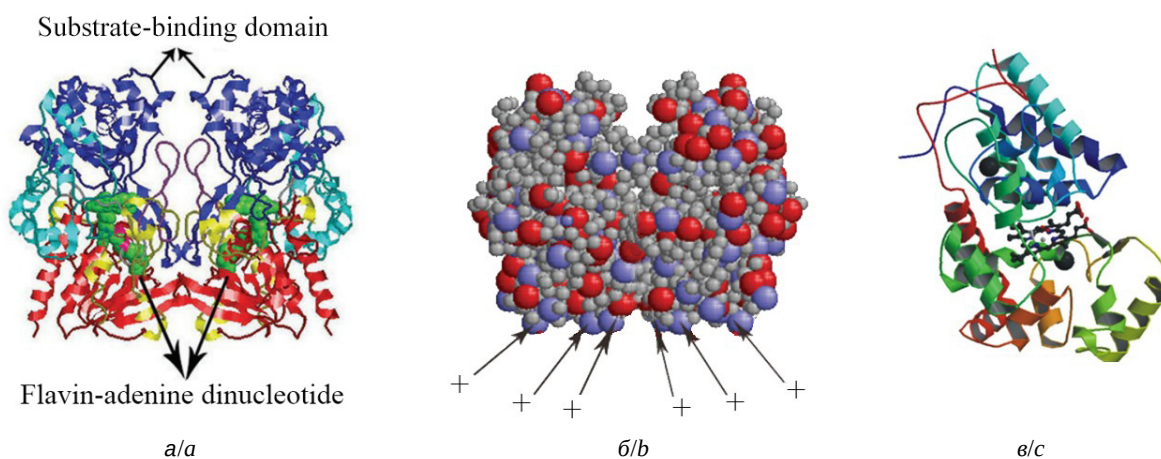


Рис. 1. Структура молекулы GOx (а), распределение положительно заряженных участков (+) на поверхности молекулы глюкозооксидазы (б) [14], структура молекулы пероксидазы хрена (в) – разные цвета обозначают различные изоферменты молекулы пероксидазы хрена [16] (цвет онлайн)

Fig. 1. Structure of the GOx molecule (a), distribution of positively charged sections (+) on the GOx surface (b) [14], structure of the horseradish peroxidase molecule (c) – different colors denote different isoenzymes of the horseradish peroxidase molecule [16] (color online)



здании иммунологических тестов, биосенсоров, маркеров для гистологических исследований, в генной терапии и органическом синтезе [16, 18, 19].

Наш выбор этого фермента основан на существенных отличиях его характеристик от GOx, среди которых можно выделить относительно малые размеры молекул и повышенную амфотерность. Так, молекулярная масса HRP составляет 44 кДа, из которой 20% уходит на углеводородную часть (рис. 1, в). Геометрические размеры составляют 3.6 нм × 6.2 нм × 4.2 нм, гидродинамический радиус не превышает 8 нм [16].

Необходимо отметить, что амфотерность молекул HRP привела к тому, что существующие данные об электрохимических свойствах этого фермента разнятся. Так, из статьи [16] следует, что молекулы HRP имеют положительный дзета-потенциал в водных растворах с низкой ионной силой при $\text{pH} \leq 4$, который быстро падает, пересекает 0 мВ между pH 4.2 и 4.5 и становится отрицательным при $\text{pH} \geq 5$. Авторы [20] провели достаточно масштабное исследование, в результате которого сделали вывод, что поверхностные заряды молекул HRP и электрода играют доминирующую роль в иммобилизации и в эффективности каталитических процессов с участием этого фермента. При этом они отмечают, что нативная форма HRP считается катионной с изоэлектрической точкой при $\text{pH} = 8.8$ [20]. Авторы [21] подчеркивают, что при изучении электрохимических и электрофизических характеристик фермента HRP необходимо учитывать, что это сложная молекула, состоящая из различных структурных элементов. В статье говорится, что молекула HRP состоит более чем из двадцати изоферментов с изоэлектрическими точками в диапазоне от 3.5 до 9 pH , причем изоферменты, в наибольшей мере отвечающие за каталитическую активность, обладают изоэлектрическими точками в диапазоне pH от 5.5 до 7.6. То есть при изменении pH изоферменты не одновременно изменяют знак заряда, и при разных pH вследствие этого обстоятельства электрохимические, электрофизические и сенсорные характеристики фермента HRP могут различаться. В результате экспериментов по химической модификации HRP авторы статьи [21] сделали вывод, что для немодифицированной молекулы HRP изоэлектрическая точка находится в диапазоне от 7.35 до 7.55 pH .

Знак заряда и его распределение по поверхности молекулы фермента имеют важное

значение в наших исследованиях, поскольку определяют не только эффективность ФСА, но и каталитическую активность иммобилизованного фермента, влияющую на чувствительность биосенсора.

1.2. Протокол получения гибридных ферментных структур на основе кремния

Для проведения экспериментов по ФСА ферментов и определению влияния этого метода на сенсорные характеристики ферментных биодатчиков были созданы гибридные структуры на основе монокристаллического кремния. Пластины Si (Silchem Handelsgesellschaft mbH, Германия) *n*- и *p*-типа использовались в качестве полупроводникового преобразователя сигнала. Перед нанесением фермента пластины Si обрабатывались в перекисно-аммиачном растворе в течение 10 мин при температуре 75°C, что приводило к частичному стравливанию и доокислению слоя естественного окисла до SiO_2 , при этом на поверхности SiO_2 происходит активация отрицательно заряженных в воде при $\text{pH} > 3$ OH^- групп [22]. Толщина слоя SiO_2 на подготовленных кремниевых пластинах была оценена с помощью эллипсометрии и составила $19 \pm 1 \text{ \AA}$.

Адсорбция молекул GOx проводилась из водного раствора с концентрацией 0.1 мг/мл в течение 10 мин. Затем образцы промывались в деионизированной воде и сушились в потоке сухого воздуха для удаления незакрепленных молекул. Адсорбция молекул HRP проводилась так же, но из водного раствора концентрацией 0.5 мг/мл ввиду их плохой визуализации на подложке при меньших концентрациях.

Во время адсорбции молекул ферментов часть образцов освещалась светом из области поглощения Si. С этой целью использовался волоконный осветитель с галогенной лампой. Освещённость в центре светового пятна была примерно 20000 лк.

1.3. Методы и режимы исследования

Качество обработки подложек, однородность нанесения фермента контролировались с помощью зондовой нанолaborатории «NTEGRA-Spectra» (NT-MDT Spectrum Instruments, Россия). С этой целью отслеживалась морфология поверхности исследуемых образцов методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) и контактная разность потенциалов между зондом и поверхностью методом сканирующей зондовой микроскопии Кельвина



(СЗМК). Сканирование осуществлялось с помощью кантилеверов HA_NC/ W_2C с проводящим слоем W_2C . Радиус кривизны этих зондов менее 35 нм, что обеспечивает высокую точность сканирования. Для анализа данных использовалось программное обеспечение Gwyddion 2.63.

Измерение вольт-фарадных характеристик (ВФХ) проводилось при помощи анализатора полупроводниковых приборов Agilent B1500a (Agilent Technologies, США) Измерения проводились по методике, частично представленной в [23] и адаптированной нами для учета знака заряда молекул HRP и GOx, адсорбируемых из водного раствора с $pH = 7.05$ на кремниевые подложки. Измерение ВФХ проходило на этапе исследования сенсорных свойств на частотах переменного напряжения 1–10 кГц с амплитудой 20 мВ в диапазоне постоянных смещений ± 1 В.

Исследование сенсорных свойств гибридных структур «Si/SiO₂/слой фермента GOx или HRP» проводилось в электрохимической ячейке (рис. 2), позволяющей измерять ВФХ в растворе аналита (соответственно, глюкозы или перекиси водорода). Для определения влияния освещения на чувствительность структуры Si/SiO₂/GOx были подготовлены растворы с $pH=7.05$ (концентрация буфера 0.2 мМ) и различными концентрациями глюкозы: 1, 5 и 10 мМ. Аналогично для структуры Si/SiO₂/HRP были подготовлены растворы с $pH = 7.05$ и концентрациями перекиси водорода от 1 до 10 мМ. Во время измерений поддерживалась температура $22 \pm 1^\circ C$.

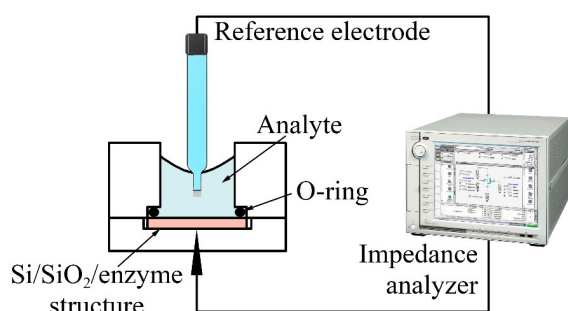


Рис. 2. Схематичное изображение электрохимической ячейки (цвет онлайн)

Fig. 2. Schematic representation of an electrochemical cell (color online)

Лицевая поверхность кремниевой структуры была герметизирована уплотнительным кольцом и контактировала с электролитом, в который погружался Ag/AgCl-электрод сравнения. На тыльную сторону кремниевой пластины предварительно напыляли металлический контакт,

который был изолирован от раствора и контактировал только с позолоченным штекером электрохимической ячейки.

Предварительно проводилась градуировка структуры Si/SiO₂, для чего она погружалась в ацетатный или калий-фосфатный буферный раствор концентрации 0.1 М и разными значениями pH. Диапазон pH составил 3.8–7.5. Также для увеличения ионной силы раствора добавляли NaCl в концентрации 0.15 М. ВФХ измерялись при разных значениях pH, причем после каждого измерения область затвора датчика промывали деионизированной водой.

Чувствительность к глюкозе и перекиси водорода полученных сенсорных структур изучали также с помощью измерений ВФХ по изменению значений потенциала плоских зон и сдвигу ВФХ вдоль оси напряжений. Для этого в ячейку помещали соответствующий раствор аналита и измеряли ВФХ системы электролит – образец. После каждого измерения область затвора датчика промывали буферным раствором.

Протекание ферментативной реакции приводит к изменению pH раствора, по которому можно судить о концентрации аналита в растворе. Поскольку изменение pH – это изменение концентрации катионов водорода в растворе, в первую очередь вблизи поверхности сенсорной структуры, то происходит сдвиг ВФХ из-за изменения потенциала поверхности. Уменьшение значений ёмкости на участке обогащения ВФХ, сопровождающее сдвиг ВФХ, обусловлено дополнительной последовательно включенной емкостью слоя молекул фермента. Таким образом, параметры ферментного слоя (толщина, плотность, проводимость), меняющиеся при ФСА, будут изменять вид ВФХ исследуемой структуры, помещенной в раствор электролита, что, в свою очередь, отразится на чувствительности биосенсора к аналиту [24, 25].

2. Результаты измерений и их обсуждение

2.1. Исследование влияния освещения и типа проводимости подложки на адсорбцию глюкозооксидазы

Результаты измерений поверхности структур Si/SiO₂/ПЭИ/GOx в режиме атомно-силовой микроскопии (АСМ) показаны на рис. 3.

С учетом известных параметров молекулы GOx и ограничений метода измерения [26, 27] из анализа АСМ-изображений на рис. 3 были получены значения поверхностной плотности адсорбированных молекул GOx и их изменение

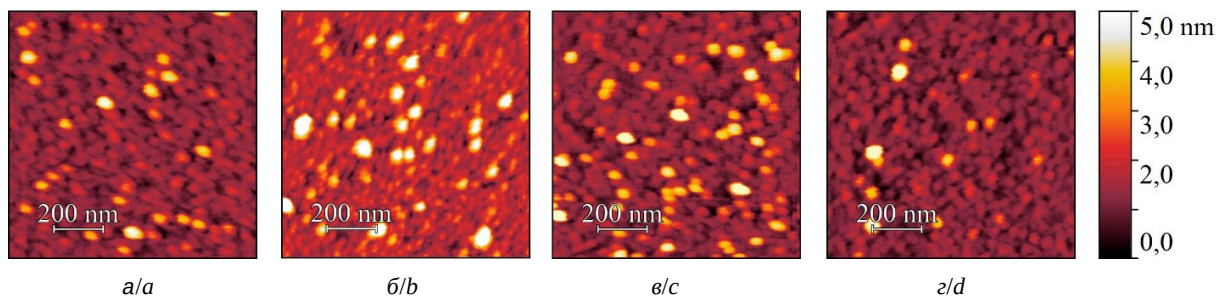


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности *n*-Si (а, б) и *p*-Si (в, г) после нанесения GOx в темноте (а, в) и при освещении (б, г) (цвет онлайн)

Fig. 3. AFM images of *n*-Si (a, b) and *p*-Si (c, d) surfaces after GOx deposition in the dark (a, c) and under illumination (b, d) (color online)

от освещенности во время адсорбции. Результаты анализа представлены на рис. 4, а, из которого следует, что влияние освещения на адсорбцию GOx более высокое при использовании в качестве подложки *n*-Si, причем в этом случае прирост числа адсорбированных молекул фермента положительный, а в случае *p*-Si – отрицательный.

Изменение поверхностного потенциала $\Delta\phi$ пропорционально числу адсорбированных молекул GOx, заряженных в растворе отрицательно. Как следует из рис. 4, б, освещение кремниевой структуры в процессе нанесения GOx приводит к изменению $\Delta\phi$ относительно «темнового» режима, причем характер изменения потенциала зависит от типа проводимости Si. Из рис. 4, б следует, что с увеличением освещенности в случае использования пластины *p*-Si $\Delta\phi$ уменьшается по сравнению с «темновым режимом» адсорбции

в 2–2.5 раза, а в случае *n*-Si происходит увеличение $\Delta\phi$ в 10–12 раз, что, в свою очередь, означает уменьшение и увеличение поверхностной плотности GOx при освещении кремниевой подложки в процессе адсорбции. Эти данные коррелируют с анализом АСМ-изображений, показанными на рис. 3.

Объяснить эти результаты возможно, учитывая влияние освещения и адсорбции заряженных молекул фермента на параметры области пространственного заряда (ОПЗ) и перезарядку поверхностных электронных состояний (ПЭС) на границе Si/SiO₂. До облучения и адсорбции заряд ОПЗ равен по модулю и противоположен по знаку заряду ПЭС. Знак заряда ПЭС на границе раздела соответствует знаку основных носителей заряда в полупроводнике. Электростатическое отталкивание будет препятствовать

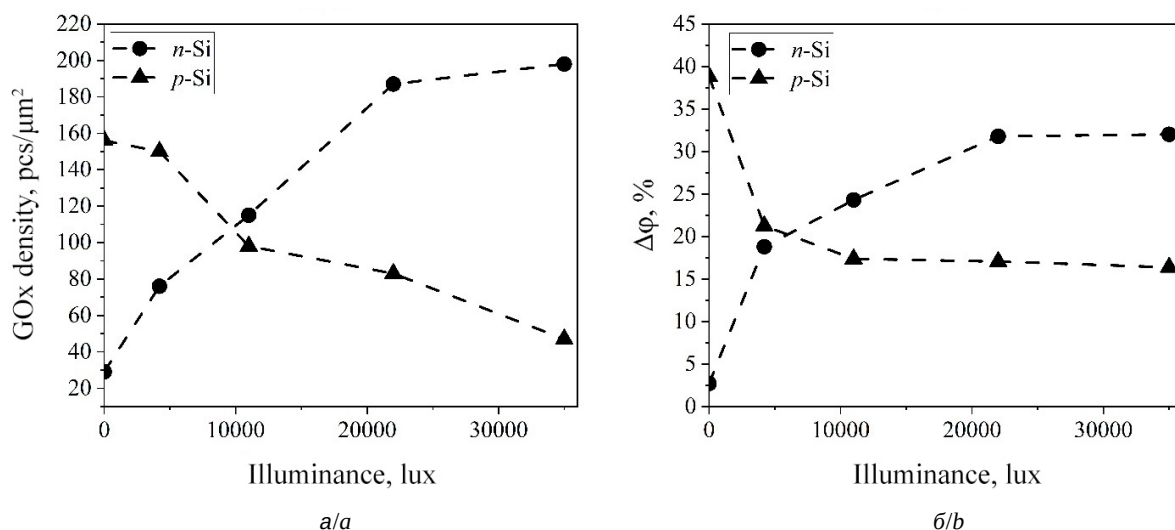


Рис. 4. Изменение поверхностной плотности молекул GOx (а) и поверхностного потенциала (б) при разных освещенностях подложки в процессе нанесения GOx

Fig. 4. Changes in the surface density of GOx molecules (a) and the surface potential (b) at different substrate illumination levels during GOx deposition



молекулам анионного полиэлектролита GOx адсорбироваться на поверхности *n*-Si в темноте. При освещении светом из области поглощения Si заряд поверхностных электронных состояний на границе раздела Si/SiO₂ уменьшается и может стать равным нулю. Адсорбированные к этому моменту анионы GOx могут привести к перезарядке ПЭС до положительных значений за счет дрейфа электронов в глубь полупроводника в поле анионов GOx.

В случае *p*-Si электростатическое взаимодействие уже при «темновой» адсорбции способствует прикреплению молекул GOx на поверхности полупроводниковой подложки. Освещение в этом случае приводит к уменьшению эффективного положительного заряда структуры *p*-Si/SiO₂, что уменьшает количество адсорбированных полианионных молекул GOx по сравнению с темновым нанесением. Причем использование в качестве подложки *p*-Si приводит

к меньшему относительному изменению плотности иммобилизованных молекул GOx, чем в случае *n*-Si, но абсолютная разница иммобилизованных молекул GOx при высоких уровнях освещенности примерно выравнивается.

2.2. Исследование влияния освещения и типа проводимости подложки на адсорбцию пероксидазы хрена

Результаты измерений поверхности структур Si/SiO₂/HRP в режиме АСМ показаны на рис. 5.

По величине изменения средней высоты неровностей на сканах, представленных на рис. 5, и шероховатости можно судить об успешности иммобилизации молекул HRP (рис. 6, а). Нанесение органических молекул приводит к увеличению средней высоты неровностей (*H*). Изменение шероховатости зависит как от количества адсорбированных частиц, так и от однородности (равномерности) поверхностного слоя. Из анали-

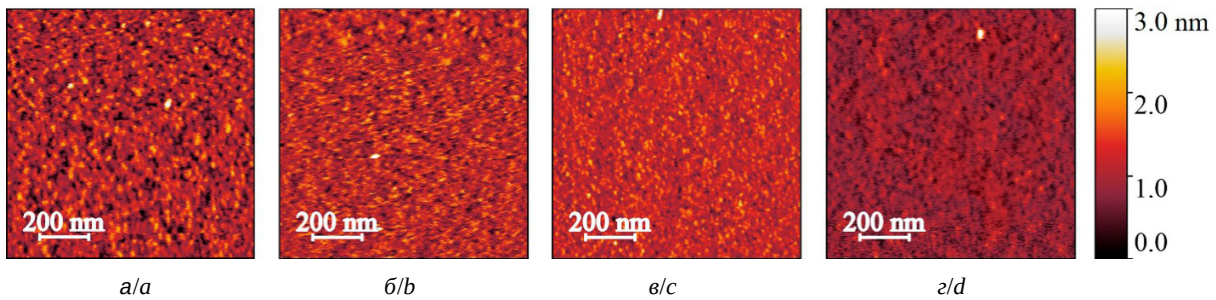


Рис. 5. АСМ-изображения поверхности *n*-Si (а, б) и *p*-Si (в, г) после нанесения HRP в темноте (а, в) и при освещении (б, г) (цвет онлайн)

Fig. 5. AFM images of *n*-Si (a, b) and *p*-Si (c, d) surfaces after HRP deposition in the dark (a, c) and under illumination (b, d) (color online)

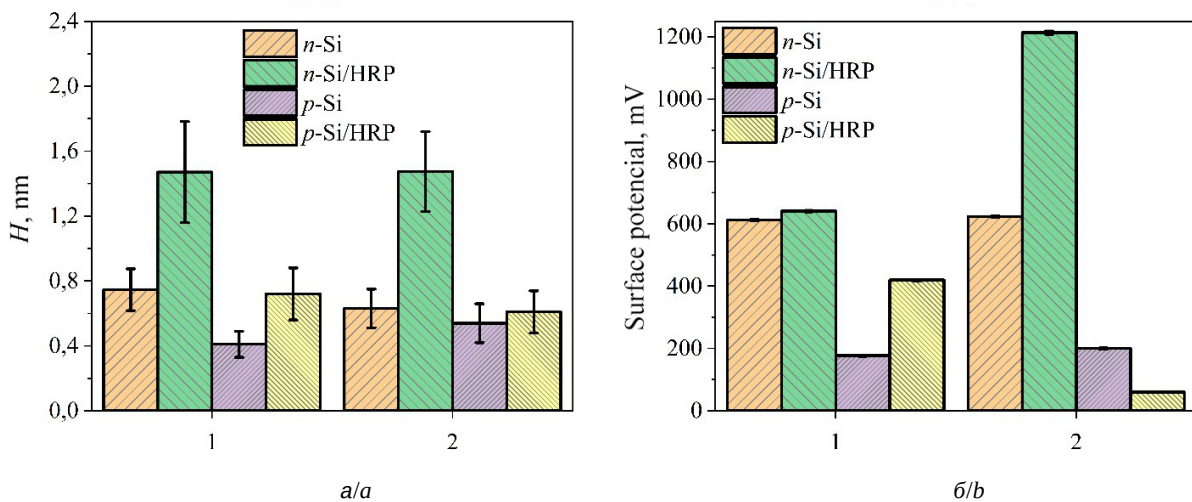


Рис. 6. Средняя высота неровностей (а) и поверхностный потенциал (б), наблюдаемые после темного (1) и светового (2) нанесения HRP на подложки *n*-Si и *p*-Si из водного раствора (цвет онлайн)

Fig. 6. Average irregularity height (a) and surface potential (b) observed after deposition of HRP on *n*-Si and *p*-Si substrates from an aqueous solution in the dark (1) and under illumination (2) (color online)



за изображений на рис. 5 и диаграммы на рис. 6, а следует, что эффективна ФСА была только в случае использования структуры на основе *n*-Si

По распределению поверхностного потенциала (рис. 6, б) можно сказать, что нанесение молекул фермента HRP на поверхность Si приводит к увеличению поверхностного потенциала в случае темнового нанесения фермента. При этом ФСА HRP в зависимости от проводимости подложки (электронной или дырочной) приводит к противоположным изменениям поверхностного потенциала: для случая Si с электронной проводимостью потенциал поверхности после нанесения HRP увеличивается, а для случая Si с дырочной проводимостью – уменьшается. Этот результат был неоднократно воспроизведен и это позволяет утверждать, что эффективный заряд молекул HRP в растворе очень чувствителен к из-

менениям pH вблизи освещаемой поверхности полупроводниковой подложки. Кроме того, сопоставимое количество структурных элементов молекулы HRP, имеющих противоположный заряд, приводит к тому, что нейтрализуется либо положительный, либо отрицательный заряд молекул HRP в зависимости от эффективного заряда поверхности кремниевой структуры.

2.3. Исследование сенсорных свойств

На рис. 7 показаны типичные ВФХ сенсорных структур, на которые молекулы ферментов наносили в темноте и при освещении подложек *p*-Si (рис. 7, а, в) и *n*-Si (рис. 7, б, г). С ростом концентрации глюкозы в растворе кривые ВФХ смещаются вдоль оси напряжений в направлении отрицательных значений вне зависимости от типа проводимости Si. Это связано с ростом

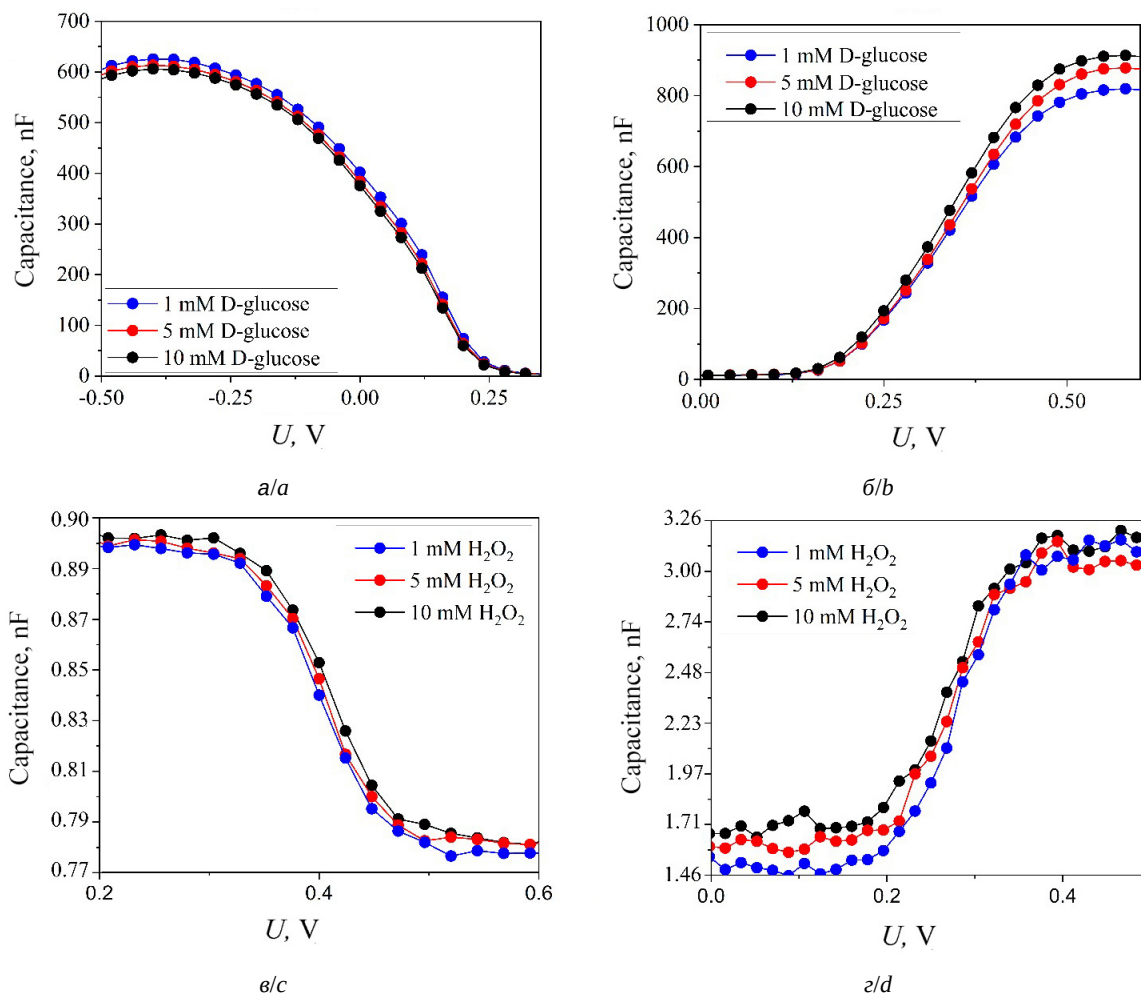


Рис. 7. Типичные ВФХ сенсорных структур на основе *p*-Si (а, в) и *n*-Si (б, г), измеренные в растворах аналита (глюкозы (а, б) или перекиси водорода (в, г)) с различными концентрациями от 1 до 10 мМ (цвет онлайн)

Fig. 7. Typical C-V characteristics of sensor structures based on *p*-Si (a, c) and *n*-Si (b, d), measured in analyte solutions (glucose (a, b) or hydrogen peroxide (c, d)) at various concentrations from 1 to 10 mM (color online)



концентрации катионов H^+ в растворе вблизи поверхности сенсорной структуры вследствие ферментативной реакции окисления глюкозы.

Ионы H^+ приводят к изменению потенциала поверхности гибридной структуры, что отражается на значениях измеряемой емкости. Величина сдвига ВФХ, произошедшая вследствие ферментативной реакции, характеризует чувствительность биосенсора к аналиту.

При градуировке получено, что чувствительность к рН сенсорных структур на основе Si дырочной проводимости составляет 52.07 мВ/рН. Чувствительность к рН у подложек *n*-Si ниже, чем у *p*-Si, и не превышает значения 34.8 мВ/рН.

При погружении сенсорной структуры непосредственно в раствор глюкозы чувствительность составила 1.9 мВ/мМ для структуры на основе *n*-Si, а в случае фотостимулированной адсорбции GOx чувствительность к аналиту достигла значения 5.8 мВ/мМ. Для структуры на *p*-Si без использования ФСА в процессе её создания чувствительность к глюкозе была 2.9 мВ/мМ, а для аналогичной структуры, полученной при освещении во время адсорбции GOx, чувствительность уменьшилась до 2.2 мВ/мМ.

Эти данные хорошо согласуются с результатами анализа АСМ и СЗМК изображений (см. рис. 3, 4). Эффект ФСА объяснен перезарядкой поверхностных электронных состояний на границе Si/SiO₂ при освещении, которая различна для структур с разным типом проводимости. Захват неравновесных электронов (неосновных носителей заряда в *p*-Si) на поверхностные состояния границы раздела Si/SiO₂ при освещении приводит к увеличению эффективного отрицательного заряда на поверхности сенсорной структуры и увеличивает электростатическое отталкивание от неё анионов GOx, ухудшая тем самым условия иммобилизации фермента. Для структуры на основе *n*-Si ситуация противоположная – наблюдается увеличение количества адсорбированных молекул GOx на полупроводниковой подложке при ФСА благодаря усилению электростатического притяжения между поверхностью и адсорбируемыми молекулами. Сохранению эффекта от ФСА после выключения освещения способствует формирование наведенных диполей, объединяющих заряд GOx и противоположный заряд границы раздела Si/SiO₂.

При добавлении раствора H₂O₂ на поверхность структуры «*p*-Si-SiO₂-HRP» ВФХ сдвигается вправо по оси напряжений. Это связано с появлением активного кислорода O⁻, который

образуется в результате ферментативной реакции разложения перекиси водорода. При этом можно отметить, что для структур на основе *n*-Si ВФХ при увеличении концентрации H₂O₂ в большинстве случаев сдвигается влево, либо не меняется, что, возможно, вызвано окислением функциональных групп на поверхности *n*-Si, либо низкой концентрацией образовавшегося кислорода. Чувствительность к H₂O₂ составляет 1.3 мВ/мМ для *p*-Si и 2.9 мВ/мМ для *n*-Si, а в случае фотостимулированной адсорбции HRP – 17 мВ/мМ и 2.8 мВ/мМ соответственно. Изменения чувствительности структуры Si/SiO₂/HRP к H₂O₂ при использовании ФСА менее однозначны, чем в случае глюкозы с глюкозооксидазой, что объясняется амфотерностью молекул HRP. Тем не менее, очевидно, что увеличение плотности иммобилизованного фермента HRP при ФСА коррелирует с увеличением чувствительности к аналиту.

Заключение

Таким образом, изменение чувствительности сенсорных структур в случае фотостимуляции структуры Si/SiO₂ при осаждении ферментов происходит пропорционально изменению плотности адсорбированных ферментов, изменения каталитической активности которых при применении ФСА зафиксировано не было.

Положительный эффект от применения ФСА обнаружен только для гибридных структур, полученных на основе *n*-Si независимо от вида иммобилизованного фермента (HRP или GOx), но для имеющих выраженный анионный характер молекул GOx эффект фотостимуляции достигает 200%, а для молекул HRP, проявляющих амфотерные свойства, не превышает 30%. Выводы подтверждаются данными АСМ и СЗМК.

Эффект от применения ФСА объяснен перезарядкой поверхностных электронных состояний на границе Si/SiO₂ при освещении, которая различна для структур с разным типом проводимости Si. Положительный эффект от применения освещения во время адсорбции фермента сохраняется после выключения освещения за счет формирования наведенных диполей, объединяющих заряд молекулы фермента и противоположный заряд границы раздела Si/SiO₂.

Проведенные исследования могут быть применены при разработке емкостного биосенсора, работающего на полевом эффекте, поскольку



учет изменения зарядового состояния иммобилизуемого фермента и поверхности полупроводникового преобразователя сигнала позволяет в ряде случаев существенно повысить чувствительность биосенсора.

Список литературы

1. Malyar I. V., Gorin D. A., Santer S., Stetsyura S. V. Photocontrolled Adsorption of Polyelectrolyte Molecules on a Silicon Substrate // *Langmuir*. 2013. Vol. 29, iss. 52. P. 16058–16065. <https://doi.org/10.1021/la403838n>
2. Маляр И. В., Сантер С., Стецюра С. В. Влияние освещения на параметры полимерного покрытия, осаждаемого из раствора на полупроводниковую подложку // *Письма в ЖТФ*. 2013. Т. 39, вып. 14. С. 69–76. <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/14567>
3. Стецюра С. В., Козловский А. В., Маляр И. В. Влияние типа проводимости кремниевой подложки на эффективность метода фотостимулированной адсорбции полиэлектролитов // *Письма в ЖТФ*. 2017. Т. 43, вып. 8. С. 26–33. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2017.08.44531.16545>
4. Козловский А. В., Стецюра С. В. Особенности формирования органического полиэлектролитного слоя на освещаемой полупроводниковой подложке // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Физика*. 2022. Т. 22, вып. 3. С. 254–265. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2022-22-3-254-265>
5. Dobrynin A. V., Deshkovski A., Rubinstein M. Adsorption of Polyelectrolytes at an Oppositely Charged Surface // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 84, iss. 14. P. 3101–3104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.3101>
6. Dobrynin A. V., Rubinstein M. Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces // *Prog. Polym. Sci.* 2005. Vol. 30, iss. 11. P. 1049–1118. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.07.006>
7. Стецюра С. В., Козловский А. В. Влияние фотоэлектронных процессов в полупроводниковой подложке на адсорбцию поликатионных и полианионных молекул // *Письма в ЖТФ*. 2017. Т. 43, вып. 6. С. 15–22. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2017.06.44399.16510>
8. Kozlowski A. V., Stetsyura S. V. Kinetics of photo-stimulated adsorption of enzyme molecules onto n- and p-type silicon // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 699. Article number 012022 (4 p.). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/699/1/012022>
9. Григоренко В. Г., Андреева И. П., Рубцова М. Ю., Егоров А. М. Рекомбинантная пероксидаза хрена: получение и использование в аналитических целях // *Биохимия*. 2015. Т. 80, № 4. С. 480–488.
10. Portaccio M., Lepore M. Determination of Different Saccharides Concentration by Means of a Multienzymes Amperometric Biosensor // *Journal of Sensors*. 2017. Vol. 2017. Article number 7498945 (8 p.). <https://doi.org/10.1155/2017/7498945>
11. Кайгородов К. Л., Смирнова М. А., Тарабанько В. Е. Синтез диванилина в присутствии водной вытяжки и сока корня хрена // *Журн. Сиб. федер. университета. Химия*. 2020. Т. 13, № 4. С. 525–533. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0195>
12. Harris J. M., Reyes C., Lopez G. P. Common Causes of Glucose Oxidase Instability in Vivo Biosensing: A Brief Review // *Journal of Diabetes Science and Technology*. 2013. Vol. 7, № 4. Article number 1030 (8 p.). <https://doi.org/10.1177/193229681300700428>
13. Hecht H. J., Kalisz H. M., Hendle J., Schmid R. D., Schomburg D. Crystal structure of glucose oxidase from *Aspergillus niger* refined at 2.3 Å resolution // *J. Mol. Biol.* 1993. Vol. 229, iss. 1. P. 153–172. <https://doi.org/10.1006/jmbi.1993.1015>
14. Xie Y., Li Z., Zhou J. Hamiltonian replica exchange simulations of glucose oxidase adsorption on charged surfaces // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018. Vol. 20, iss. 21. P. 14587–14596. <https://doi.org/C8CP00530C>
15. Maslennikova A. A., Kozlowski A. V., Santer S., Stetsyura S. V. The influence of illumination and ionic strength of a solution on the formation of biosensor structure based on a silicon substrate and glucose oxidase molecules // *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. Vol. 1400. Article number 077052 (6 p.) <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1400/7/077052>
16. Tan S., Gu D., Liu H., Liu Q. Detection of a single enzyme molecule based on a solid-state nanopore sensor // *Nanotechnology*. 2016. Vol. 27. № 15. Article number 1555021 (11 p.). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/15/155502>
17. Ahirwal G. K., Mitra C. K. Direct Electrochemistry of Horseradish Peroxidase–Gold Nanoparticles Conjugate // *Sensors*. 2009. Vol. 9, iss. 2. P. 881–894. <https://doi.org/10.3390/s90200881>
18. Nandini S., Nalini S., Manjunatha R., Shanmugam S., Melo J. S., Suresh G. S. Electrochemical biosensor for the selective determination of hydrogen peroxide based on the co-deposition of palladium, horseradish peroxidase on functionalized-graphene modified graphite electrode as composite // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2013. Vol. 689. P. 233–242. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.11.004>
19. Krainer F. W., Glieder A. An updated view on horseradish peroxidases: Recombinant production and biotechnological applications // *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2015. Vol. 99. P. 1611–1625. <https://doi.org/10.1007/s00253-014-6346-7>
20. Ferapontova E., Domínguez E. Adsorption of differently charged forms of horseradish peroxidase on metal electrodes of different nature: Effect of surface charges // *Bioelectrochemistry*. 2002. Vol. 55, iss. 1–2. P. 127–130. [https://doi.org/10.1016/S1567-5394\(01\)00155-4](https://doi.org/10.1016/S1567-5394(01)00155-4)
21. Rennke H. G., Venkatachalam M. A. Chemical modification of horseradish peroxidase. Preparation and characterization of tracer enzymes with different isoelectric points // *Journal of Histochemistry & Cytochemistry*. 1979. Vol. 27, iss. 10. P. 1352–1353. <https://doi.org/10.1177/27.10.41873>



22. Cloarec J. P., Chevalier C., Genest J., Beauvais J., Chamas H., Chevotot Y., Baron T., Souifi A. pH driven addressing of silicon nanowires onto Si₃N₄/SiO₂ micro-patterned surfaces // *Nanotechnology*. 2016. Vol. 27. Article number 295602 (10 p.). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/29/295602>
23. Movillia J., Huskens J. Functionalized Polyelectrolytes for Bioengineered Interfaces and Biosensing Applications // *Organic Materials*. 2020. Vol. 2, iss. 2. P. 78–107. <https://doi.org/10.1055/s-0040-1708494>
24. Poghossian A., Abouzar M. H., Amberger F., Mayer D., Han Y., Ingebrandt S., Offenhausser A., Schoning M. J. Field-effect sensors with charged macromolecules: Characterisation by // *Biosensors and Bioelectronics*. 2007. Vol. 22, iss. 9–10. P. 2100–2107. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2006.09.014>
25. Garyfallou G. Z., de Smet L. C. P. M., Sudhölter E. J. R. The effect of the Type of doping on the electrical characteristics of electrolyte–oxide–silicon sensors: pH sensing and polyelectrolyte adsorption // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012. Vol. 168. P. 207–213. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.04.010>
26. Aué J., de Hosson J. T. Influence of atomic force microscope tip-sample interaction on the study of scaling behavior // *Appl. Phys. Lett.* 1997. Vol. 71, iss. 10. P. 1347–1349. <https://doi.org/10.1063/1.120415>
27. Makky A., Viel P., Chen S. W., Berthelot T., Pellequer J., Polesel-Maris J. Piezoelectric tuning fork probe for atomic force microscopy imaging and specific recognition force spectroscopy of an enzyme and its ligand // *J. Mol. Recognit.* 2013. Vol. 26, iss. 11. P. 521–531. <https://doi.org/10.1002/jmr.2294>
- 2005, vol. 30, iss. 11, pp. 1049–1118. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.07.006>
7. Stetsyura S. V., Kozłowski A. V. The influence of photoelectron processes in a semiconductor substrate on the adsorption of polycationic and polyanionic molecules. *Technical Physics Letters*, 2017, vol. 43, iss. 3, pp. 285–288. <https://doi.org/10.1134/S1063785017030233>
8. Kozłowski A. V., Stetsyura S. V. Kinetics of photo-stimulated adsorption of enzyme molecules onto *n*- and *p*-type silicon. *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, 2019, vol. 699, article no. 012022 (4 p.). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/699/1/012022>
9. Grigorenko V. G., Andreeva I. P., Rubtsova M. Yu., Egorov A. M. Recombinant horseradish peroxidase: Production and analytical applications, *Biochemistry (Moscow)*, 2015, vol. 80, no. 4, pp. 408–416. <https://doi.org/10.1134/S0006297915040033>
10. Portaccio M., Lepore M. Determination of Different Saccharides Concentration by Means of a Multienzymes Amperometric Biosensor. *Journal of Sensors*, 2017, vol. 2017, article no. 7498945 (8 p.). <https://doi.org/10.1155/2017/7498945>
11. Kaygorodov K. L., Smirnova M. A., Tarabanko V. E. Synthesis of Divanillin in the Presence of Water Extract and Juice of Horseradish Root. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2020, vol. 13, no. 4, pp. 525–533 (in Russian). <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0195>
12. Harris J. M., Reyes C., Lopez G. P. Common Causes of Glucose Oxidase Instability in Vivo Biosensing: A Brief Review. *Journal of Diabetes Science and Technology*, 2013, vol. 7, no. 4, article no. 1030 (8 p.). <https://doi.org/10.1177/193229681300700428>
13. Hecht H. J., Kalisz H. M., Hendle J., Schmid R. D., Schomburg D. Crystal structure of glucose oxidase from *Aspergillus niger* refined at 2.3 Å resolution. *J. Mol. Biol.*, 1993, vol. 229, iss. 1, pp. 153–172. <https://doi.org/10.1006/jmbi.1993.1015>
14. Xie Y., Li Z., Zhou J. Hamiltonian replica exchange simulations of glucose oxidase adsorption on charged surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, vol. 20, iss. 21, pp. 14587–14596. <https://doi.org/10.1039/C8CP00530C>
15. Maslennikova A. A., Kozłowski A. V., Santer S., Stetsyura S. V. The influence of illumination and ionic strength of a solution on the formation of biosensor structure based on a silicon substrate and glucose oxidase molecules. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, vol. 1400, article no. 077052 (6 p.). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1400/7/077052>
16. Tan S., Gu D., Liu H., Liu Q. Detection of a single enzyme molecule based on a solid-state nanopore sensor. *Nanotechnology*, 2016, vol. 27, no. 15, article no. 1555021 (11 p.). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/15/155502>
17. Ahirwal G. K., Mitra C. K. Direct Electrochemistry of Horseradish Peroxidase-Gold Nanoparticles Conjugate. *Sensors*, 2009, vol. 9, iss. 2, pp. 881–894. <https://doi.org/10.3390/s90200881>

References



18. Nandini S., Nalini S., Manjunatha R., Shanmugam S., Melo J. S., Suresh G. S. Electrochemical biosensor for the selective determination of hydrogen peroxide based on the co-deposition of palladium, horseradish peroxidase on functionalized-graphene modified graphite electrode as composite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, vol. 689, pp. 233–242. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.11.004>
19. Krainer F. W., Glieder A. An updated view on horseradish peroxidases: Recombinant production and biotechnological applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2015, vol. 99, pp. 1611–1625. <https://doi.org/10.1007/s00253-014-6346-7>
20. Ferapontova E., Domínguez E. Adsorption of differently charged forms of horseradish peroxidase on metal electrodes of different nature: Effect of surface charges. *Bioelectrochemistry*, 2002, vol. 55, iss. 1–2, pp. 127–130. [https://doi.org/10.1016/S1567-5394\(01\)00155-4](https://doi.org/10.1016/S1567-5394(01)00155-4)
21. Rennke H. G., Venkatachalam M. A. Chemical modification of horseradish peroxidase. Preparation and characterization of tracer enzymes with different isoelectric points. *Journal of Histochemistry & Cytochemistry*, 1979, vol. 27, iss. 10, pp. 1352–1353. <https://doi.org/10.1177/27.10.41873>
22. Cloarec J. P., Chevalier C., Genest J., Beauvais J., Chamas H., Chevolut Y., Baron T., Souifi A. pH driven addressing of silicon nanowires onto Si₃N₄/SiO₂ micro-patterned surfaces. *Nanotechnology*, 2016, vol. 27, article no. 295602 (10 p.). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/29/295602>
23. Movillia J., Huskens J. Functionalized Polyelectrolytes for Bioengineered Interfaces and Biosensing Applications. *Organic Materials*, 2020, vol. 2, iss. 2, pp. 78–107. <https://doi.org/10.1055/s-0040-1708494>
24. Poghossian A., Abouzar M. H., Amberger F., Mayer D., Han Y., Ingebrandt S., Offenhausser A., Schoninger M. J. Field-effect sensors with charged macromolecules: Characterisation by. *Biosensors and Bioelectronics*, 2007, vol. 22, iss. 9–10, pp. 2100–2107. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2006.09.014>
25. Garyfallou G. Z., de Smet L. C. P. M., Sudhölter E. J. R. The effect of the Type of doping on the electrical characteristics of electrolyte–oxide–silicon sensors: pH sensing and polyelectrolyte adsorption. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, vol. 168, pp. 207–213. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.04.010>
26. Aué J., de Hosson J. T. Influence of atomic force microscope tip-sample interaction on the study of scaling behavior. *Applied Physics Letters*, 1997, vol. 71, iss. 10, pp. 1347–1349. <https://doi.org/10.1063/1.120415>
27. Makky A., Viel P., Chen S. W., Berthelot T., Pellequer J., Polesel-Maris J. Piezoelectric tuning fork probe for atomic force microscopy imaging and specific recognition force spectroscopy of an enzyme and its ligand. *J. Mol. Recognit.*, 2013, vol. 26, iss. 11, pp. 521–531. <https://doi.org/10.1002/jmr.2294>

Поступила в редакцию 29.06.2023; одобрена после рецензирования 24.07.2023; принята к публикации 25.08.2023
 The article was submitted 29.06.2023; approved after reviewing 24.07.2023; accepted for publication 25.08.2023



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 4. С. 328–341

Izvestiya of Saratov University. Physics, 2023, vol. 23, iss. 4, pp. 328–341

<https://fizika.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-328-341>, EDN: JYONHJ

Научная статья
УДК 577.359



Влияние светового профиля на циркадные и гомеостатические маркеры в модели переключения «сон-бодрствование»

К. О. Меркулова, Е. С. Литвиненко[✉], Д. Э. Постнов

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Меркулова Ксения Олеговна, аспирант кафедры оптики и биофотоники, merkstenia@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5967-4083>

Литвиненко Елена Сергеевна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры оптики и биофотоники, ells03@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1021-358X>

Постнов Дмитрий Энгелевич, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник кафедры оптики и биофотоники, postnov@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6575-0975>

Аннотация. Предмет и цель исследования: Целью настоящей работы является исследование влияния формы 24-часового профиля освещенности на поведение модели переключения сон-бодрствование с помощью показателей фаз процессов, регулирующих это переключение, – физиологических маркеров. К ним относятся время минимума внутренней температуры тела, время пика гормона мелатонина в плазме крови, а также времена засыпания и пробуждения. Опираясь на них, можно делать выводы о синхронизме между циркадным, гомеостатическим и суточным ритмами, что является важным критерием для нормальной жизнедеятельности человека. **Математическая модель:** В качестве модели используется триггерная популяционная модель восходящей активирующей системы, которая опирается на многочисленные экспериментальные данные и демонстрирует приближенный к реальности процесс сон-бодрствование. С помощью нее рассчитывались значения физиологических маркеров и изучалось влияние на них суточного профиля интенсивности при различных режимах работы модели. **Результаты и выводы:** Результатом нашего исследования можно считать вывод о том, что форма сигнала 24-часового цикла свет-темнота имеет значение при физиологически нормальных значениях интенсивности света, в то время как при малых значениях интенсивности, когда синхронизм ритмов нарушен, она практически не влияет на поведение модели. Кроме того, световой профиль, представленный гармонической функцией, отличается по своему воздействию от других исследованных нами форм профилей и сильнее влияет на моменты переключения между состояниями сон-бодрствование, чем на длительность самих состояний.

Ключевые слова: математическая модель, цикл сон-бодрствование, световой профиль, циркадный ритм

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-15-00143) (Биофизические механизмы дренажных процессов мозга и активации освобождения его тканей от метаболитов во время сна).

Для цитирования: Меркулова К. О., Литвиненко Е. С., Постнов Д. Э. Влияние светового профиля на циркадные и гомеостатические маркеры в модели переключения «сон-бодрствование» // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 4. С. 328–341. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-328-341>, EDN: JYONHJ

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Impact of the light profile on circadian and homeostatic markers in the sleep-wake switching model

K. O. Merkulova, E. S. Litvinenko[✉], D. E. Postnov

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Ksenia O. Merkulova, merkstenia@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5967-4083>

Elena S. Litvinenko, ells03@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1021-358X>

Dmitry E. Postnov, postnov@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6575-0975>

Abstract. Background and Objectives: The goal of this work is to study the impact of the shape of the 24-hour light profile on the behavior of the «sleep-wake» switching model using physiological markers: the time of minimum core body temperature, the time of melatonin peak of plasma, and sleep and wake times. Based on them, you can conclude about the synchronism between circadian, homeostatic and daily rhythms, which is an important criterion for normal human life. **Mathematical model:** We used the trigger population model of arousal state dynamics, which demonstrates the most realistic process of «sleep-wake» and is based on numeric experimental data. By the means of a mathematical model, we



calculated the values of physiological markers and studied the influence of the daily intensity profile on them. **Results:** As a result of our study, we have found that the light profile, represented by a harmonic function, differs in its impact from non-differentiated forms of profiles and has a stronger influence on the moments of switching between sleep-wake states than on the duration of these states. Also, in the process of our work, we have shown that the shape of the cycle a light-dark is important in the synchronous regime, while at low values of light intensity (synchronism is absent), it has a negligible effect on the behavior of the system and it is required to proceed to the assessment of their dynamics over time. **Conclusion:** Features of the shape of the light profile must be taken into account when developing experimental protocols.

Keywords: mathematical model, sleep-wake cycle, light profile, circadian rhythm

Acknowledgments: This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 22-15-00143) (Biophysical mechanisms of brain drainage processes and activation of the release of its tissues from metabolites during sleep).

For citation: Merkulova K. O., Litvinenko E. S., Postnov D. E. Impact of the light profile on circadian and homeostatic markers in the sleep-wake switching model. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2023, vol. 23, iss. 4, pp. 328–341 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-328-341>, EDN: JYONHJ

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CCO-BY 4.0)

Введение

Свет играет одну из ключевых ролей в организации биологических ритмов человека [1]. Он управляет подстройкой внутренних циклов к природным суточным колебаниям и является главным фактором внешней среды, влияющим на циркадный ритм, а тем самым – и на цикличность переходов между сном и бодрствованием [2].

Исследования, связанные с циркадным ритмом и циклом сон-бодрствование у человека, опираются на доступные для неинвазивного измерения величины, которые показывают фазу этих процессов и называются физиологическими маркерами. Они могут быть разделены на две основные группы: циркадные и гомеостатические [3, 4].

К основным циркадным маркерам относятся время минимума внутренней температуры тела (CVT_{\min}) и время пика концентрации гормона мелатонина в плазме крови (MEL_{peak}). Согласно [5], CVT_{\min} является достаточно точным циркадным маркером, несмотря на его чувствительность к активности человека. Именно он традиционно используется при исследованиях циркадного ритма [3, 6].

Ритм мелатонина – это стабильный и надежный маркер циркадной фазы, причем пик его концентрации более тесно связан с циклом сон-бодрствование, чем показатель времени начала синтеза мелатонина при тусклом свете (DLMO, dim light melatonin onset) [3]. Рост секреции мелатонина обычно является сигналом наступления биологической ночи. Однако во время смены часовых поясов, при посменной работе или у людей, страдающих циркадными расстройствами, он может не совпадать с темным временем суток [7].

К основным гомеостатическим маркерам относятся время засыпания (SO, sleep onset) и вре-

мя пробуждения (AT, awakening time), а также рассчитанная исходя из них продолжительность сна (SD, sleep duration). Эти показатели тесно связаны с динамикой медленноволновой активности мозга.

В нормальных условиях организм человека испытывает воздействие суточных колебаний освещенности с периодом в 24 часа. Сбои в этом ритме возникают при длительных авиаперелетах, а также при сменной работе на производстве, в сферах обслуживания и медицине, что может являться причиной рассинхронизации между циркадным ритмом и циклом сон-бодрствование [8, 9]. Подобные нарушения приводят к трудностям в поддержании социально-нормального распорядка дня, становятся причиной ряда заболеваний [10–12] и поэтому активно исследуются, как экспериментально [13–17], так и методами математического моделирования [18–20].

Однако значительно менее исследованным остается вопрос о влиянии формы сигнала освещенности на правильные соотношения между циркадным, гомеостатическим и суточным ритмами, обеспечивающими оптимальный сон и здоровье. Для описания формы светового сигнала с 24-часовым периодом используют термин «profile of 24-h light exposure» [21]. В данной работе мы для краткости используем термин «световой профиль».

Имеется ограниченное количество публикаций, направленных на понимание того, как световой профиль может воздействовать на сон. Согласно [22], влияние динамического и статического света на засыпание и уровень мелатонина различно. Отмечалось, что влияние вечернего света на время засыпания может быть скомпенсировано увеличением воздействия дневного света [18], а также что форма светового профи-



ля влияет на адаптацию циркадного ритма при ночной работе [21].

В естественных условиях характеристики светового профиля существенно различаются в зависимости от сезона, географической широты или климата. В современном мире у людей есть возможность создать с помощью искусственного освещения собственный 24-часовой световой профиль. Это способствует широкому разбросу циркадных фаз [23], что вызывает многочисленные проблемы со здоровьем [12]. Возникло понятие «социального временного сдвига» (social jetlag), которое характеризуется сном не в фазе с циркадной ритмичностью, что связано с социально навязанным временем бодрствования [18].

В то время как значительные сбои в режиме сна отследить легко, менее заметные проблемы, когда синхронизм между циклом сон-бодрствование, циркадным и световым ритмами еще не нарушен, могут оставаться скрытыми. Их можно отслеживать по изменению позиции физиологических маркеров, перечисленных выше. В нашей работе представляется модельно-теоретическое исследование данного вопроса, в ходе которого сопоставляются различные формы светового профиля и вызванные ими сдвиги физиологических маркеров относительно их позиций, принятых за норму.

Основным результатом нашего исследования можно считать вывод о том, что форма суточного профиля заметно влияет на положение физиологических маркеров в физиологически нормальном (синхронном) режиме, в то время как при малых значениях интенсивности света, когда синхронизм отсутствует, это влияние становится пренебрежимо мало. Из исследованных конкретных форм сигналов световой профиль, воспроизводящий естественную освещенность и представленный гармонической функцией, отличается по своему воздействию от форм, предусматривающих полное отсутствие света ночью. Также важной особенностью является то, что он сильнее влияет на моменты переключения между состояниями сон-бодрствование, чем на длительность самих состояний.

1. Материалы и методы

1.1. Математическая модель

В настоящей работе моделирование процесса перехода между сном и бодрствованием основано на математической модели, предложенной в [24]. Она относится к типу моделей

нейронных популяций (neuron mass models), где процессы описаны с точки зрения популяций нейронов и их взаимодействий. Модель обеспечивает хорошее соответствие экспериментальным данным и демонстрирует близкую к реальности динамику пребывания человека в состоянии сна или бодрствования с описанием резкого и быстрого перехода между ними. Структурная схема модели приведена на рис. 1.

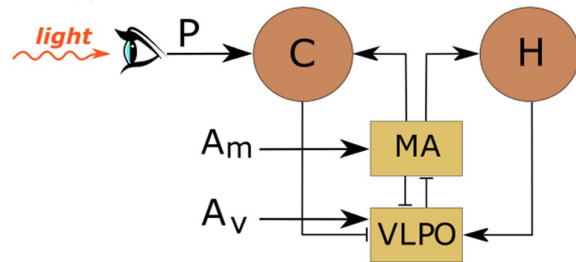


Рис. 1. Схема модели: MA – центр бодрствования, состоящий из моноаминергических нейронных ядер; VLPO – вентролатеральная преоптическая область гипоталамуса, представляющая собой центр сна; C и H – циркадный и гомеостатический процессы соответственно; P – сигнал от фоторецепторов; A_v и A_m – латеральные входы от других нейронных популяций (цвет онлайн)

Fig. 1. Model scheme: MA – the wake-active monoaminergic neuronal population; VLPO – the sleep-active ventrolateral preoptic nucleus; C and H – circadian and homeostatic processes, respectively; P – signal from photoreceptors; A_v and A_m – lateral inputs from other neural populations (color online)

Элементами, отвечающими за сон и бодрствование, являются вентролатеральное преоптическое ядро гипоталамуса (VLPO, ventrolateral preoptic nucleus) и моноаминергические нейронные ядра ствола мозга (MA, monoaminergic nuclei) соответственно. Их активность описывается средним напряжением популяций нейронов: для центра сна это V_v , а для центра бодрствования – V_m . Если V_m превышает пороговое значение V_{th} , то считается, что система находится в состоянии бодрствования, иначе – в состоянии сна.

Используемая нами модель основывается на концепции двухпроцессных моделей, предложенной в [25], поэтому смена состояний (переключение активности ядер) вызывается воздействующими на них циркадным и гомеостатическим процессами (рис. 1, модули C и H соответственно). Кроме того, на активность ядер влияют их латеральные связи (сигналы других популяций нейронов), которые в данной версии модели представлены постоянными во времени величинами A_v и A_m .



Дифференциальные уравнения модели (1) – (6) и входящие в них соотношения (7) – (13) имеют вид:

$$\tau_v \frac{dV_v}{dt} = v_{vm}Q(V_m) - V_v + v_{vH}H + v_{vC}C(X, Y) + A_v, \quad (1)$$

$$\tau_m \frac{dV_m}{dt} = v_{mv}Q(V_v) - V_m + A_m, \quad (2)$$

$$\tau_H \frac{dH}{dt} = v_{Hm}Q(V_m) - H, \quad (3)$$

$$\tau_X \frac{dX}{dt} = Y + \gamma \left(\frac{1}{3}X + \frac{4}{3}X^3 - \frac{256}{105}X^7 \right) + C_{Xn} + C_{Xp}, \quad (4)$$

$$\tau_Y \frac{dY}{dt} = - \left(\frac{\delta}{\tau_c} \right)^2 X + C_{Yp}, \quad (5)$$

$$\tau_P \frac{dP}{dt} = \alpha_I(1 - P) - \beta P, \quad (6)$$

$$Q(V_i) = \frac{Q_{\max}}{1 + e^{\frac{\theta - V_i}{\sigma}}}, \quad i = m, v, \quad (7)$$

$$C_{Xp} = v_{Xp}\alpha_I(1 - P)(1 - \epsilon X)(1 - \epsilon Y), \quad (8)$$

$$C_{Yp} = \alpha_I(1 - P)(1 - \epsilon X)(1 - \epsilon Y)(v_{YY}Y - v_{YX}X), \quad (9)$$

$$C_{Xn} = v_{Xn} \left(\frac{1}{3} - (1 - S) \right) (1 - \tanh(rX)), \quad (10)$$

$$S = U(V_m - V_{th}), \quad (11)$$

$$C(X, Y) = 0.1 \frac{(X + 1)}{2} + \left(\frac{c_1 X - c_2 Y + c_3}{X + 2} \right)^2, \quad (12)$$

$$\alpha_I = \alpha_0 S \frac{I(t)}{I(t) + I_1} \sqrt{\frac{I(t)}{I_0}}. \quad (13)$$

Активность нейронных ядер описывается уравнениями (1) – (2), где $Q(V_i)$ – сигмоидная функция (7) среднего напряжения соответствующей популяции V_i с учетом максимально возможной частоты генерации импульсов $Q_{\max} = 100$ Гц и среднего потенциала действия нейрона относительно покоя $\theta = 10$ мВ при стандартном отклонении $\frac{\sigma\pi}{\sqrt{3}}$ ($\sigma = 3$ мВ) [26]. Скорость изменения состояний ядер определяется постоянными времени τ_v и τ_m , а также параметрами силы связи между ядрами v_{mv} и v_{vm} , константы A_v и A_m учитывают воздействие со стороны других популяций нейронов. Влияние гомеостатического и циркадного процессов масштабируется слагаемыми $v_{vH}H$ и $v_{vC}C(X, Y)$.

Гомеостатический процесс H описывается уравнением (3), где v_{Hm} – параметр влияния на H со стороны моноаминергических ядер,

а τ_H – постоянная времени гомеостатического процесса.

Циркадный процесс C моделируется уравнениями (4) и (5) для переменных X и Y соответственно, где $\tau_X = \tau_Y$ – это временные постоянные, определяющие период циркадного осциллятора, γ – параметр, управляющий формой колебаний, а τ_c и δ введены для согласования с экспериментальными данными [27].

Влияние света на циркадный осциллятор задано с помощью эмпирически подобранных нелинейных функций C_{Xp} и C_{Yp} (выражения (8) и (9)) для каждой из переменных осциллятора. Параметры v_{YY} и v_{YX} делают воздействие зависимым от текущей фазы циркадного осциллятора, а ϵ задает степень чувствительности световой составляющей к циркадным переменным.

Активность фоторецепторов – ганглиальных клеток в сетчатке глаз, осуществляющих влияние света на циркадный центр [28, 29] – моделируется через переменную P уравнением (6), где функция α_I показывает скорость активации готовой к ней части фоторецепторов $(1 - P)$, которые потом спонтанно деактивируются со скоростью β . Параметры α_0 , I_0 , I_1 задают зависимость активности фоторецепторов от интенсивности света, τ_p – постоянная времени активации.

Обратное влияние нейронных ядер на циркадный процесс учтено в выражении (10) посредством параметра v_{Xn} , а также с помощью функции состояния S . Последняя показывает «спит» система ($U(V_m - V_{th}) = 0$, когда $V_m - V_{th} \leq 0$) или «бодрствует» ($U(V_m - V_{th}) = 1$, когда $V_m - V_{th} > 0$). Параметр r модулирует время эффектов в зависимости от фазы циркадного осциллятора.

В свою очередь, влияние циркадного осциллятора на активность центра сна задано в уравнении (1), где сила циркадного воздействия выражается параметром v_{vC} , а форма нелинейной функции, впервые предложенная в [24] для лучшего соответствия экспериментальным данным, регулируется параметрами c_1 , c_2 и c_3 .

1.2. Расчет циркадных и гомеостатических маркеров

Показатели циркадной фазы – CBT_{\min} и MEL_{peak} – рассчитываются исходя из соотношения между переменными состояния X и Y [27, 30]. Уровень мелатонина в плазме крови хорошо коррелирует с ритмом температуры тела



[31], поэтому разница во времени между этими показателями постоянна.

Согласно [24], маркеры CBT_{\min} и MEL_{peak} можно определить как:

$$t_{CBT \min} = t_{\varphi_{crit}} - t_0, \quad (14)$$

$$t_{MEL \text{peak}} = t_{\varphi_{crit}} - t_1. \quad (15)$$

где $t_{\varphi_{crit}}$ – это момент времени, когда $\varphi_{crit} = \arctg\left(\frac{X}{Y}\right) = -2.98$. Как правило, CBT_{\min} наступает примерно через 1 час после минимального значения главной циркадной переменной X . Параметры временных сдвигов соответствуют экспериментальным исследованиям, на которые опирались авторы [24], и имеют численные значения $t_0 = 2.7$ и $t_1 = 0.7$.

Общая динамика циркадной фазы отображена на рис. 2, а, где красной линией обозначено критическое значение фазы. Модель отслеживает моменты времени, когда $\varphi = \varphi_{crit} = -2.98$, и использует их для расчетов значений циркадных маркеров согласно уравнениям (14) и (15).

При определении гомеостатических маркеров ключевыми являются моменты прохождения переменной центра бодрствования V_m через пороговое значение V_{th} с той или другой стороны. Если динамика V_m положительная, то пересечение порогового значения будет временем пробуждения АТ, а если отрицательная – то временем засыпания SO:

$$\text{АТ: } V_m = V_{th}, \text{ если } \frac{dV_m}{dt} > 0, \quad (16)$$

$$\text{SO: } V_m = V_{th}, \text{ если } \frac{dV_m}{dt} \leq 0. \quad (17)$$

Графически данный процесс представлен на рис. 2, б, где временная реализация переменной V_m показана кривой синего цвета,

а пороговое значение V_{th} – красной линией. Когда $V_m > V_{th}$ система находится в состоянии бодрствования (желтая полоса), в противном случае – в состоянии сна (серая полоса).

1.3. Суточный профиль освещенности

Согласно уравнениям (6) и (13), процесс активации фоторецепторов управляется световым сигналом $I(t)$. Основные свойства этого сигнала – периодичность (24 часа) и интенсивность, которая считается изменяемым параметром [32–34].

Имеется весьма небольшое число работ, в которых обсуждается возможное влияние формы сигнала интенсивности света в течение суток (световой профиль) на ритм сна и бодрствования [18, 22, 35, 36].

В зависимости от места жительства и особенностей социального распорядка у людей могут быть различные суточные циклы свет-темнота. На рис. 3, а схематично представлены световые профили для жителей севера и экватора летом, а также для тех, кто находится в условиях постоянного искусственного освещения, – панели 1–3 соответственно. Сигналы, представленные на панелях 4 и 5, демонстрируют световые профили для среднестатистического жителя центральной части материка летом (искусственное освещение используется вечером) и зимой (искусственное освещение используется утром и вечером) соответственно.

Для настоящего исследования предлагается представить цикл свет-темнота с помощью наиболее простых для моделирования, но близких к реальности форм сигнала интенсивности (рис. 3, б), которые имеют одинаковую среднюю мощность, световую фазу и описываются следу-

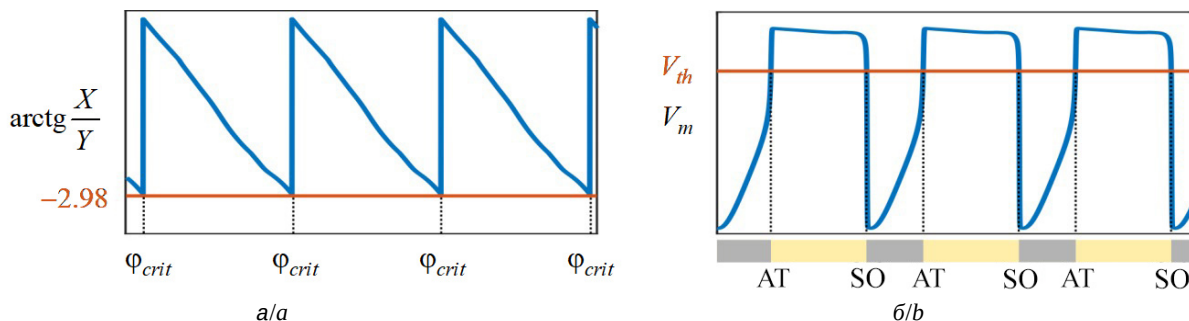


Рис. 2. Временная реализация фазы циркадного осциллятора, вычисляемой через циркадные переменные (а) и динамика переменной центра бодрствования V_m (б). Красными линиями обозначены пороговые значения (цвет онлайн)

Fig. 2. Time realization of the phase of the circadian oscillator calculated in terms of circadian variables (a) and dynamics of the wakefulness center variable V_m (b). The red lines indicate the threshold values (color online)

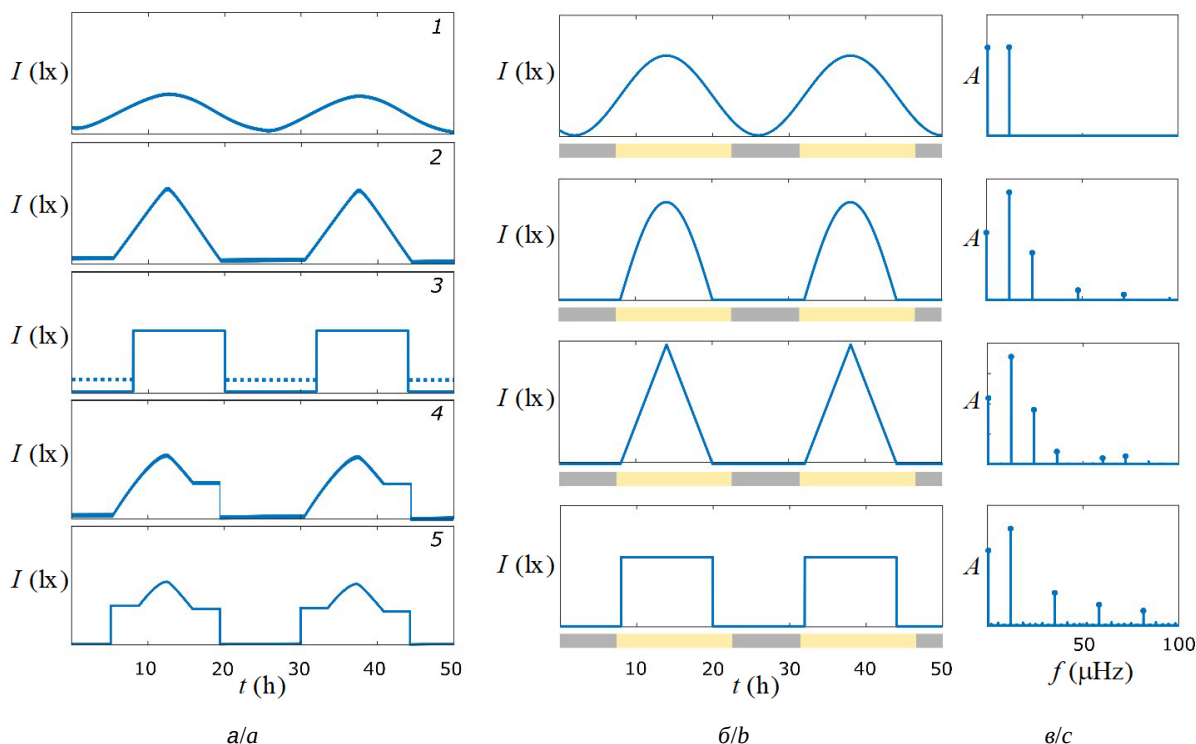


Рис. 3. Временная реализация сигналов: а – гипотетические и реально измеренные профили освещенности; б – модельные профили освещенности; в – их амплитудные спектры Фурье. Желтым цветом обозначен промежуток времени, когда модель находится в состоянии бодрствования, серым – в состоянии сна (цвет онлайн)

Fig. 3. Time realization of signals: (a) hypothetical and actually measured illumination profiles; (b) model illumination profiles and (c) Fourier spectrum. The yellow color indicates the period of time when the model is in the “wake” state, the gray one is in the “sleep” state (color online)

ющими функциями:

$$I(t) = I_{ext} \frac{1}{2} \left(-\cos \left(\frac{2\pi}{24} (t - 2) \right) + 1 \right), \quad (18)$$

$$I(t) = \begin{cases} I_{ext} \sin \left(\frac{2\pi}{24} (t - (8 + 24n)) \right), \\ 0, \end{cases} \quad (19)$$

$8 + 24n < t < 20 + 24n, n \in 0, 1, 2, \dots$

$$I(t) = \begin{cases} I_{ext} \left(1 - \frac{|t - (14 + 24n)|}{6} \right), \\ 0, \end{cases} \quad (20)$$

$8 + 24n < t < 20 + 24n, n \in 0, 1, 2, \dots$

$$I(t) = I_{ext} U \left(\sin \left(\frac{2\pi}{24} (t - 0.8) \right) \right), \quad (21)$$

где I_{ext} – максимальная дневная интенсивность света.

Сигналы (19) и (20) имеют схожесть с экспериментально полученным графиком освещенности в течение дня [37], а также с тем световым профилем, который используется полярниками для создания адекватного режима

сон-бодрствование [36]. Сигнал (21) моделирует искусственное освещение в помещении, а с помощью сигнала (18) исследуется поведение системы в случае, когда интенсивность света изменяется по гармоническому закону, что сходно с освещенностью во время полярного дня.

Для каждого сигнала построен частотный спектр Фурье (рис. 3, в), по которому можно видеть, что все сигналы имеют постоянную составляющую, а основная гармоника соответствует периоду колебаний равному 24 часам.

2. Результаты

2.1. Положение физиологических маркеров в зависимости от формы светового профиля

В нормальном физиологическом режиме при достаточной интенсивности света циркадный и гомеостатический ритмы синхронизируются с суточным ритмом освещенности. При этом временные позиции фазовых маркеров постоянны ото дня ко дню при условии отсутствия каких-либо стрессовых или социально значимых событий.



Для вычислительного эксперимента была выбрана интенсивность светового сигнала формы «меандр» $I_{ext} = 500$ люкс, что соответствует верхней границе диапазона рекомендованной интенсивности искусственного освещения согласно ГОСТ Р 55710-2013 [38] (операционные залы банков, офисы и т. д.).

Далее была рассчитана соответствующая этой интенсивности мощность P_{meandr}^{500} . Наконец, были рассчитаны интенсивности исследуемых сигналов так, чтобы выполнялось условие равенства мощностей $P_{signal} = P_{meandr}^{500}$. Полученные значения максимальной суточной интенсивности I_{ext} оказались равны 578, 707 и 866 люкс для сигналов (18), (19) и (20) соответственно. Заметим, что полученные значения вполне реалистичны для естественного освещения и соответствуют пасмурному дню при значительной облачности.

Вычисления значений маркеров выполнялись по следующему протоколу: уравнения

модели интегрировались в течение времени 168 часов (1 неделя) для достижения стационарного режима в случае треугольного сигнала (20), затем 336 часов (2 недели) велась запись расчета для построения диаграммы, после чего без остановки тип сигнала изменялся на (19), еще через 336 часов – на (21) и далее – на (18).

Такой порядок следования сигналов был выбран на основе предварительных расчетов и соответствовал однонаправленному сдвигу положения маркеров. В целом выбранный вычислительный протокол позволял оценить как саму величину сдвига маркеров, так и их реакцию на смену сигнала, которая происходила в полночь, что обеспечивало гладкий (без скачка) переход между различными формами светового профиля. Полученные результаты проиллюстрированы на рис. 4.

Диаграмма показывает состояние системы (сон – фиолетовая заливка, бодрствование – желтая), а также положение циркадных и гомео-

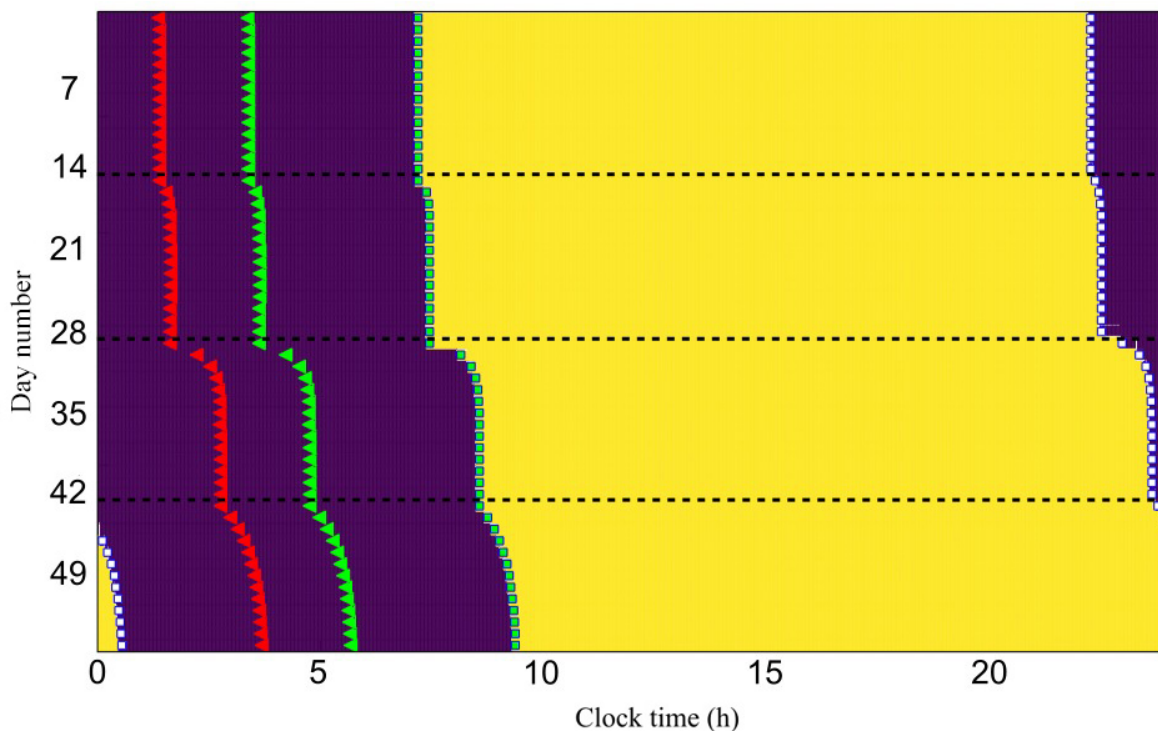


Рис. 4. Диаграмма модели, показывающая положение физиологических маркеров в течение 8 недель расчета при условии, что каждые 2 недели моделировался один из исследуемых световых профилей в следующей очередности (сверху вниз): треугольный, представленный положительной частью синуса, прямоугольный, косинусоидальный. Желтым цветом показано состояние бодрствования, фиолетовым – сна. Треугольниками обозначены циркадные маркеры: красным цветом – время пика мелатонина, зеленым – время минимума внутренней температуры (цвет онлайн)

Fig. 4. Model diagram showing the position of physiological markers during 8 weeks of calculation, provided that every 2 weeks one of the studied light profiles was modeled in the following order (from top to bottom): triangular, represented by the positive part of the sine, rectangular, cosine. The yellow color shows the waking state, and the purple color shows the sleep state. Triangles indicate circadian markers: red is the time of melatonin peak, green is the time of minimum core temperature (color online)



статических маркеров (красные треугольники – пик мелатонина, зеленые – минимум внутренней температуры, белые квадраты – время засыпания, зеленые – время пробуждения) в течение 8 недель расчета (вертикальная ось) по 2 недели для каждого профиля. Видно, что положения физиологических маркеров смещены относительно друг друга, но при этом остаются статичными. Примечательно, что в случае косинусоидального светового сигнала время перехода модели в состояние сна наступало уже после полуночи. Такое поведение связано с тем, что низкая интенсивность света, необходимая для полноценного сна, наступала позже, чем у других сигналов из-за гармоничности функции.

2.2. Смещение физиологических маркеров при уменьшении интенсивности света

Даже при значительном уменьшении интенсивности света циркадный и гомеостатический ритм остаются синхронизованы с 24-часовым суточным ритмом и взаиморасположение маркеров сохраняется день за днем. Однако временной

сдвиг между ними изменяется по-разному для разных световых профилей. Для количественной оценки этого эффекта мощность световых сигналов была уменьшена в 25 раз. Для прямоугольной формы сигнала (искусственная освещенность) это соответствует интенсивности в 100 люкс, что ниже допустимого предела для рабочих мест, но допустимо для производственных помещений типа складов. При естественном освещении это близко к освещенности при плотных грозовых облаках. По результатам вычислений была определена величина временного сдвига $\Delta t = t_p - t_{p/25}$ между временами наступления события при сигнале нормальной и уменьшенной мощности.

На рис. 5 полученные значения Δt представлены в виде диаграммы. Так как положение циркадных маркеров CBT_{min} и MEL_{peak} отличается на постоянный временной сдвиг [31], на рис. 5 показаны результаты только для MEL_{peak} .

Анализ диаграммы показывает, что:

- для всех профилей освещенности и для всех маркеров величина Δt положительна, т. е.

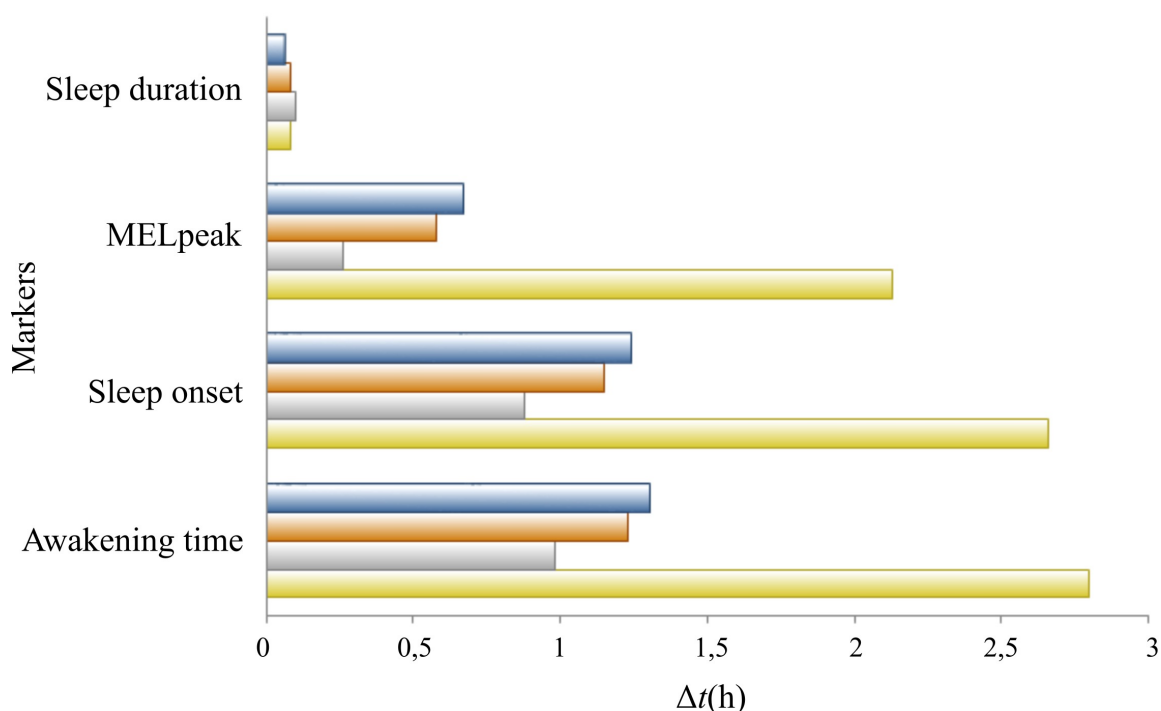


Рис. 5. Величина временного сдвига Δt циркадных и гомеостатических маркеров для разных профилей освещенности, вызванного уменьшением мощности в 25 раз по отношению к графикам, приведенным на рис. 4. Синим цветом обозначен треугольный сигнал; оранжевым – сигнал, представленный положительной частью синуса; серым – прямоугольный, желтым – косинусоидальный сигналы (цвет онлайн)

Fig. 5. Value of the time shift Δt of circadian and homeostatic markers for different illumination profiles, caused by a 25-fold decrease in power in relation to the graphs in Fig. 4. Blue – the triangular signal; orange – the signal represented by the positive part of the sine; gray – rectangular, yellow – cosine signals (color online)



событие при уменьшенной мощности светового сигнала наступает раньше;

- наиболее выражены изменения положения гомеостатических маркеров, в частности времени пробуждения (AT); вследствие этого появляется небольшое, порядка 5 минут, уменьшение продолжительности сна (SD);
- гомеостатические маркеры AT и SO смещаются заметно сильнее, чем циркадный MEL_{peak} ;
- наибольший сдвиг AT и SO наблюдается в случае косинусоидального светового профиля, в то время как SD в этом случае уменьшается наравне с другими исследуемыми сигналами. Иными словами, гармонически изменяющаяся интенсивность света оказывает более сильное влияние на моменты переключения между состояниями сон-бодрствование, чем на длительность самих состояний.

2.3. Рассинхронизация ритмов при слабой освещенности

В предыдущем параграфе была рассмотрена ситуация, когда все три ритма, а именно циркадный, гомеостатический и суточный, оставались синхронными и имели одинаковый период 24 часа. На рис. 6, где даны графики зависимости периодов циркадного (T_c) и гомеостатического (T_s) процессов от максимальной суточной интенсивности I_{ext} , этот режим отображен в виде прямой линии на уровне 24 часов.

Если продолжить уменьшать мощность светового сигнала, то при некотором значении интенсивности $I_{ext}=I_1$, различном для каждого из исследуемых световых профилей, происходит частичная рассинхронизация ритмов: циркадный и гомеостатический ритмы, оставаясь синхронными, перестают увлекаться суточным ритмом, т. е. их период уже не равен 24 часам. При дальнейшем уменьшении интенсивности,

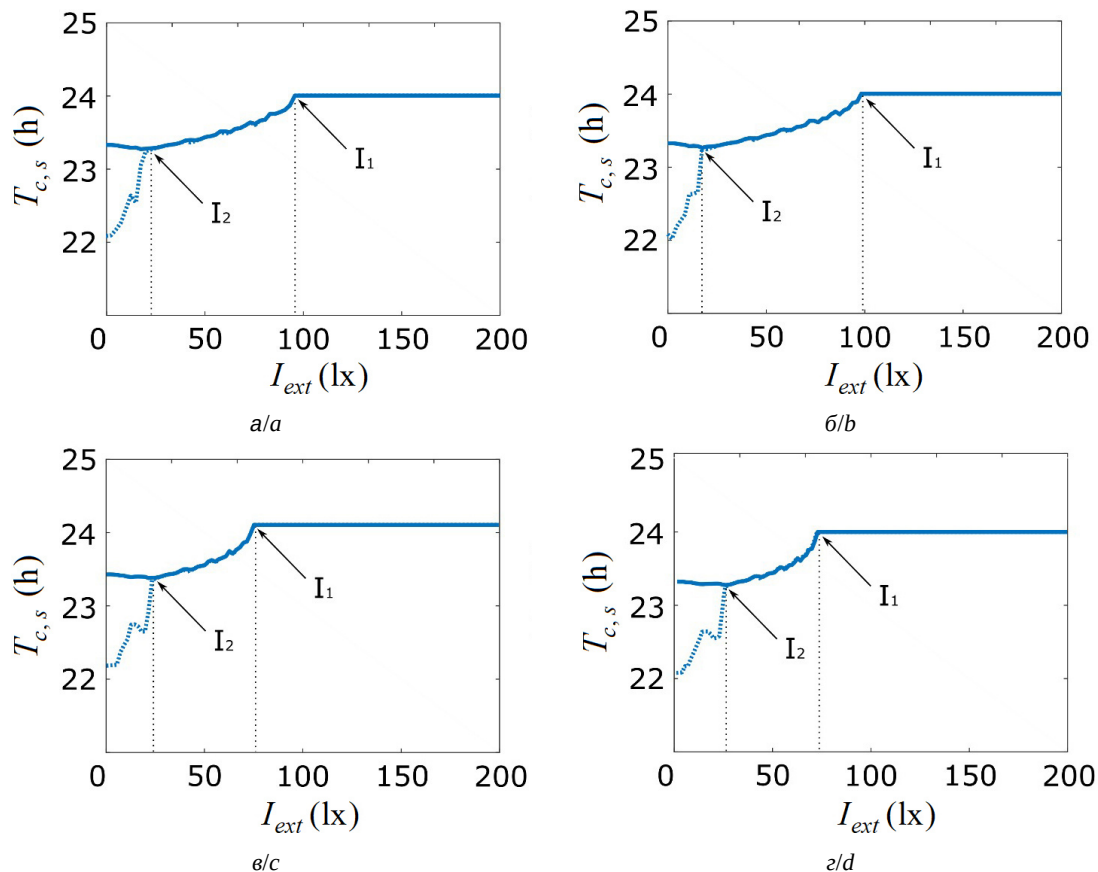


Рис. 6. Величина периода циркадного T_c (сплошная линия) и гомеостатического T_s (пунктирная линия) ритмов в зависимости от максимальной суточной интенсивности света I_{ext} для профиля, представленного: а – прямоугольным сигналом, б – косинусоидальным сигналом, в – положительной частью синуса, г – треугольным сигналом

Fig. 6. Period of circadian T_c (solid line) and homeostatic T_s (dashed line) rhythms depending on the maximum daily light intensity I_{ext} for the profile represented by: a – a rectangular signal, b – a cosine signal, c – a positive part sine, d – triangular signal



при достижении значения $I_{ext} = I_2$, происходит следующий этап рассинхронизации, когда T_c становится больше, чем T_s .

Для прямоугольного (рис. 6, а) и косинусоидального сигналов (рис. 6, б) промежутков интенсивности света, когда период $T_s = T_c$, но уже не равны 24 часам, длится дольше и начинается при больших значениях интенсивности. У косинусоидального сигнала полная рассинхронизация наступает при максимальной суточной интенсивности $I_2 = 17$ люкс, в то время как для остальных сигналов при значении около $I_2 = 25$ люкс.

Так как циркадные и гомеостатические маркеры привязаны к фазе соответствующих ритмов, их расположение в пределах 24-часового цикла и посуточное смещение отражают описанные выше изменения в динамике модели. В режиме частичной рассинхронизации при $I_2 < I_{ext} < I_1$ разность во времени между SO и AT, с одной стороны, и MEL_{peak} и СВТ_{min} с другой, остается постоянной, тогда как в области $I_{ext} < I_2$ их взаимное расположение изменяется каждые сутки.

На рис. 7, а представлена посуточная диаграмма работы модели для треугольного светового профиля при максимальной суточной интенсивности 50 люкс. Видно, что позиции маркеров согласованно смещаются при движении сверху вниз. На рис. 7, б, рассчитанном при $I_{ext} = 10$ люкс, картина менее упорядочена. На 14–15-й день модельного времени наблюдаются короткие эпизоды сна в середине дня, причем циркадные маркеры в это время лишь

немного сдвигаются, как бы не успевая за гомеостатическими. Такое явление возникает из-за того, что периоды T_s и T_c не равны друг другу (рис. 7, б). Разность фаз обоих осцилляторов нарастает постоянно, но неравномерно. Наблюдаются длительные промежутки времени, когда разность фаз почти постоянна, а затем возникают короткие моменты, когда она быстро увеличивается («перескок фазы»). В итоге количество возможных точек расчета циркадных маркеров становится меньше, чем гомеостатических.

Аналогичная картина наблюдается и для других исследуемых форм световых сигналов, с тем лишь отличием, что перескок фазы возникает в другое время или же в какие-то дни наблюдается разное положение маркеров. На фоне общей рассинхронизации в системе эту разницу очень трудно выявить, а отследить конкретно ее роль в общем состоянии практически невозможно. Таким образом, при низком освещении влияние формы суточного светового профиля на поведение системы пренебрежимо мало.

3. Обсуждение результатов

Результаты проведенного модельного исследования можно обсуждать как минимум с трех позиций: с точки зрения степени их соответствия экспериментальным данным, с точки зрения информативности и надежности использования самих маркеров как средств диагностики и, если использовать термины нелинейной динамики,

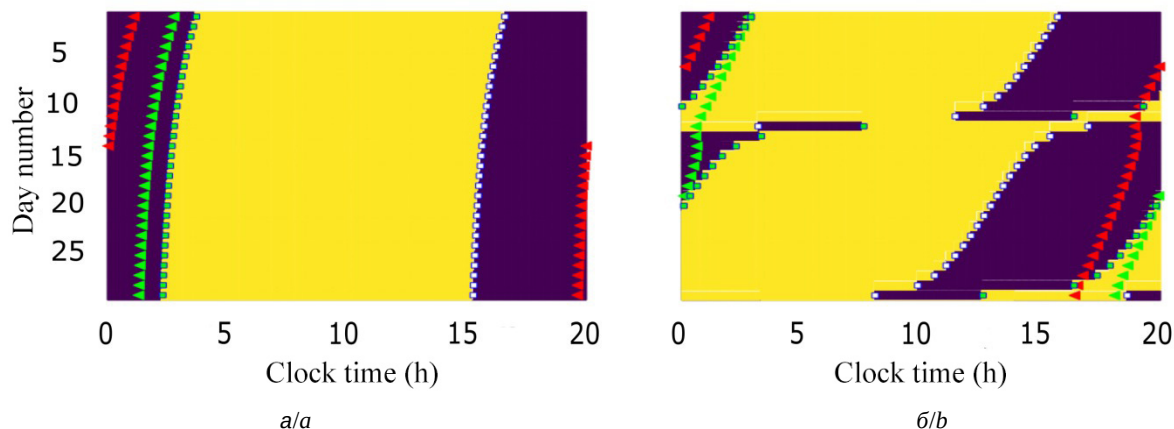


Рис. 7. Суточные диаграммы при треугольном световом профиле в случае частичной рассинхронизации (а), $I_{ext} = 50$ люкс, и полной рассинхронизации (б), $I_{ext} = 10$ люкс (цвет онлайн)

Fig. 7. Daily diagrams with a triangular light profile in the case of partial desynchronization (a), $I_{ext} = 50$ lux, and complete desynchronization (b), $I_{ext} = 10$ lux (color online)



с точки зрения бифуркационных механизмов наблюдаемых изменений в степени синхронности колебаний.

Степень соответствия экспериментальным данным

- В работе [39] отмечалось, что индивидуальная регуляция светового воздействия способствует широкому разбросу циркадных фаз человека. С этим согласуются полученные нами результаты о взаимозависимости между положением маркеров и типе светового профиля.
- Известно, что свет может разбудить человека раньше, чем хотелось бы, а также препятствовать засыпанию посредством влияния на циркадную систему и подавления синтеза мелатонина [40]. Правила гигиены сна включают запрет избыточного вечернего и ночного освещения [41]. Так, согласно [18], облегчение социального временного сдвига (social jetlag) эффективно достигается за счет снижения потребления вечернего света, задерживающего время сна и пробуждения. Причем чем сильнее интенсивность вечернего света, тем сильнее задержка. В нашем модельном исследовании подобное поведение наблюдалось в случае косинусоидального профиля, когда уход в сон происходил позже, чем при других циклах свет-темнота, из-за недостаточно низкой вечерней освещенности.
- Согласно экспериментальным данным, опубликованным в работах [42, 43], пик секреции мелатонина приходится на 2–3 часа ночи. В наших исследованиях MEL_{peak} (при достаточной дневной освещенности) для сигналов (21), (19) и (20) наблюдался в 2.86 ч, 2.31 ч и 2.20 ч соответственно. В случае косинусоидального сигнала время пика мелатонина значительно выходило за границы указанной области и составляло 4.98 ч.
- В работах [36, 44] приведены данные исследований светового профиля освещенности в полярных регионах. Авторы обзора [36] пришли к выводу, что для адекватного режима сон-бодрствование световой профиль освещенности должен включать увеличенную интенсивность при утреннем пробуждении, некоторое снижение интенсивности с последующим увеличением после обеда и постепенное снижение интенсивности

света во второй половине дня вплоть до времени отхода ко сну. В нашем модельном исследовании этим требованиям отвечают два сигнала: (20), треугольный, и (21), положительная полуволна синуса. Эти два сигнала оказались близки по воздействию и показали умеренный сдвиг маркеров по сравнению с косинусоидальным профилем (18), который явно напоминает естественный световой профиль освещенности в полярных регионах в летний период.

Информативность и надежность использования циркадных и гомеостатических маркеров для оценки качества сна

- Положение маркеров зависит от формы светового профиля. Его особенности должны учитываться при разработке экспериментальных протоколов.
- В условиях достаточной освещенности разность позиций циркадных и гомеостатических маркеров слабо зависит от конкретной формы светового профиля. В то же время расположение обоих типов маркеров в пределах 24-часового цикла изменяется существенно.
- Чем слабее интенсивность света, тем сильнее форма светового сигнала влияет на взаимную фазу циркадного и гомеостатического процессов. В то же время продолжительность сна меняется мало. Кроме того, при уменьшении интенсивности света уменьшается и временной сдвиг между временем пробуждения и пиком мелатонина.
- В условиях слабой освещенности, ниже порога синхронизации с 24-часовым ритмом, имеется интервал значений интенсивности света $I_2 < I_{ext} < I_1$, где взаимное положение циркадных и гомеостатических маркеров все еще несет информацию. При рассинхронизации всех ритмов, т. е. когда интенсивность ниже критической $I_{ext} < I_2$, взаимное положение маркеров уже не несет информацию, и, следовательно, требуется переходить к оценке их динамики во времени.

Интерпретация полученных результатов с применением терминов нелинейной динамики

Здесь ситуация неоднозначна. С одной стороны, исследуемая нами модель состоит из двух связанных автоколебательных систем, находящихся под действием внешней периодической силы, следовательно, предполагается трактовка



ее динамики с точки зрения теории синхронизации. Действительно, наблюдаемая эволюция периодов внутренних ритмов системы при изменении интенсивности хорошо укладывается в рамки классического механизма синхронизации захватом частот и фаз [45, 46], при котором амплитуда и форма колебаний подсистем меняются мало, в то время как их частота плавно сдвигается до совпадения с частотой другой подсистемы либо внешнего сигнала.

С другой стороны, трактовать динамику модели в рамках теории бифуркаций непросто. Предположительно, обсуждаемым изменениям степени синхронности соответствуют седлоузловые бифуркации торов и циклов на поверхности трехмерного и двумерного торов соответственно. Вычислительная диагностика этих бифуркаций представляет собой отдельную и непростую задачу, выходящую за рамки нашей работы.

Заключение

В настоящей работе было исследовано влияние светового профиля на циркадные и гомеостатические маркеры процесса сон-бодрствование. Опираясь на полученные результаты, можно говорить о необходимости учитывать суточный профиль освещенности при проведении исследований о влиянии света на внутренние циклы человека. Также стоит отметить, что при любом световом профиле для синхронизации ритмов необходимо достаточное значение дневной интенсивности света, а для наиболее оптимального расположения физиологических маркеров важно, чтобы ночью было максимально темно.

Как основное ограничение, так и перспективы развития нашего исследования определяются особенностями использованной модельной системы. Наиболее существенным ограничением является крайне упрощенное представление взаимодействия с другими нейронными ядрами в форме постоянных во времени уровней активности (параметры A_v и A_m).

Как результат, модель не учитывает наличие не-световых (пищевых, социальных, психо-эмоциональных) факторов, существенно влияющих на процесс переключения между сном и бодрствованием. В этом плане развитие модельной системы может потребовать дополнения описанных выше результатов на предмет устойчивости к шумоподобному внешнему сигналу либо к наличию ультрадианных ритмов во внешнем сигнале.

Список литературы/References

1. Duffy J. F., Wright Jr. K. P. Entrainment of the human circadian system by light. *Journal of Biological Rhythms*, 2005, vol. 20, no. 4, pp. 326–338. <https://doi.org/10.1177/0748730405277983>
2. LeGates T. A., Fernandez D. C., Hattar S. Light as a central modulator of circadian rhythms, sleep and affect. *Nature Reviews Neuroscience*, 2014, vol. 15, no. 7, pp. 443–454. <https://doi.org/10.1038/nrn3743>
3. Benloucif S., Guico M. J., Reid K. J., Wolfe L. F., 'Hermite-Baériaux M., Zee P. C. Stability of melatonin and temperature as circadian phase markers and their relation to sleep times in humans. *Journal of Biological Rhythms*, 2005, vol. 20, no. 2, pp. 178–188. <https://doi.org/10.1177/0748730404273983>
4. Borbly A. A. From slow waves to sleep homeostasis: New perspectives. *Archives Italiennes de Biologie*, 2001, vol. 139, no. 1, pp. 53–61.
5. Woelders T., Beersma D. G., Gordijn M. C., Hut R. A., Wams E. J. Daily light exposure patterns reveal phase and period of the human circadian clock. *Journal of Biological Rhythms*, 2017, vol. 32, no. 3, pp. 274–286. <https://doi.org/10.1177/0748730417696787>
6. Baehr E. K., Revelle W., Eastman C. I. Individual differences in the phase and amplitude of the human circadian temperature rhythm: With an emphasis on morningness–eveningness. *Journal of Sleep Research*, 2000, vol. 9, no. 2, pp. 117–127. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2869.2000.00196.x>
7. Dumont M., Beaulieu C. Light exposure in the natural environment: Relevance to mood and sleep disorders. *Sleep Medicine*, 2007, vol. 8, no. 6, pp. 557–565. <https://doi.org/10.1016/j.sleep.2006.11.008>
8. Healy K. L., Morris A. R., Liu A. C. Circadian synchrony: Sleep, nutrition, and physical activity. *Frontiers in Network Physiology*, 2021, vol. 1, article no. 732243. <https://doi.org/10.3389/fnetp.2021.732243>
9. Boivin D. B., Boudreau P. Impacts of shift work on sleep and circadian rhythms. *Pathologie Biologie*, 2014, vol. 62, no. 5, pp. 292–301. <https://doi.org/10.1016/j.patbio.2014.08.001>
10. Kervezee L., Kosmadopoulos A., Boivin D. B. Metabolic and cardiovascular consequences of shift work: The role of circadian disruption and sleep disturbances. *European Journal of Neuroscience*, 2020, vol. 51, no. 1, pp. 396–412. <https://doi.org/10.1111/ejn.14216>
11. Mohd Azmi N. A. S., Juliana N., Mohd Fahmi Teng N. I., Azmani S., Das S., Effendy N. Consequences of circadian disruption in shift workers on chrononutrition and their psychosocial well-being. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, vol. 17, no. 6, article no. 2043. <https://doi.org/10.3390/ijerph17062043>
12. Bonmati-Carrion M. A., Arguelles-Prieto R., Martinez-Madrid M. J., Reiter R., Hardeland R., Rol M. A., Madrid J. A. Protecting the melatonin rhythm through circadian healthy light exposure. *International Journal of Molecular Sciences*, 2014, vol. 15, no. 12, pp. 23448–23500. <https://doi.org/10.3390/ijms151223448>



13. Casjens S., Brenscheidt F., Tisch A., Beermann B., Bünning T., Behrens T., Rabstein S. Social jetlag and sleep debts are altered in different rosters of night shift work. *PLoS ONE*, 2022, vol. 17, no. 1, article no. e0262049. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0262049>
14. Hulsege G., Loef B., van Kerkhof L. W., Roenneberg T., van der Beek A. J., Proper K. I. Shift work, sleep disturbances and social jetlag in healthcare workers. *Journal of Sleep Research*, 2019, vol. 28, no. 4, article no. e12802. <https://doi.org/10.1111/jsr.12802>
15. Súdý Á. R., Ella K., Bódizs R., Káldi K. Association of social jetlag with sleep quality and autonomic cardiac control during sleep in young healthy men. *Frontiers in Neuroscience*, 2019, vol. 13, article no. 950. <https://doi.org/10.3389/fnins.2019.00950>
16. Deacon S., Arendt J. Adapting to phase shifts. I. An experimental model for jet lag and shift work. *Physiology & Behavior*, 1996, vol. 59, no. 4–5, pp. 665–673. [https://doi.org/10.1016/0031-9384\(95\)02147-7](https://doi.org/10.1016/0031-9384(95)02147-7)
17. Zhang F., Li W., Li H., Gao S., Sweeney J. A., Jia Z., Gong Q. The effect of jet lag on the human brain: A neuroimaging study. *Human Brain Mapping*, 2020, vol. 41, no. 9, pp. 2281–2291. <https://doi.org/10.1002/hbm.24945>
18. Skeldon A. C., Phillips A. J. K., Dijk D. J. The effects of self-selected light-dark cycles and social constraints on human sleep and circadian timing: A modeling approach. *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, no. 1, pp. 1–14. <https://doi.org/10.1038/srep45158>
19. Putilov A. A., Verevkin E. G. Simulation of the ontogeny of social jet lag: A shift in just one of the parameters of a model of sleep-wake regulating process accounts for the delay of sleep phase across adolescence. *Frontiers in Physiology*, 2018, vol. 9, article no. 1529. <https://doi.org/10.3389/fphys.2018.01529>
20. van Leeuwen W. M. A., Pekcan C., Barnett M., Kecklund G. Mathematical modelling of sleep and sleepiness under various watch keeping schedules in the maritime industry. *Marine Policy*, 2021, vol. 130, article no. 104277. <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2020.104277>
21. Dumont M., Benhaberou-Brun D., Paquet J. Profile of 24-h light exposure and circadian phase of melatonin secretion in night workers. *Journal of Biological Rhythms*, 2001, vol. 16, no. 5, pp. 502–511. <https://doi.org/10.1177/074873001129002178>
22. Stefani O., Freyburger M., Veitz S., Basishvili T., Meyer M., Weibel J., Kobayashi K., Shirakawa Y., Cajochen C. Changing color and intensity of LED lighting across the day impacts on circadian melatonin rhythms and sleep in healthy men. *Journal of Pineal Research*, 2021, vol. 70, no. 3, article no. e12714. <https://doi.org/10.1111/jpi.12714>
23. Wright K. P., McHill A. W., Birks B. R., Griffin B. R., Rusterholz T., Chino E. D. Entrainment of the human circadian clock to the natural light-dark cycle. *Current Biology*, 2013, vol. 23, no. 16, pp. 1554–1558. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2013.06.039>
24. Postnova S., Lockley S. W., Robinson P. A. Sleep propensity under forced desynchrony in a model of arousal state dynamics. *Journal of Biological Rhythms*, 2016, vol. 31, no. 5, pp. 498–508. <https://doi.org/10.1177/0748730416658806>
25. Borbély A. A. A two process model of sleep regulation. *Human Neurobiology*, 1982, vol. 1, no. 3, pp. 195–204.
26. Phillips A. J. K., Robinson P. A. A quantitative model of sleep-wake dynamics based on the physiology of the brainstem ascending arousal system. *Journal of Biological Rhythms*, 2007, vol. 22, no. 2, pp. 167–179. <https://doi.org/10.1177/0748730406297512>
27. Hilaire M. A. S., Klerman E. B., Khalsa S. B. S., Wright Jr. K. P., Czeisler C. A., Kronauer R. E. Addition of a non-photic component to a light-based mathematical model of the human circadian pacemaker. *Journal of Theoretical Biology*, 2007, vol. 247, no. 4, pp. 583–599. <https://doi.org/10.1016/j.jtbi.2007.04.001>
28. Berson D. M. Strange vision: Ganglion cells as circadian photoreceptors. *Trends in Neurosciences*, 2003, vol. 26, no. 6, pp. 314–320. [https://doi.org/10.1016/s0166-2236\(03\)00130-9](https://doi.org/10.1016/s0166-2236(03)00130-9)
29. Wong K. Y., Dunn F. A., Graham D. M., Berson D. M. Synaptic influences on rat ganglion-cell photoreceptors. *The Journal of Physiology*, 2007, vol. 582, no. 1, pp. 279–296. <https://doi.org/10.1113/jphysiol.2007.133751>
30. May C. D., Dean D. A., Jewett M. E. A revised definition of core body temperature phase that incorporates both state variables of a limit-cycle human circadian pacemaker model improves model stability at low circadian amplitudes. *Society for Research on Biological Rhythms Annual Meeting*. Jacksonville, FL, 2002, pp. 22–26.
31. Shanahan T. L., Czeisler C. A. Light exposure induces equivalent phase shifts of the endogenous circadian rhythms of circulating plasma melatonin and core body temperature in men. *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, 1991, vol. 73, no. 2, pp. 227–235. <https://doi.org/10.1210/jcem-73-2-227>
32. Zeitzer J. M., Dijk D.-J., Kronauer R. E., Brown E. N., Czeisler Ch. A. Sensitivity of the human circadian pacemaker to nocturnal light: melatonin phase resetting and suppression. *The Journal of Physiology*, 2000, vol. 526, no. 3, pp. 695–702. <https://doi.org/10.1111/j.1469-7793.2000.00695.x>
33. Wright K. P. Jr., Gronfier C., Duffy J. F., Czeisler Ch. A. Intrinsic period and light intensity determine the phase relationship between melatonin and sleep in humans. *Journal of Biological Rhythms*, 2005, vol. 20, no. 2, pp. 168–177. <https://doi.org/10.1177/0748730404274265>
34. Nowozin C., Wahnschaffe A., Rodenbeck A., Zeeuw J., Hadel S., Kozakov R., Schopp H., Munch M., Kunz D. Applying melanopic lux to measure biological light effects on melatonin suppression and subjective sleepiness. *Current Alzheimer Research*, 2017, vol. 14, no. 10, pp. 1042–1052. <https://doi.org/10.2174/1567205014666170523094526>
35. Papatsimpa Ch., Linnartz J.-P. Personalized office lighting for circadian health and improved sleep. *Sensors*, 2020, vol. 20, no. 16, article no. 4569. <https://doi.org/10.3390/s20164569>



36. Arendt J. Biological rhythms during residence in polar regions. *Chronobiology International*, 2012, vol. 29, no. 4, pp. 379–394. <https://doi.org/10.3109/07420528.2012.668997>
37. Bellia L., Fragliasso F. New parameters to evaluate the capability of a daylight-linked control system in complementing daylight. *Building and Environment*, 2017, vol. 123, pp. 223–242. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2017.07.001>
38. GOST R 55710–2013. Lighting of indoor work places. Norms and methods of measuring from 01.07.2014 (reissue – October 2016). National standard of Russian Federation. Available at: <http://docs.cntd.ru/document/1200105707> (accessed April 20, 2023)
39. McHill A. W., Sano A., Hilditch C. J., Barger L. K., Czeisler Ch. A., Picard R., Klerman E. B. Robust stability of melatonin circadian phase, sleep metrics, and chronotype across months in young adults living in real-world settings. *Journal of Pineal Research*, 2021, vol. 70, no. 3, pp. e12720. <https://doi.org/10.1111/jpi.12720>
40. Gooley J. J., Chamberlain K., Smith K. A., Khalsa S. B. S., Rajaratnam Sh. M. W., Van Reen E., Zeitzer J. M., Czeisler Ch. A., Lockley S. W. Exposure to room light before bedtime suppresses melatonin onset and shortens melatonin duration in humans. *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, 2011, vol. 96, no. 3, pp. E463–E472. <https://doi.org/10.1210/jc.2010-2098>
41. Ellis J. G., Allen S. F. Chapter 11. Sleep hygiene and the prevention of chronic insomnia. In: Grandner M. A., ed. *Sleep and Health*. Academic Press, 2019, pp. 137–145. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815373-4.00011-3>
42. Cutolo M., Maestroni G. J. M., Otsa K., Aakre O., Villaggio B., Capellino S., Montagna P., Fazzuoli L., Veldi T., Peets T., Hertens E., Sulli A. Circadian melatonin and cortisol levels in rheumatoid arthritis patients in winter time: A North and South Europe comparison. *Annals of the Rheumatic Diseases*, 2005, vol. 64, no. 2, pp. 212–216. <https://doi.org/10.1136/ard.2004.023416>
43. Carter M. D., Juurlink D. N. Melatonin. *CMAJ*, 2012, vol. 184, no. 17, pp. 1923–1923. <https://doi.org/10.1503/cmaj.111765>
44. Spinelli E., Werner J. Jr. Human adaptative behavior to antarctic conditions: A review of physiological aspects. *WIREs Mechanisms of Disease*, 2022, vol. 14, no. 5, article no. e1556. <https://doi.org/10.1002/wsbm.1556>
45. Pikovsky A., Rosenblum M., Kurths J. *Synchronization: A universal concept in nonlinear sciences*. Cambridge University Press, 2003. 443 p.
46. Balanov A., Janson N., Postnov D., Sosnovtseva O. *From simple to complex*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2009. 426 p.

Поступила в редакцию 06.06.2023; одобрена после рецензирования 28.07.2023; принята к публикации 25.08.2023
The article was submitted 06.06.2023; approved after reviewing 28.07.2023; accepted for publication 25.08.2023



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 4. С. 342–353

Izvestiya of Saratov University. Physics, 2023, vol. 23, iss. 4, pp. 342–353

<https://fizika.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-342-353>, EDN: OGMTAC

Научная статья

УДК 577.322.7:535.373:535.372



Метод люминесцентного зонда в изучении взаимодействия гликированных с негликированными сывороточными альбуминами человека

В. И. Кочубей^{1,3✉}, А. Б. Правдин¹, А. Г. Мельников², Д. А. Быков², Г. В. Мельников²

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

²Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А., Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77

³Томский национальный исследовательский государственный университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36

Кочубей Вячеслав Иванович, доктор физико-математических наук, ¹профессор кафедры оптики и биофотоники; ³ведущий научный сотрудник междисциплинарной лаборатории лазерного молекулярного имиджинга и машинного обучения, saratov_gu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7834-9067>

Правдин Александр Борисович, кандидат химических наук, доцент кафедры оптики и биофотоники, pravdinab@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3977-3521>

Мельников Андрей Геннадьевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Физика», agmelnikov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8662-3206>

Быков Денис Андреевич, аспирант кафедры «Физика», robokop2468.bykov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6681-9922>

Мельников Геннадий Васильевич, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры «Физика», melnikov-gv@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4708-2256>

Аннотация. Развитие и функционирование всех живых существ заканчивается неизбежным процессом старения, в результате которого подавляется деятельность всех органов и организма в целом, что приводит к неминуемой смерти. Одной из причин старения считают гликирование белков. Этот процесс протекает на протяжении всей жизни, но с возрастом он усиливается. Гликирование белков – это реакция ковалентного соединения свободных аминогрупп белков и восстанавливающих углеводов, которая протекает без участия ферментов и приводит к нарушению функций белков. Этот процесс является нерегулируемым, так как происходит без участия биологических катализаторов. В результате гликирования белков у человека в организме возникают воспалительные процессы, и развивается ряд таких заболеваний, как инфаркт, инсульт, атеросклероз, катаракта, гликемия, болезнь Альцгеймера, сахарный диабет и др. В задачах медицинской диагностики необходимы методы контроля состояния белков в организме человека, сывороточного альбумина человека (САЧ). В связи с этим работа посвящена изучению процессов взаимодействия глобул сывороточного альбумина человека (САЧ) с глобулами гликированного сывороточного альбумина человека (гСАЧ). Установлено, что интенсивность и кинетика затухания замедленной флуоресценции и фосфоресценции люминесцентного зонда эозина, связанного с белками, чувствительны к соотношению гликированных и негликированных белков в растворе. Для объяснения возрастания интенсивности и времени жизни фосфоресценции эозина при переходе от раствора САЧ к смеси САЧ с гСАЧ сделано предположение, что глобулы САЧ и гСАЧ в результате диффузионных встреч образуют комплекс состава гСАЧ-САЧ, вращательная подвижность которого гораздо меньше, чем отдельно глобул САЧ и гСАЧ. Образование комплекса подтверждается возрастанием анизотропии замедленной флуоресценции и фосфоресценции эозина в смеси САЧ с гСАЧ. Полученные результаты проделанной работы можно использовать для диагностики наличия комплекса гликированных с негликированными белками в плазме крови человека.

Ключевые слова: гликированный САЧ, негликированный САЧ, глюкоза, эозин Y, фосфоресценция, анизотропия

Для цитирования: Кочубей В. И., Правдин А. Б., Мельников А. Г., Быков Д. А., Мельников Г. В. Метод люминесцентного зонда в изучении взаимодействия гликированных с негликированными сывороточными альбуминами человека // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 4. С. 342–353. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-342-353>, EDN: OGMTAC

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Luminescent probe method in the study of the interaction of glycosylated human serum albumin with non-glycosylated human serum albumin

V. I. Kochubey^{1,3✉}, A. B. Pravdin¹, A. G. Melnikov², D. A. Bykov², G. V. Melnikov²

¹Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410019, Russia

© Кочубей В. И., Правдин А. Б., Мельников А. Г., Быков Д. А., Мельников Г. В., 2023



²Saratov State Technical University, 77 Polytechnicheskaya St., Saratov 410054, Russia

³Tomsk National Research State University, 36 Lenin Ave., Tomsk 634050, Russia

Vyacheslav I. Kochubey^{1,3}, saratov_gu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7834-9067>

Aleksander B. Pravdin¹, pravdinab@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3977-3521>

Aleksander G. Melnikov², agmelnikov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8662-3206>

Denis A. Bykov², robokop2468.bykov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6681-9922>

Gennady V. Melnikov², melnikov-gv@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4708-2256>

Abstract. Background and Objectives: The development and functioning of all living beings ends with the inevitable aging process, as a result of which the activity of all organs and the body as a whole is suppressed, which leads to imminent death. Protein glycation is considered to be one of the causes of aging. This process takes place throughout life, but it intensifies with age. Protein glycation is a reaction of covalent coupling of free amino groups of proteins and reducing carbohydrates, which proceeds without the participation of enzymes and leads to disruption of protein functions. This process is unregulated, as it occurs without the participation of biological catalysts. As a result of glycation of proteins in humans, inflammatory processes occur in the body and a number of diseases such as heart attack, stroke, atherosclerosis, cataract, glycemia, Alzheimer's disease, diabetes mellitus, etc. develop. In the tasks of medical diagnostics, methods of monitoring the state of proteins in the human body are necessary. In this regard, the work is devoted to the study of the processes of interaction of human serum albumin globules (HSA) with globules of human glycosylated serum albumin (gHSA). **Materials and Methods:** In conducting a study of the spectral-kinetic characteristics of the eosin luminescent probe in solutions of glycosylated and non-glycosylated HSA, as well as in a mixture of glycosylated and non-glycosylated HSA, an exponential dependence of the second order was used to approximate the dependencies of DF (delayed fluorescence) and PHOS (phosphorescence), and an anisotropy equation was used to assume the formation of the gHSA-HSA complex. **Results:** It has been found that the intensity and kinetics of quenching of delayed fluorescence and phosphorescence of the eosin fluorescent probe associated with proteins are sensitive to the ratio of glycosylated and non-glycosylated proteins in solution. To explain the increase in the intensity and lifetime of eosin phosphorescence during the transition from a solution of HSA to a mixture of HSA and gHSA, it is assumed that the globules of HSA and gHSA form a complex of the composition of gHSA-HSA, as a result of diffusion encounters. The rotational mobility of this complex is much less than the separate globules of HSA and gHSA. The formation of the complex is confirmed by an increase in the anisotropy of delayed fluorescence and phosphorescence of eosin in a mixture of HSA and gHSA. **Conclusion:** The obtained results of the work can be used to diagnose the presence of a complex of glycosylated with non-glycosylated proteins in human blood plasma.

Keywords: glycosylated HSA, non-glycosylated HSA, glucose, eosin Y, phosphorescence, anisotropy

For citation: Kochubey V. I., Pravdin A. B., Melnikov A. G., Bykov D. A., Melnikov G. V. Luminescent probe method in the study of the interaction of glycosylated human serum albumin with non-glycosylated human serum albumin. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2023, vol. 23, iss. 4, pp. 342–353 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-342-353>, EDN: OGMTAC

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC0-BY 4.0)

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется поиску все новых способов ранней диагностики целого ряда заболеваний. Для задач медицинской диагностики ряда заболеваний, в том числе и такого как сахарный диабет, востребованы флуоресцентные методы контроля состояния транспортных белков организма, сывороточного альбумина человека (САЧ) [1, 2].

Исследования степени гликирования гемоглобинов и белков плазмы крови показали, что они являются более информативными по сравнению с определением уровня сахара в крови [3, 4]. Уровень сахара в крови является секундным показателем, зависимым от многих факторов – приема пищи, физической нагрузки, эмоционального состояния [5–8]. Показатели гликированного гемоглобина (ГГ) и гликированных белков (ГБ) плазмы крови информативны на протяжении длительного времени [9]. Из-за более короткой продолжительности жизни ГБ (12–21 день) [10–12] определение наличия

этого альбумина позволяет реализовать гликемический контроль пациента в течение 2–3 недель [13], в то время как время жизни ГГ составляет 60–120 дней [10, 11]. Сывороточный альбумин человека имеет более короткий период полураспада, чем у гемоглобина [14], поэтому для оценки эффективности лечения наиболее показательными являются ГБ [15], так как позволяют получать данные за более короткий период времени.

Известно [16], что гликирование приводит к изменению структуры белков, в том числе и транспортных, что приводит к увеличению жесткости глобулы белка за счет увеличения поперечных сшивков внутри его глобулы.

Одним из самых чувствительных методов является люминесцентный, позволяющий осуществлять неразрушающий контроль состояний белков плазмы крови.

Для определения структурных изменений в белках с успехом применяются люминесцентные методы, основанные на наблюдении флуоресценции [17] и фосфоресценции [18] хромо-



форов белков. Однако число люминесцирующих хромофоров белков ограничено и их квантовый выход люминесценции незначителен [18], поэтому для исследования структурных перестроек в белках применяются флуоресцентные зонды [19, 20], обладающие высоким квантовым выходом свечения и способностью сорбироваться в определенных местах глобулы белка.

Кроме того, чувствительность люминесценции зондов к изменению микроокружения зондов позволяет исследовать структурные перестройки в сывороточном альбумине при переходе к гликированным САЧ. Структурные перестройки в глобулах САЧ при гликировании могут приводить к изменению микроокружения молекул люминесцентных зондов, связанных с глобулами САЧ. Поэтому изменения, вызванные гликированием альбумина, можно зарегистрировать по изменениям люминесцентных характеристик зонда, чувствительного к конформации белка. Для исследования процессов перспективно использовать долгоживущее излучение зонда – фосфоресценцию (ФОСФ) и замедленную флуоресценцию (ЗФ). Значительное время жизни ФОСФ и ЗФ зонда по сравнению с флуоресценцией позволяет изучить более медленные процессы, происходящие в структурных изменениях глобулы САЧ.

Одной из проблем, возникающих при таких исследованиях, является наличие в плазме крови одновременно гликированного и негликированного альбумина, различающихся структурой и, следовательно, характеристиками люминесценции внедренных в них зондов. Кроме того, возможно изменение люминесценции зонда вследствие взаимодействия гликированного и негликированного альбумина между собой.

С целью изучения взаимодействия люминесцентного зонда эозина с гликированным и негликированными белками нами были проведены исследования спектрально-кинетических характеристик люминесцентного зонда эозина в растворах гликированных и негликированных САЧ, а также в смеси гликированных и негликированных САЧ.

1. Материалы и методы

В качестве люминесцентного зонда нами выбран наиболее перспективный зонд – эозин Y, который обладает довольно высоким квантовым выходом флуоресценции ($\Phi_{\text{фл}} = 0.67$) [21] и фосфоресценции 0.001 [22], а также эффективно

связывается с САЧ [23], поскольку является диахионом в водных средах.

Исследуемые растворы эозина концентрацией $4 \cdot 10^{-6}$ М готовили в фосфатном буфере pH 7.4. Выбор именно этой концентрации обусловлен тем, что при этом сведено к минимуму концентрационное тушение возбужденных синглетных и триплетных состояний эозина. Для наблюдения ЗФ и ФОСФ из раствора удаляли кислород. Удаление кислорода из исследуемых растворов производилось химическим способом [24–26] при помощи сульфита натрия (производство «Реахим», Россия, «ч.д.а.»), концентрация которого в растворе составляла 0.01 М. При выбранной концентрации сульфита натрия нами не наблюдалось образование фотохимических продуктов взаимодействия эозина с сульфитом натрия, изученных в работе [27], а также изменение свойств белков [28].

Нами исследовался транспортный белок – сывороточный альбумин человека. Он является наиболее распространенным белком в организме человека, что и определяет актуальность проведения исследований с использованием САЧ. САЧ содержит гидрофильные и одну гидрофобную группу, поэтому этот белок достаточно хорошо сорбирует используемые в работе молекулы эозина как в приповерхностном слое глобулы САЧ, так и в глубинных областях [29, 30]. В работе использован САЧ (Sigma Aldrich, США, каталожный номер A8763), а также гликированный САЧ (Sigma Aldrich, США, каталожный номер A8301, с содержанием 99% основного вещества), представляющий собой кристаллизованную структуру HSA со связанной глюкозой с открытой цепью (GLO) на участке Садлоу I.

САЧ и гСАЧ растворялись в фосфатном буфере, содержащем $\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{KH}_2\text{PO}_4$ 0.15 М, pH 7.4. Концентрации САЧ и гСАЧ были выбраны равными 1 мг/мл. Такую концентрацию обычно используют при исследовании белков люминесцентными методами [31]. Для изучения взаимодействия гликированных белков с негликированными проводилось смешивание по объему САЧ и гСАЧ в отсутствие свободной глюкозы в соотношении 1 : 1.

Спектры люминесценции, замедленной флуоресценции (ЗФ) и фосфоресценции (ФОСФ) регистрировались на флуориметре Cary Eclipse (Agilent Technologies, USA), поляризационные спектры регистрировались на флуориметре LS55 (Perkin Elmer, USA).



2. Результаты

С целью изучения взаимодействия люминесцентного зонда эозина с гликированными и негликированными белками нами были получены спектры возбуждения и флуоресценции зонда эозина в САЧ, гСАЧ и смеси гСАЧ и САЧ состава 1 : 1 (рис. 1, 2).

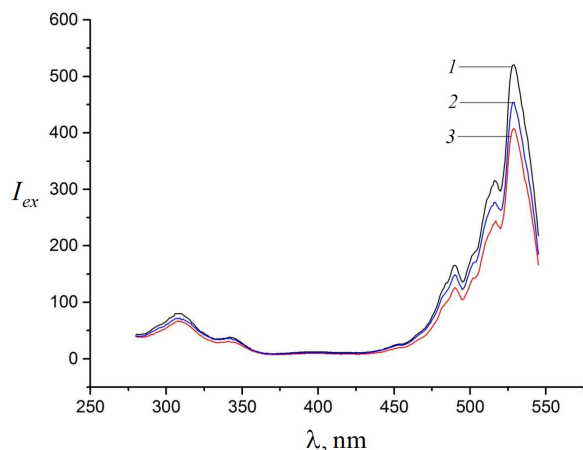


Рис. 1. Спектры возбуждения эозина ($\lambda_{\text{фл}} = 550$ нм): 1 – в смеси гСАЧ и САЧ, 2 – в САЧ и 3 – в гСАЧ

Fig. 1. Excitation spectra of eosin ($\lambda_{\text{fl}} = 550$ nm): 1 – in a mixture of gHSA and HSA, 2 – in HSA and 3 – in gHSA

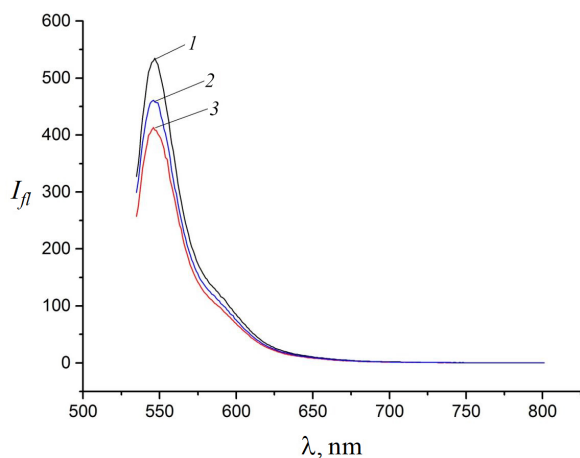


Рис. 2. Спектры флуоресценции эозина ($\lambda_{\text{возб}} = 530$ нм): 1 – в смеси гСАЧ и САЧ, 2 – в САЧ и 3 – в гСАЧ

Fig. 2. Fluorescence spectra of eosin ($\lambda_{\text{ex}} = 530$ nm): 1 – in a mixture of gHSA and HSA, 2 – in HSA and 3 – in gHSA

Из полученных спектров следует, что интенсивность флуоресценции изменяется при гликировании. В случае гликированного альбумина интенсивность уменьшается, что свидетельствует о наличии процессов тушения. В смеси альбуминов, как и следовало ожидать, наблюдается среднее значение интенсивности по отношению к исходным растворам.

При регистрации спектров замедленной флуоресценции и фосфоресценции картина изменяется (рис. 3). В смеси гликированного и негликированного альбумина интенсивность растет по сравнению с исходными растворами.

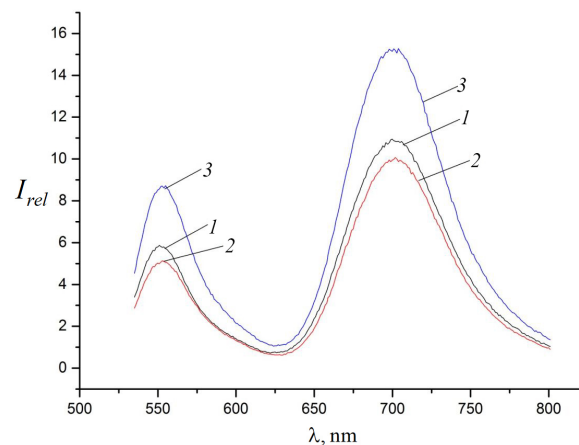


Рис. 3. Спектры замедленной флуоресценции ($\lambda_{\text{max}} = 560$ нм) и фосфоресценции ($\lambda_{\text{max}} = 700$ нм) эозина ($C = 4 \cdot 10^{-6}$ М): 1 – в САЧ ($C = 1.5 \cdot 10^{-5}$ М), 2 – в гСАЧ ($C = 1.5 \cdot 10^{-5}$ М), 3 – в смеси состава 1 : 1 САЧ ($C = 0.75 \cdot 10^{-5}$ М) и гСАЧ ($C = 0.75 \cdot 10^{-5}$ М)

Fig. 3. Spectra of delayed fluorescence ($\lambda_{\text{max}} = 560$ nm) and phosphorescence ($\lambda_{\text{max}} = 700$ nm) of eosin ($C = 4 \cdot 10^{-6}$ M): 1 – in HSA ($C = 1.5 \cdot 10^{-5}$ M), 2 – in gHSA ($C = 1.5 \cdot 10^{-5}$ M) and 3 – in a mixture of 1 : 1 HSA ($C = 0.75 \cdot 10^{-5}$ M) and gHSA ($C = 0.75 \cdot 10^{-5}$ M)

2.1. Изменения спектров образцов в результате гликирования

При гликировании наблюдаемое уменьшение интенсивности как ЗФ, так и ФОСФ эозина объясняется структурными перестройками гСАЧ, следствием которых являются изменения в первой сольватной оболочке молекул эозина, связанных с глобулами белка. Проникновение молекул воды [32] в первую координационную сферу молекул эозина, приводит к ускорению процессов дезактивации триплетных состояний молекул эозина, вследствие чего уменьшается интенсивность ЗФ и ФОСФ эозина.

Для определения констант затухания ЗФ и ФОСФ нами получены представленные на рис. 4 спектры люминесценции эозина для разных времен задержки регистрации после импульсного фотовозбуждения.

По полученным спектрам люминесценции построены зависимости интенсивности в максимуме спектров замедленной флуоресценции и фосфоресценции от времени задержки после импульсного возбуждения (рис. 5, а, б).

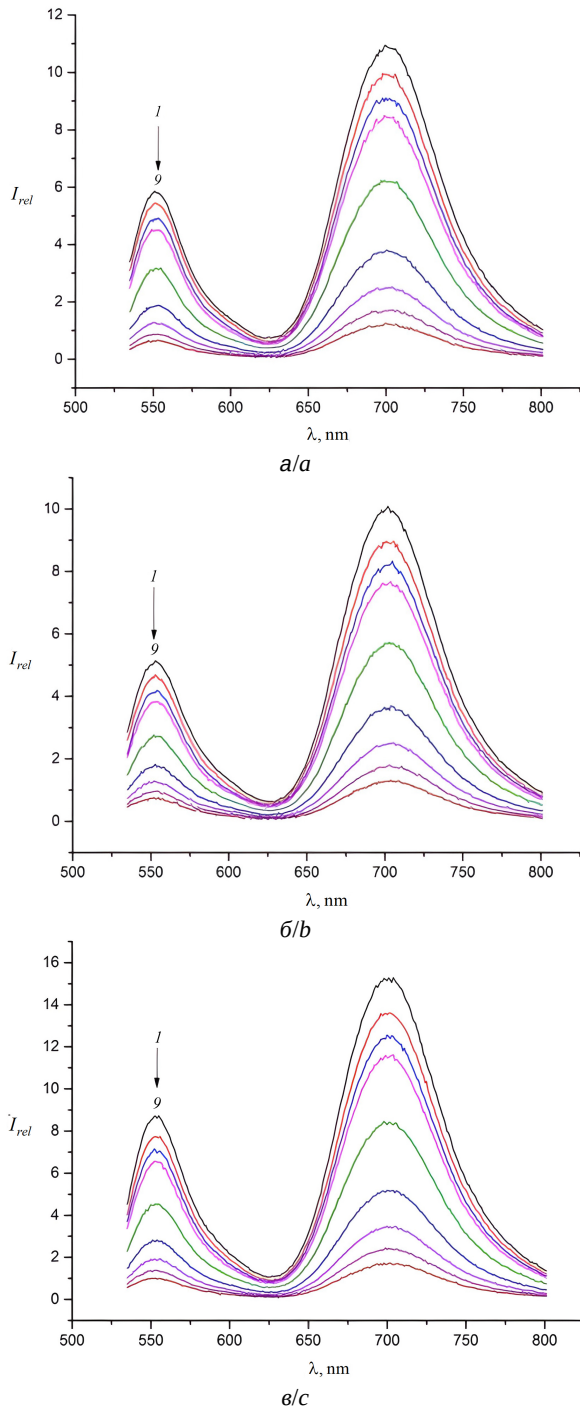


Рис. 4. Спектры замедленной флуоресценции ($\lambda_{\max} = 560$ нм) и фосфоресценции ($\lambda_{\max} = 700$ нм) эозина ($C = 4 \cdot 10^{-6}$ М) в растворах: а – в САЧ ($C = 1.5 \cdot 10^{-5}$ М); б – в гСАЧ ($C = 1.5 \cdot 10^{-5}$ М); в – в смеси состава 1 : 1 САЧ и гСАЧ при разных временах задержки после импульсного возбуждения; 1 – 0.2; 2 – 0.3; 3 – 0.4; 4 – 0.5; 5 – 1; 6 – 2; 7 – 3; 8 – 4; 9 – 5 мс

Fig. 4. Spectra of delayed fluorescence ($\lambda_{\max} = 560$ nm) and phosphorescence ($\lambda_{\max} = 700$ nm) of eosin ($C = 4 \cdot 10^{-6}$ M): а – in HSA ($C = 1.5 \cdot 10^{-5}$ M); б – in gHSA ($C = 1.5 \cdot 10^{-5}$ M); в – in a mixture of 1 : 1 HSA and gHSA at different delay times after pulse excitation; 1 – 0.2; 2 – 0.3; 3 – 0.4; 4 – 0.5; 5 – 1; 6 – 2; 7 – 3; 8 – 4; 9 – 5 ms

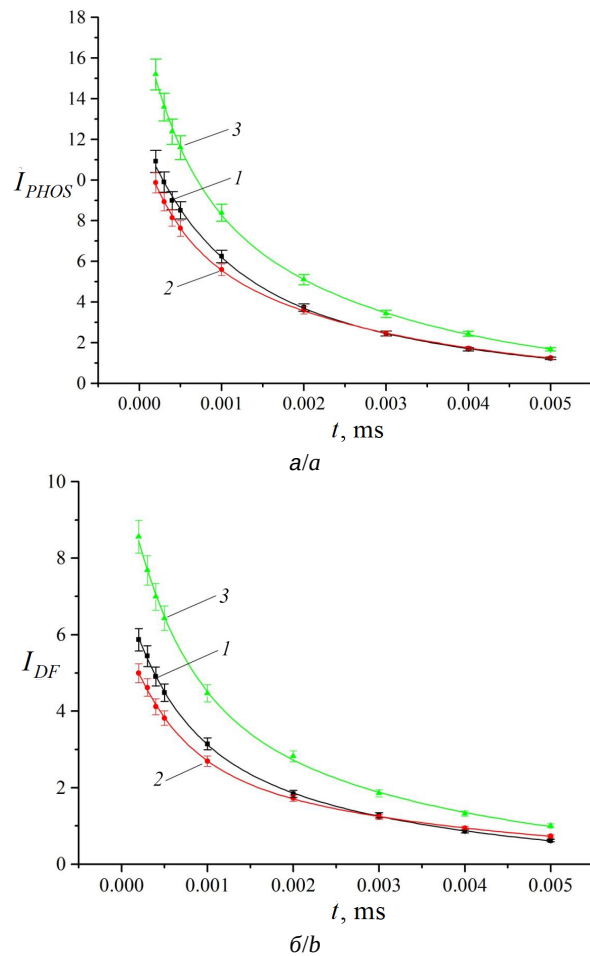


Рис. 5. Кинетика затухания: а – фосфоресценции, б – замедленной флуоресценции эозина в растворах: 1 – САЧ, 2 – гСАЧ и 3 – смеси состава 1 : 1 САЧ – гСАЧ. I_{PHOS} и I_{DF} – интенсивность в максимуме спектров фосфоресценции и ЗФ эозина

Fig. 5. Kinetics of attenuation of phosphorescence (а) and delayed eosin fluorescence (б) in solutions: 1 – HSA, 2 – gHSA, 3 – in a mixture of 1 : 1 HSA and gHSA. I_{PHOS} and I_{DF} – are the intensity at the maximum of the phosphorescence and DF spectra of eosin

Полученные зависимости замедленной флуоресценции и фосфоресценции были аппроксимированы биэкспоненциальной зависимостью согласно уравнению

$$I_{PHOS, DF} = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}, \quad (1)$$

где A_i – интенсивность люминесценции i -й компоненты при $t = 0$, τ_i – время затухания экспонент, соответствующее времени жизни соответствующего возбужденного состояния эозина, t – задержка регистрации после возбуждения флуоресценции. Для оценки относительного вклада экспонент результаты нормировались таким образом, чтобы $A_1 + A_2 = 1$.



Существует возможность того, что не весь эозин связан с молекулами альбуминов. Однако это не может повлиять на анализ полученных результатов. Согласно нашим данным, время затухания фосфоресценции эозина в фосфатном буфере равно 0.8 ± 0.4 мс. Но при той же концентрации эозина начальная интенсивность кривой затухания такой фосфоресценции составляет всего 4% от интенсивности фосфоресценции образцов с САЧ или гСАЧ. Учитывая, что часть эозина провзаимодействовала с молекулами альбумина, можно считать, что вклад фосфоресценции эозина в фосфатном буфере существенно меньше 4% от общей интенсивности и не должна приниматься во внимание.

Полученные результаты сведены в табл. 1.

Для объяснения биэкспоненциальной зависимости затухания люминесценции нами проведен анализ мест связывания эозина и глюкозы в глобуле альбумина.

В глобуле САЧ ($C = 1.8 \cdot 10^{-5}$ М), по аналогии с бенгальской розой [33], могут располагаться несколько молекул красителя эозина ($C = 4 \cdot 10^{-6}$ М). Согласно [34], при значениях рН 3.5–8.0 в связывании эозина с глобулой белка участвуют остатки лизина (через гидроксильную и карбоксильную группы группы эозина), также участвуют остатки треонина (через гидроксильную группу эозина) и глутаминовой кислоты (через гидроксильную и карбоксильную группы эозина). К участкам связывания с САЧ малых органических молекул, таких как эозин, относят сайт I и II [34, 35]. Расположенный в гидрофобной области сайт I находится в домене II альбумина САЧ, в него входят лизин (195, 199), треонин (125, 243), глутаминовая кислота (167, 244), глутамин (196), серин (202), аргинин (197, 218, 222, 257). Сайт II

находится в домене III молекулы САЧ, в него входит тирозин (411) и прилежащие к нему лейцин (413) и валин (415, 418). Эти аминокислоты расположены преимущественно в гидрофильном приповерхностном слое глобулы белка.

В работе [36] по результатам изучения триплет-триплетного переноса энергии между гидрофобным пиреном и эозином показано, что эозин может проникать в глубинные области САЧ, связываясь с лизином, находящимся вблизи гидрофобной области.

Таким образом, эозин при связывании с глобулой САЧ может локализоваться в доступном приповерхностном слое глобулы, связываясь с полярными аминокислотами, а также может проникать и в труднодоступные глубинные области, связываясь с аминокислотами вблизи гидрофобной области. При этом микроокружение молекул эозина будет разным. Это должно проявиться в спектрально-кинетических характеристиках эозина.

Наиболее вероятно, что быстрозатухающая компонента люминесценции обусловлена вкладом молекул, расположенных в приповерхностном слое глобулы. Наличие большого количества полярных аминокислот в гидрофильной области белка обеспечивает сосредоточение молекул эозина в приповерхностной гидрофильной области белка. Малое время жизни фосфоресценции и ЗФ локализованных в этой области молекул эозина свидетельствует об эффективной дезактивации триплетных состояний вследствие высокой полярности микроокружения, а также из-за проникновения молекул воды в гидрофильную область белка.

Нами сделано предположение, что в этих условиях возможен процесс переноса валентного

Таблица 1 / Table 1

Значения коэффициентов A_1 и A_2 для затухания интенсивностей ЗФ и ФОСФ эозина ($C = 4 \cdot 10^{-6}$ М) в фосфатном буфере; τ_1, τ_2 – времена затухания компонент ЗФ и ФОСФ после импульсного фотовозбуждения в САЧ, гСАЧ ($C = 1.5 \cdot 10^{-5}$ М) и их смеси 1 : 1

Values of coefficients A_1 and A_2 for quenching the intensities of DF and PHOS of eosin ($C = 4 \cdot 10^{-6}$ M) in the phosphate buffer; τ_1, τ_2 – lifetimes of the components of DF and PHOS after pulsed photoexcitation in HSA, gHSA ($C = 1.5 \cdot 10^{-5}$ M) and their mixture 1 : 1

Образец/ Sample	ФОСФ/PHOS				ЗФ/DF			
	A_1 ± 0.05	τ_1 $\pm 0.2,$ мс/мс	A_2 ± 0.04	τ_2 $\pm 0.1,$ мс/мс	A_1 ± 0.05	τ_1 $\pm 0.2,$ мс/мс	A_2 ± 0.04	τ_2 $\pm 0.1,$ мс/мс
САЧ/HSA	0.34	1.1	0.66	2.6	0.28	1.1	0.72	2.5
гСАЧ/gHSA	0.22	1.0	0.78	2.4	0.15	1.0	0.85	2.3
САЧ+гСАЧ/ HSA+gHSA	0.23	1.2	0.77	2.9	0.34	1.1	0.66	2.9



электрона с эозина в синглетном фотовозбужденном состоянии на молекулы воды, расположенные вблизи эозина в глобуле САЧ. Это предположение находится в соответствии с гипотезой, представленной в [37, 38], согласно которой вблизи аминогруппы ANS (N-phenyl-1-amino-8-sulphonaphthalene) образуется кластер из 3–4 молекул воды, и электрон возбужденного ANS переносится в водный кластер. В результате флуоресценция гасится. Н-связь является связующим звеном для такой передачи заряда. Подтверждением этого предположения является показанное нами равенство времен затухания короткоживущей компоненты люминесценции эозина, растворенного в буфере и в САЧ.

Малое значение времени жизни фосфоресценции и ЗФ эозина в гидрофильной области можно объяснить также высокой проницаемостью этой приповерхностной области глобулы САЧ для молекул остаточного кислорода после фотохимического обескислороживания которые являются эффективными тушителями триплетных состояний эозина.

Медленно затухающую компоненту следует отнести к люминесценции молекул эозина, находящихся в глубинных областях глобулы. Известно [39], что молекулы эозина могут располагаться в сайтах с высоким сродством к белку и относительно низкой микрополярностью (сайт I). Это возможно, если эозин связывается с лизином вблизи гидрофобной области САЧ. В пользу этого свидетельствуют результаты, полученные нами по наблюдению синглет-синглетного (триптофанил-эозин) и триплет-триплетного (антрацен-эозин, в глобуле белка) переноса энергии [36]. Окружающая среда, создаваемая участком сайт I, менее полярна и значительно менее доступна как для воды, так и для кислорода [39]. Вследствие этого время жизни фосфоресценции имеет большее значение по сравнению с временем жизни фосфоресценции и ЗФ эозина в воде и гидрофильной области САЧ (см. табл. 1).

Времена жизни замедленной флуоресценции и фосфоресценции эозина уменьшаются при переходе от САЧ к гликированным САЧ. Это можно объяснить изменением микроокружения молекул эозина вследствие изменения структуры белка под влиянием процесса гликирования. В результате изменения структуры САЧ ионы эозина становятся более доступными для молекул воды раствора, что приводит к увеличению вероятности процессов безызлучательной дезактивации энергии триплетных состояний молекул

эозина, ответственных за излучения ЗФ и ФОСФ. Наличие в областях связывания глюкозы заряженных участков в гидрофобных областях глобулы САЧ приводит к возможности локализации эозина в непосредственной близости от связанной с белком глюкозы [40].

Установлено [41], что изменения в спектре флуоресценции, наблюдаемые в гликозилированном человеческом сывороточном альбумине, отражают изменения в микроокружении триптофанила, который находится в поддоменах ПА и/или IV, IIV и IIIA вблизи лизина. Можно предположить, что это же приводит к изменению интенсивности наблюдаемой нами замедленной флуоресценции и фосфоресценции ионов эозина, расположенных в этих же поддоменах.

2.2. Спектры эозина в смеси альбуминов

Если раствор содержит смесь гСАЧ и САЧ, нами наблюдалось возрастание интенсивности и времени жизни ЗФ и фосфоресценции эозина по сравнению с результатами в САЧ и гСАЧ. Для объяснения этого нами предложена модель их связывания с образованием комплексов состава гСАЧ-САЧ.

Спектральные приборы с дифракционной решеткой, в том числе и используемые нами, поляризуют проходящий через них свет. В флуориметрах таких устройств два: монохроматоры для возбуждающего света и для люминесценции. В результате исследуемый образец облучается поляризованным вертикально светом, а монохроматор для анализа спектров люминесценции является анализатором, ось поляризации которого тоже расположена вертикально. Молекулы эозина и САЧ в растворе могут свободно перемещаться, в том числе и вращаться. Вследствие этого интенсивность регистрируемой люминесценции зависит от угла поворота оси возбужденного диполя, на который он повернулся от момента возбуждения до момента люминесценции. Чем больше угол поворота, тем меньше регистрируемая люминесценция. В случае флуоресценции время жизни возбужденного состояния эозина настолько мало, что можно считать угол поворота пренебрежимо малым. В результате наблюдаются истинные концентрационные зависимости интенсивности флуоресценции от концентрации, типа и состояния флуорофора. Время жизни триплетных состояний существенно больше, поэтому угол поворота увеличивается, и интенсивности спектров замедленной флуоресценции и фосфоресценции зависят от угла поворота диполя. Вра-



щательная подвижность предполагаемого нами комплекса САЧ-гСАЧ гораздо меньше, чем отдельно глобул САЧ и гСАЧ, поэтому угол поворота меньше. Это приводит к тому, что интенсивность полос в спектрах смеси альбуминов выше, чем в САЧ или гСАЧ.

Наличие биэкспоненциальной зависимости в кинетике затухания люминесценции свидетельствует о том, что эозин также локализуется в двух местах связывания, описанных выше. Однако из-за больших размеров подвижность этого комплекса меньше, чем глобул САЧ и гСАЧ, и, следовательно, уменьшается вероятность встреч эозина с молекулами тушителя триплетных состояний – остаточного кислорода по сравнению с водным раствором эозина, а также САЧ и гСАЧ. Этим можно объяснить увеличение времени жизни люминесценции эозина в смеси (см. табл. 1).

С целью подтверждения предположения образования комплекса гСАЧ-САЧ нами были определены значения анизотропии ЗФ и ФОСФ эозина в САЧ, гСАЧ и смеси гСАЧ-САЧ при разных положениях поляризаторов. Для расчета значений анизотропии было использовано уравнение [42, 43].

$$r = \frac{I_{vv} - k \cdot I_{vh}}{I_{vv} + 2 \cdot k \cdot I_{vh}}, \quad (2)$$

где коэффициент k определяется отношение $k = I_{hv}/I_{hh}$; I_{vv} – интенсивность максимума люминесценции эозина при вертикальной ориентации поляризаторов в канале возбуждения и в канале регистрации излучения эозина; I_{hv} – интенсивность максимума люминесценции эозина при горизонтальной ориентации поляризатора в канале возбуждения и вертикальной ориентации поляризатора в канале регистрации люминесценции; I_{vh} – интенсивность максимума люминесценции эозина при вертикальной ориентации поляризатора в канале возбуждения и горизонтальной ориентации поляризатора в канале регистрации

излучения; I_{hh} – интенсивность максимума люминесценции эозина при горизонтальной ориентации поляризаторов возбуждения и излучения. Результаты представлены в табл. 2.

Погрешность определения анизотропии люминесценции составляет 0.05.

Из табл. 2 следует, что при переходе от растворов, содержащих САЧ, к смеси гСАЧ и САЧ наблюдается возрастание анизотропии ЗФ и фосфоресценции эозина, связанного с комплексом гСАЧ-САЧ. Полученные результаты подтверждают меньшую вращательную подвижность комплекса по сравнению с САЧ и гСАЧ

Нами также экспериментально получено значение анизотропии флуоресценции эозина в водном растворе pH 7.4, которое оказалось равным 0.004, что хорошо согласуется с данными, полученными в работе [44].

Выводы

1. Получены спектрально-кинетические характеристики люминесцентного зонда – эозина, нековалентно связанного с глобулами САЧ и гСАЧ. Установлено, что при переходе от САЧ к гСАЧ наблюдается уменьшение интенсивности и времени жизни замедленной флуоресценции и фосфоресценции эозина. Показано, что это объясняется увеличением вероятности безызлучательных процессов дезактивации энергии электронного возбуждения эозина, вследствие структурных перестроек САЧ при гликировании.

2. Обнаружено значительное возрастание интенсивности и времени жизни фосфоресценции эозина в растворе, содержащем смесь гликированного и негликированного САЧ. Предположено, что это связано с образованием комплекса состава гСАЧ-САЧ. Таким образом, увеличение интенсивности люминесценции эозина свидетельствует о связывании гликированного САЧ с негликированным. Полученную зависимость интенсивности и времени жизни люминесценции можно

Таблица 2 / Table 2

Значения анизотропии ЗФ (r_{DF}) и ФОСФ (r_{PHOS}) эозина ($C = 4 \cdot 10^6$ М) в растворе САЧ, смеси гСАЧ-САЧ (состава 1 : 1) и в растворе гликированного САЧ (гСАЧ)
Values of the anisotropy of DF (r_{DF}) and PHOS (r_{PHOS}) of eosin ($C = 4 \cdot 10^6$ M) in a solution of HSA, a mixture of gHSA-HSA (composition 1 : 1) and in a solution of glycosylated HSA (gHSA)

Среда/Solution	r_{DF}	r_{PHOS}
САЧ/HSA	0.43	0.37
гСАЧ/gHSA	0.47	0.62
САЧ+гСАЧ/HSA + gHSA	0.52	0.69



использовать для обнаружения наличия комплекса гликированных с негликированными белками в плазме крови человека.

Список литературы

1. Xu J. F., Yang Y. S., Jiang A. Q., Zhu H. L. Detection Methods and Research Progress of Human Serum Albumin // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2022. Vol. 52, № 1. P. 72–92. <https://doi.org/10.1080/10408347.2020.1789835>
2. Waiwinya W., Putnin T., Pimalai D., Chawjiraphan W., Sathirapongsasuti N., Japrunng D. Immobilization-Free Electrochemical Sensor Coupled with a Graphene-Oxide-Based Aptasensor for Glycated Albumin Detection // *J. Biosensors.* 2021. Vol. 11, iss. 3. Article number 85. <https://doi.org/10.3390/bios11030085>
3. Soboleva A., Mavropulo-Stolyarenko G., Karonova T., Thieme D., Hoehenwarter W., Ihling C., Stefanov V., Grishina T., Frolov A. Multiple Glycation Sites in Blood Plasma Proteins as an Integrated Biomarker of Type 2 Diabetes Mellitus // *Int. J. Mol. Sci.* 2019. Vol. 20, № 9. Article number 2329. <https://doi.org/10.3390/ijms20092329>
4. Wang S. H., Wang T. F., Wu C. H., Chen S. H. In-Depth Comparative Characterization of Hemoglobin Glycation in Normal and Diabetic Bloods by LC-MSMS // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2014. Vol. 25, № 5. P. 758–766. <https://doi.org/10.1007/s13361-014-0830-2>
5. Wolever T. M., Miller J. B. Sugars and blood glucose control // *Am. J. Clin. Nutr.* 1995. Vol. 62, iss. 1. P. 212S–221S. <https://doi.org/10.1093/ajcn/62.1.212S>
6. Belaya Z. E., Smirnova O. M., Dedov I. I. Role of exercises in health and in diabetes mellitus // *Problems of Endocrinology.* 2005. Vol. 51, № 2. P. 28–37. <https://doi.org/10.14341/probl200551228-37>
7. Porte D., Sherwin R., Baron A., Ellenberg M., Rifkin H. Ellenberg and Rifkin's Diabetes Mellitus. Theory and Practice // *Medicine, Biology.* 1992. Vol. 2, № 2. P. 139–140. <https://doi.org/10.1097/00019616-199203000-00013>
8. Muijs L. T., Racca R., Wit M., Brouwer A., Wieringa T. H., Vries R., Serné E. H., Raalte D. H., Rutters F., Snoek F. J. Glucose variability and mood in adults with diabetes: A systematic review // *Endocrinol Diabetes Metab.* 2020. Vol. 4, № 1. Article number edm2.152. <https://doi.org/10.1002/edm2.152>
9. Данилова Л. А. Гликированные протеины // *Педиатр.* 2019. Т. 10, № 5. С. 79–86. <https://doi.org/10.17816/PED10579-86>
10. Roohk H. V., Zaidi A. R. A review of glycated albumin as an intermediate glycation index for controlling diabetes // *J. Diabetes Sci. Technol.* 2008. Vol. 2, № 6. P. 1114–1121. <https://doi.org/10.1177/193229680800200620>
11. Guerin-Dubourg A., Catan A., Bourdon E. Structural modifications of human albumin in diabetes // *Diabetes Metab.* 2012. Vol. 38, № 2. P. 171–178. <https://doi.org/10.1016/j.diabet.2011.11.002>
12. Cohen M. Perspective: Measurement of circulating glycated proteins to monitor intermediate term changes in glycaemic control // *Eur. J. Clin. Chem. Clin. Biochem.* 1992. Vol. 30, № 12. P. 851–859.
13. Anguizola J., Matsuda R., Barnaby O. S., Hoy K. S., Wa C., DeBolt E., Koke M., Hage D. S. Review: Glycation of human serum albumin // *Clin. Chim. Acta.* 2013. Vol. 425. P. 64–76. <https://doi.org/10.1016/j.cca.2013.07.013>
14. Takahashi S., Uchino H., Shimizu T., Kanazawa A., Tamura Y., Sakai K., Watada H., Hirose T., Kawamori R., Tanaka Y. Comparison of Glycated Albumin (GA) and Glycated Hemoglobin (HbA1c) in Type 2 Diabetic Patients: Usefulness of GA for Evaluation of Short-term Changes in Glycemic Control // *J. Endocrine.* 2007. Vol. 54, № 1. P. 139–144 <https://doi.org/10.1507/endocrj.K06-103>
15. Welsh K. J., Kirkman M. S., Sacks D. B. Role of Glycated Proteins in the Diagnosis and Management of Diabetes: Research Gaps and Future Directions // *Diabetes Care.* 2016. Vol. 39. P. 1299–1306. <https://doi.org/10.2337/dc15-2727>
16. Снасов А. А., Раценко А. И. Терапевтический потенциал разрывателей поперечных сшивок гликированных белков // *Вестник ВолГМУ.* 2016. Вып. 1, № 57. С. 12–15.
17. Демченко А. П. Люминесценция и динамика структуры белков / АН УССР, Ин-т биохимии им. А. В. Палладина. Киев : Наук. думка, 1988. 276 с.
18. Mazhul V. M., Zaitseva E. M., Shcherbin D. G. Intramolecular dynamics and functional activity of proteins // *Biophysics.* 2000. Vol. 45, № 6. P. 965–989.
19. Добрецов Г. Е. Флуоресцентные зонды в исследовании клеток, мембран и липопротеинов. М. : Наука, 1989. 277 с. <https://elibrary.ru/item.asp?id=25827223>
20. Baranov A. N., Vlasova I. M., Mikrin V. E., Saletskii A. M. Laser correlation spectroscopy of the processes of serum albumin denaturation // *Journal of Applied Spectroscopy.* 2004. Vol. 71, № 6. P. 911–915. <https://doi.org/10.1007/s10812-005-0021-9>
21. Seybold P. G., Gouterman M., Callis J. B. Calorimetric, photometric and lifetime determinations of fluorescence yields of fluorescein dyes // *Photochemistry and Photobiology.* 1969. Vol. 9, № 3. P. 229–242. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1969.tb07287.x>
22. Cherry R. J., Cogoli A., Oppliger M., Schneider G., Semenza G. A spectroscopic technique for measuring slow rotational diffusion of macromolecules. 1: Preparation and properties of a triplet probe // *Biochemistry.* 1976. Vol. 15, № 17. P. 3653–3656. <https://doi.org/10.1021/bi00662a001>
23. Котельников А. И., Кузнецов С. Н., Фогель В. Р., Лихтенштейн Г. И. Исследование микроструктуры биологических систем методом триплетных меток // *Молекулярная биология.* 1979. Т. 13, № 1. С. 152–159.
24. Мажуль В. М., Зайцева Е. М., Щербин Д. Г. Фосфоресценция при комнатной температуре триптофановых остатков белков // *Журнал прикладной спектроскопии.* 2002. Т. 69, № 2. С. 186–191.
25. Perez-Ruiz T., Martinez-Lozano C., Tomas V., Martin J. Determination of allopurinol by micelle-stabilised room-temperature phosphorescence in real samples // *Journal of*



- Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2003. Vol. 32, № 2. P. 225–231.
26. Мажуль В. М., Зайцева Е. М., Мицкевич Л. Г., Федуркина Н. В., Курганов Б. И. Фосфоресцентный анализ внутри молекулярной динамики мышечной гликогенфосфорилазы b // Биофизика. 1999. Т. 44, № 6. С. 1010–1016.
 27. Иванов В. Л., Артюхин А. Б., Ляшкевич С. Ю. Фотозамещение атомов галогена в галогенозамещенных ксантеновых красителях в водном растворе сульфата натрия // Вестник Московского университета. Химия. 1999. Т. 40, № 3. С. 198–200.
 28. Кананович С. Ж., Мажуль В. М. Люминесцентный анализ структурно-динамического состояния щелочной фосфатазы Escherichia coli // Журн. прикл. спектроскопии. 2003. Т. 70, № 5. С. 673–677.
 29. Mishra V., Heath R. J. Structural and Biochemical Features of Human Serum Albumin Essential for Eukaryotic Cell Culture // Int. J. Mol. Sci. 2021. Vol. 22, № 16. Article number 8411. <https://doi.org/10.3390/ijms22168411>
 30. Ghuman J., Zunszain P. A., Petitpas I., Bhattacharya A. A., Otagiri M., Curry S. Structural basis of the drug-binding specificity of human serum albumin // J. Mol. Biol. 2005. Vol. 353. P. 38–52. <https://doi.org/10.1016/j.jmb.2005.07.075>
 31. Xu J., Wang M., Zheng Y., Tang L. Spectroscopic Technique-Based Comparative Investigation on the Interaction of Theaflavins with Native and Glycated Human Serum Albumin // J. Molecules. 2019. Vol. 24, № 17. Article number 3171. <https://doi.org/10.3390/molecules24173171>
 32. Кецле Г. А., Левшин Л. В., Мельников Г. В., Салецкий А. М. Спектрально-люминесцентное исследование сольватации молекул эозина в водно-спиртовых растворах // Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 46, № 5. С. 746–750.
 33. Alarcón E., Edwards A. M., Aspée A., Borsarelli C. D., Lissi A. D. Photophysics and photochemistry of rose bengal bound to human serum albumin Photochem // Photobiol. Sci. 2009. Vol. 8, № 7. P. 933–943. <https://doi.org/10.1039/B901056D>
 34. Vlasova I. M., Polyansky D. V., Saletsky A. M. Investigation of mechanism of binding of molecular probe eosin to human serum albumin by Raman spectroscopy method // Laser Physics Letters. 2007. Vol. 4, № 5. P. 390–395.
 35. Yang Q., Zhou X., Chen X. Combined molecular docking and multi-spectroscopic investigation on the interaction between Eosin B and human serum albumin // Journal of Luminescence. 2011. Vol. 131, № 4. P. 581–586. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.10.033>
 36. Melnikov A. G., Pravdin A. B., Kochubey V. I., Kuptsova A. V., Melnikov G. V. Interglobular Diffusion of an Energy Donor in Triplet-Triplet Energy Transfer in Proteins // Journal of Spectroscopy. 2013. Vol. 2013. Article ID 261874. <https://doi.org/10.1155/2013/261874>
 37. Dobretsov G. E., Syrejschikova T. I., Smolina N. V., Uzbekov M. G. CAPIDAN, a fluorescent reporter for detection of albumin drug-binding site changes: monograph. Chapter 7. In: Human Serum Albumin (HSA): Functional Structure, Synthesis and Therapeutic Uses / ed. Travis Stokes. New York : Nova Science Publishers, Inc., 2015. P. 129–271.
 38. Romanov A. N., Gularyan S. K., Polyak B. M., Sakovich R. A., Dobretsov G. E., Sarkisov O. M. Electronically excited states of membrane fluorescent probe 4-dimethylaminochalcone. Results of quantum chemical calculations // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. Vol. 13, № 20. P. 9518–9524. <https://doi.org/10.1039/c0cp02880k>
 39. Alarcón E., Edwards A. M., Aspee A., Moran F. E., Borsarelli C. D., Lissi A. E., Gonzalez-Nilo D., Poblete H., Scaiano J. C. Photophysics and photochemistry of dyes bound to human serum albumin are determined by the dye localization // Photochem. Photobiol. Sci. 2010. Vol. 9, iss. 1. P. 93–102. <https://doi.org/10.1039/b9pp00091g>
 40. Ranganarayanan P., Thanigesan N., Ananth V., Jayaraman V. K., Ramakrishnan V. Identification of Glucose-Binding Pockets in Human Serum Albumin Using Support Vector Machine and Molecular Dynamics Simulations // IEEE/ACM Trans. Comput. Biol. Bioinform. 2016. Vol. 13, № 1. P. 148–157. <https://doi.org/10.1109/TCBB.2015.2415806>
 41. Szkudlarek A., Maciążek-Jurczyk M., Chudzik M., Równicka-Zubik J., Sułkowska A. Alteration of human serum albumin tertiary structure induced by glycation. Spectroscopic study // Spectrochim. Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc. 2016. Vol. 153. P. 560–565. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.09.018>
 42. Lakowicz J. R. Principles of fluorescence spectroscopy, 3rd ed. Berlin : Springer, 2006. 673 p. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>
 43. Feinstein E., Deikus G., Rusinova E., Rachofsky E. L., Alexander Ross J. B., Laws W. R. Constrained Analysis of Fluorescence Anisotropy Decay: Application to Experimental Protein Dynamics // J. Biophys. 2003. Vol. 84, № 1. P. 599–611. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(03\)74880-2](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(03)74880-2)
 44. Volkova O. I., Kuleshova A. A., Korvatovskii B. N., Saletsky A. M. Photophysical Processes in Molecules of Halogenated Fluorescein Derivatives in Anionic Reverse Micelles // Optics and Spectroscopy. 2020. Vol. 128, № 12. P. 1970–1977. <https://doi.org/10.1134/S0030400X2012108X>

References

1. Xu J. F., Yang Y. S., Jiang A. Q., Zhu H. L. Detection Methods and Research Progress of Human Serum Albumin. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2022, vol. 52, no. 1, pp. 72–92. <https://doi.org/10.1080/10408347.2020.1789835>
2. Waiwinya W., Putnin T., Pimalai D., Chawjiraphan W., Sathirapongsasuti N., Japrunng D. Immobilization-Free Electrochemical Sensor Coupled with a Graphene-Oxide-Based Aptasensor for Glycated Albumin Detection. *J. Biosensors*, 2021, vol. 11, iss. 3, article no. 85. <https://doi.org/10.3390/bios11030085>
3. Soboleva A., Mavropulo-Stolyarenko G., Karonova T., Thieme D., Hoehenwarter W., Ihling C., Stefanov V.,



- Grishina T., Frolov A. Multiple Glycation Sites in Blood Plasma Proteins as an Integrated Biomarker of Type 2 Diabetes Mellitus. *Int. J. Mol. Sci.*, 2019, vol. 20, no. 9, article no. 2329. <https://doi.org/10.3390/ijms20092329>
4. Wang S. H., Wang T. F., Wu C. H., Chen S. H. In-Depth Comparative Characterization of Hemoglobin Glycation in Normal and Diabetic Bloods by LC-MSMS. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2014, vol. 25, no. 5, pp. 758–66. <https://doi.org/10.1007/s13361-014-0830-2>
 5. Wolever T. M., Miller J. B. Sugars and blood glucose control. *Am. J. Clin. Nutr.*, 1995, vol. 62, iss. 1, pp. 212S–221S. <https://doi.org/10.1093/ajcn/62.1.212S>
 6. Belaya Z. E., Smirnova O. M., Dedov I. I. Role of exercises in health and in diabetes mellitus. *Problems of Endocrinology*, 2005, vol. 51, no. 2, pp. 28–37. <https://doi.org/10.14341/probl200551228-37>
 7. Porte D., Sherwin R., Baron A., Ellenberg M., Rifkin H. Ellenberg and Rifkin's Diabetes Mellitus. Theory and Practice. *Medicine, Biology*, 1992, vol. 2, no. 2, pp. 139–140. <https://doi.org/10.1097/00019616-199203000-00013>
 8. Muijs L. T., Racca R., Wit M., Brouwer A., Wieringa T. H., Vries R., Serné E. H., Raalte D. H., Rutters F., Snoek F. J. Glucose variability and mood in adults with diabetes: A systematic review. *Endocrinol Diabetes Metab.*, 2020, vol. 4, no. 1, article no. edm2.152. <https://doi.org/10.1002/edm2.152>
 9. Danilova L. A. Glycated proteins. *Pediatrician (St. Petersburg)*, 2019, vol. 10, no. 5, pp. 79–86 (in Russian). <https://doi.org/10.17816/PED10579-86>
 10. Roohk H. V., Zaidi A. R. A review of glycated albumin as an intermediate glycation index for controlling diabetes. *J. Diabetes Sci. Technol.*, 2008, vol. 2, no. 6, pp. 1114–1121. <https://doi.org/10.1177/193229680800200620>
 11. Guerin-Dubourg A., Catan A., Bourdon E. Structural modifications of human albumin in diabetes. *Diabetes Metab.*, 2012, vol. 38, no. 2, pp. 171–178. <https://doi.org/10.1016/j.diabet.2011.11.002>
 12. Cohen M. Perspective: Measurement of circulating glycated proteins to monitor intermediate term changes in glycaemic control. *Eur. J. Clin. Chem. Clin. Biochem.*, 1992, vol. 30, no. 12, pp. 851–859.
 13. Anguizola J., Matsuda R., Barnaby O. S., Hoy K. S., Wa C., DeBolt E., Koke M., Hage D. S. Review: Glycation of human serum albumin. *Clin. Chim. Acta*, 2013, vol. 425, pp. 64–76. <https://doi.org/10.1016/j.cca.2013.07.013>
 14. Takahashi S., Uchino H., Shimizu T., Kanazawa A., Tamura Y., Sakai K., Watada H., Hirose T. Kawamori R., Tanaka Y. Comparison of Glycated Albumin (GA) and Glycated Hemoglobin (HbA1c) in Type 2 Diabetic Patients: Usefulness of GA for Evaluation of Short-term Changes in Glycemic Control. *J. Endocrine*, 2007, vol. 54, no. 1, pp. 139–144. <https://doi.org/10.1507/endocrj.K06-103>
 15. Welsh K. J., Kirkman M. S., Sacks D. B. Role of Glycated Proteins in the Diagnosis and Management of Diabetes: Research Gaps and Future Directions. *Diabetes Care*, 2016, vol. 39, pp. 1299–1306. <https://doi.org/10.2337/dc15-2727>
 16. Spasov A. A., Rashchenko A. I. Therapeutic potential of crosslink breakers. *Journal of Volgograd State Medical University*, 2016, iss. 1, no. 57, pp. 12–15 (in Russian).
 17. Demchenko A. P. *Lyminestsentsiya i dinamika struktury belkov* [Luminescence and Dynamics of Protein Structure]. Kiev, Naukova Dumka, 1988. 276 p. (in Russian).
 18. Mazhul V. M., Zaitseva E. M., Shcherbin D. G. Intramolecular dynamics and functional activity of proteins. *Biophysics*, 2000, vol. 45, no. 6, pp. 965–989.
 19. Dobretsov G. E. *Fluorestsentnye zondy v issledovanii kletok, membran i lipoproteinov* [Fluorescent probes in the study of cells, membranes and lipoproteins]. Moscow, Nauka, 1989. 277 p. (in Russian).
 20. Baranov A. N., Vlasova I. M., Mikrin V. E., Saletskii A. M. Laser correlation spectroscopy of the processes of serum albumin denaturation. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2004, vol. 71, no. 6, pp. 911–915. <https://doi.org/10.1007/s10812-005-0021-9>
 21. Seybold P. G., Gouterman M., Callis J. B. Calorimetric, photometric and lifetime determinations of fluorescence yields of fluorescein dyes. *Photochemistry and Photobiology*, 1969, vol. 9, no. 3, pp. 229–242. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1969.tb07287.x>
 22. Cherry R. J., Cogoli A., Oppliger M., Schneider G., Semenza G. A spectroscopic technique for measuring slow rotational diffusion of macromolecules. 1: Preparation and properties of a triplet probe. *Biochemistry*, 1976, vol. 15, no. 17, pp. 3653–3656. <https://doi.org/10.1021/bi00662a001>
 23. Kotelnikov A. I., Kuznetsov S. N., Vogel V. R., Likhtenshtein G. I. Investigation of the microstructure of biological systems by the method of triplet labels. *Molecular Biology*, 1979, vol. 13, no. 1, pp. 152–159 (in Russian).
 24. Mazhul V. M., Zaitseva E. M., Shcherbin D. G. Phosphorescence at room temperature of tryptophan residues of proteins. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2002, vol. 69, no. 2, pp. 186–191 (in Russian).
 25. Perez-Ruiz T., Martinez-Lozano C., Tomas V., Martin J. Determination of allopurinol by micelle-stabilised room-temperature phosphorescence in real samples. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2003, vol. 32, no. 2, pp. 225–231.
 26. Mazhul V. M., Zaitseva E. M., Mickiewicz L. G., Fedurkina N. V., Kurganov B. I. Phosphorescent analysis of the intramolecular dynamics of the muscle glycogen phosphorylase b. *Biophysics*, 1999, vol. 44, no. 6, pp. 1010–1016 (in Russian).
 27. Ivanov V. L., Artyukhin A. B., Lyashkevich S. Yu. Photo substitution of halogen atoms in halogen-substituted xanthene dyes in an aqueous solution of sodium sulfite. *Bulletin of the Moscow University. Chemistry*, 1999, vol. 40, no. 3, p. 198–200. (in Russian).
 28. Kananovich S. Zh., Mazhul V. M. Luminescent analysis of the structural and dynamic states of alkaline phosphatase *Escherichia coli*. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2003, vol. 70, no. 5, pp. 673–677 (in Russian).



29. Mishra V., Heath R. J. Structural and Biochemical Features of Human Serum Albumin Essential for Eukaryotic Cell Culture. *Int. J. Mol. Sci.*, 2021, vol. 22, no. 16, article no. 8411. <https://doi.org/10.3390/ijms22168411>
30. Ghuman J., Zunszain P. A., Petitpas I., Bhattacharya A. A., Otagiri M., Curry S. Structural basis of the drug-binding specificity of human serum albumin. *J. Mol. Biol.*, 2005, vol. 353, pp. 38–52. <https://doi.org/10.1016/j.jmb.2005.07.075>
31. Xu J., Wang M., Zheng Y., Tang L. Spectroscopic Technique-Based Comparative Investigation on the Interaction of Theaflavins with Native and Glycated Human Serum Albumin. *J. Molecules*, 2019, vol. 24, no. 17, article no. 3171. <https://doi.org/10.3390/molecules24173171>
32. Ketsle G. A., Levshin L. V., Melnikov G. V., Saletsky A. M. Spectral-luminescent investigation of solvation of eosin molecules in aqueous-alcoholic solutions. *Journal of Applied Spectroscopy*, 1987, vol. 46, no. 5, pp. 746–750 (in Russian).
33. Alarcón E., Edwards A. M., Aspée A., Borsarelli C. D., Lissi A. D. Photophysics and photochemistry of rose bengal bound to human serum albumin. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2009, vol. 8, no. 7, pp. 933–943. <https://doi.org/10.1039/B901056D>
34. Vlasova I. M., Polyansky D. V., Saletsky A. M. Investigation of mechanism of binding of molecular probe eosin to human serum albumin by Raman spectroscopy method. *Laser Physics Letters*, 2007, vol. 4, no. 5, pp. 390–395.
35. Yang Q., Zhou X., Chen X. Combined molecular docking and multi-spectroscopic investigation on the interaction between Eosin B and human serum albumin. *Journal of Luminescence*, 2011, vol. 131, no. 4, pp. 581–586. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.10.033>
36. Melnikov A. G., Pravdin A. B., Kochubey V. I., Kuptsova A. V., Melnikov G. V. Interglobular Diffusion of an Energy Donor in Triplet-Triplet Energy Transfer in Proteins. *Journal of Spectroscopy*, 2013, vol. 2013, article ID 261874. <https://doi.org/10.1155/2013/261874>
37. Dobretsov G. E., Syrejschikova T. I., Smolina N. V., Uzbekov M. G. CAPIDAN, a fluorescent reporter for detection of albumin drug-binding site changes: monograph. Chapter 7. In: Travis Stokes, ed. *Human Serum Albumin (HSA): Functional Structure, Synthesis and Therapeutic Uses*. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2015, pp. 129–271.
38. Romanov A. N., Gularyan S. K., Polyak B. M., Sakovich R. A., Dobretsov G. E., Sarkisov O. M. Electronically excited states of membrane fluorescent probe 4-dimethylaminochalcone. Results of quantum chemical calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, vol. 13, no. 20, pp. 9518–9524. <https://doi.org/10.1039/c0cp02880k>
39. Alarcón E., Edwards A. M., Aspee A., Moran F. E., Borsarelli C. D., Lissi A. E., Gonzalez-Nilo D., Poblete H., Scaiano J. C. Photophysics and photochemistry of dyes bound to human serum albumin are determined by the dye localization. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2010, vol. 9, no. 1, pp. 93–102. <https://doi.org/10.1039/b9pp00091g>
40. Ranganarayanan P., Thanigesan N., Ananth V., Jayaraman V. K., Ramakrishnan V. Identification of Glucose-Binding Pockets in Human Serum Albumin Using Support Vector Machine and Molecular Dynamics Simulations. *IEEE/ACM Trans. Comput. Biol. Bioinform.*, 2016, vol. 13, iss. 1, pp. 148–157. <https://doi.org/10.1109/TCBB.2015.2415806>
41. Szkudlarek A., Maciążek-Jurczyk M., Chudzik M., Równicka-Zubik J., Sułkowska A. Alteration of human serum albumin tertiary structure induced by glycation. Spectroscopic study. *Spectrochim Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2016, vol. 153, pp. 560–565. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.09.018>
42. Lakowicz J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. 3rd ed. Springer, Berlin, 2006. 673 p. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>
43. Feinstein E., Deikus G., Rusinova E., Rachofsky E. L., Alexander Ross J. B., Laws W. R. Constrained Analysis of Fluorescence Anisotropy Decay: Application to Experimental Protein Dynamics. *J. Biophys.*, 2003, vol. 84, no. 1, pp. 599–611. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(03\)74880-2](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(03)74880-2)
44. Volkova O. I., Kuleshova A. A., Korvatovskii B. N., Saletsky A. M. Photophysical Processes in Molecules of Halogenated Fluorescein Derivatives in Anionic Reverse Micelles. *Optics and Spectroscopy*, 2020, vol. 128, no. 12, pp. 1970–1977. <https://doi.org/10.1134/S0030400X2012108X>

Поступила в редакцию 04.07.2023; одобрена после рецензирования 30.09.2023; принята к публикации 12.10.2023
The article was submitted 04.07.2023; approved after reviewing 30.09.2023; accepted for publication 12.10.2023



ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 4. С. 354–364
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2023, vol. 23, iss. 4, pp. 354–364
<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-354-364>, EDN: MMFANT

Научная статья
УДК 537.311.332

Математическое моделирование электрического поля в анизотропных полупроводниках при холловских измерениях

В. В. Филиппов¹✉, А. А. Заворотный²

¹Липецкий государственный педагогический университет имени П. П. Семенова-Тян-Шанского, Россия, 398020, г. Липецк, ул. Ленина, д. 42

²Липецкий государственный технический университет, Россия, 398055, г. Липецк, ул. Московская, д. 30

Филиппов Владимир Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры математики и физики, заведующий лабораторией физики полупроводников и твердотельной электроники, vvfilippov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4323-351X>

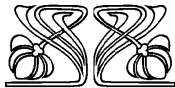
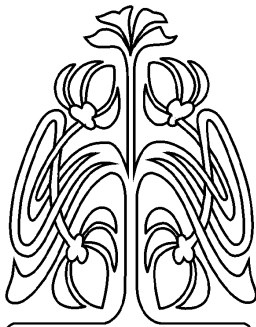
Заворотный Анатолий Анатольевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики и биомедицинской техники, aazavorotniy@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-6316-667X>

Аннотация. Современные дискретные функциональные полупроводниковые приборы и структурные элементы микро- и нанoeлектроники используют материалы с анизотропией электрофизических свойств. В частности, такими материалами являются кристаллические термоэлектрики, слоистые графитовые структуры, напряженный кремний. При практическом применении данных полупроводников возникает необходимость измерений их кинетических коэффициентов. Однако электродинамика таких сред отличается от изотропных. Это требует корректировки существующих методов измерений удельной проводимости и концентрации основных носителей заряда. В работе приведена методика решения задачи Неймана с неоднородными граничными условиями для потенциала электрического поля в прямоугольной области в относительно слабом магнитном поле в линейном приближении. Рассмотренная в работе краевая задача встречается при анализе измерений эффекта Холла зондовыми методами. С использованием теории возмущений и метода Фурье получено выражение для потенциала холловского поля, представленное в прямоугольных координатах в виде ряда гармонических функций, удобное при дальнейшем практическом использовании. Для анизотропных образцов с плоскими границами получены практически важные выражения для анализа холловских измерений зондовыми методами. Выполнен анализ полученного решения и компьютерное моделирование электрического потенциала в анизотропных полупроводниковых пластинах с плоскими границами. Представлена экспериментальная проверка полученных распределений потенциалов и практические рекомендации по применению полученных теоретических выражений.

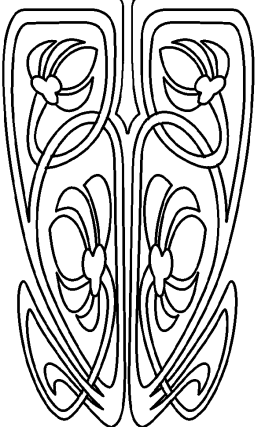
Ключевые слова: анизотропный полупроводник, термоэлектрики, электропроводность, потенциал, задача Неймана, метод Фурье, эффект Холла, холловское поле

Для цитирования: Филиппов В. В., Заворотный А. А. Математическое моделирование электрического поля в анизотропных полупроводниках при холловских измерениях // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 4. С. 354–364. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-354-364>, EDN: MMFANT

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Article

Mathematical modeling of the electric field in anisotropic semiconductors during Hall measurementsV. V. Filippov¹✉, A. A. Zavorotniy²¹Lipetsk State Pedagogical University named after P. P. Semenov-Tyan-Shansky, 42 Lenina St., Lipetsk 398020, Russia²Lipetsk State Technical University, 30 Moscovskays St., Lipetsk 398055, RussiaVladimir V. Filippov, wwfilippov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4323-351X>Anatoliy A. Zavorotniy, aazavorotniy@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-6316-667X>

Abstract. Background and Objectives: Modern discrete functional semiconductor devices and structural elements of micro- and nanoelectronics use materials with anisotropy of electrical properties. In particular, such materials are crystalline thermoelectrics, layered graphite structures, strained silicon. In the practical application of these semiconductors, it becomes necessary to measure their kinetic coefficients, however, the electrodynamics of these media differs from isotropic ones, which requires the correction of existing methods for measuring the specific conductivity and concentration of the main charge carriers. The paper presents a technique for solving the Neumann problem with inhomogeneous boundary conditions for the electric field potential in a rectangular region in a relatively weak magnetic field in a linear approximation. **Materials and Methods:** The boundary value problem considered in the paper occurs in the analysis of measurements of the Hall effect by probe methods. Using the perturbation theory and the Fourier method, an expression for the Hall field potential is obtained, presented in rectangular coordinates as a series of harmonic functions, convenient for further practical use. **Results:** Practically important expressions for the analysis of Hall measurements by probe methods have been obtained for anisotropic samples with flat boundaries. An analysis of the obtained solution and computer simulation of the electric potential in anisotropic semiconductor wafers with flat boundaries have been performed. **Conclusion:** An experimental verification of the obtained distributions of potentials and practical recommendations on the application of the obtained theoretical expressions are presented.

Keywords: anisotropic semiconductor, thermoelectrics, electrical conductivity, potential, Neumann problem, Fourier method, Hall effect, Hall field

For citation: Filippov V. V., Zavorotniy A. A. Mathematical modeling of the electric field in anisotropic semiconductors during Hall measurements. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2023, vol. 23, iss. 4, pp. 354–364 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-354-364>, EDN: MMFANT

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Компонентная база современной полупроводниковой электроники широко использует материалы, проявляющие анизотропию электрофизических свойств. В частности, при практическом изготовлении термоэлектрических устройств и датчиков широко применяют полупроводниковые кристаллы и слоистые структуры, проявляющие существенную анизотропию электрической проводимости [1–3]. Анизотропия материалов может быть как естественной, обусловленной строением кристалла или слоистой структурой [4–6], так и искусственной, стимулированной влиянием механических напряжений [7, 8].

При теоретическом обосновании и разработке широко применяемых на практике зондовых методов [9, 10] исследования электрофизических свойств полупроводниковых материалов электроники возникает необходимость решения соответствующих краевых электродинамических задач [11, 12]. В частности, для математического моделирования электрических полей при контактных измерениях кинетических коэффициентов кристаллов в однородном магнитном поле [10, 13]

целесообразно решать краевую задачу Неймана [14, 15].

Целью данной работы является реализация метода решения краевой задачи о распределении электрического холловского потенциала в применении к зондовым методам измерений параметров анизотропных полупроводников. Предлагаемая электродинамическая задача решается с использованием элементов теории возмущений и метода Фурье.

1. Построение краевой задачи

Определим распределение потенциала при гальваномагнитных явлениях в анизотропных полупроводниках прямоугольной формы в случае зондовых измерений коэффициента Холла (рис. 1). В рассматриваемом случае образец прямоугольной формы вырезан так, что его грани параллельны кристаллографическим плоскостям. Образец помещен в поперечное магнитное поле \mathbf{B} , постоянный электрический ток I_{12} (здесь и далее нижние индексы в скобках указывают номера контактов) пропускается через зонды 1 и 2 (рис. 1). В этом случае тензор электропроводности уже



не является диагональным [13, 16]:

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_x & \sigma_x \sigma_y R_z B & 0 \\ -\sigma_x \sigma_y R_z B & \sigma_y & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_z \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ – компоненты диагонального тензора электропроводимости в отсутствие магнитного поля, R_z – компонента тензора коэффициента Холла.

Следует отметить, что в данной записи компоненты тензора электропроводимости зависят от индукции магнитного поля B линейно. Это означает, что рассматривается эффект Холла в области относительно слабых магнитных полей ($\mu_x \mu_y B^2 \ll 1$, где μ_x и μ_y – подвижности основных носителей заряда по осям x и y соответственно), когда можно пренебречь эффектом магнетосопротивления, определяемого членами, содержащими B^2 .

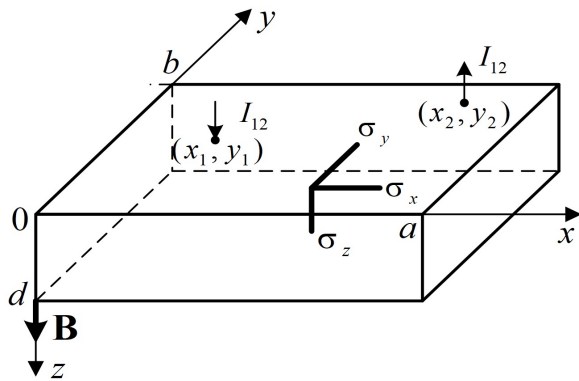


Рис. 1. Схема положения токовых зондов на анизотропном полупроводнике, помещенном в поперечное магнитное поле: I_{12} – ток зондов; $(x_1, y_1), (x_2, y_2)$ – координаты центров зондов; a, b, d – размеры пленки

Fig. 1. Scheme of the position of current probes on an anisotropic semiconductor placed in a transverse magnetic field: I_{12} – probe current; $(x_1, y_1), (x_2, y_2)$ – coordinates of probe centers; a, b, d – film dimensions

В отсутствие источников и стоков зарядов в области полупроводникового кристалла полагаем [13, 17]:

$$\text{div } \mathbf{j} = 0, \quad (2)$$

где

$$\mathbf{j} = \hat{\sigma} \mathbf{E}, \quad \mathbf{E} = -\text{grad } \varphi. \quad (3)$$

Следовательно, согласно формулам (1)–(3), потенциал электрического поля в области образца удовлетворяет уравнению

$$\sigma_x \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \sigma_y \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \sigma_z \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0. \quad (4)$$

Нормальная составляющая вектора плотности тока на поверхности исследуемого образца отлична от нуля лишь под токовыми зондами. В соответствии с законом Ома (3) и видом тензора удельной проводимости (1) получаем граничные условия:

$$j_x|_{x=0,a} = - \left(\sigma_x \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \sigma_x \sigma_y R_z B \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) \Big|_{x=0,a} = 0, \quad (5)$$

$$j_y|_{y=0,b} = - \left(\sigma_y \frac{\partial \varphi}{\partial y} - \sigma_x \sigma_y R_z B \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \Big|_{y=0,b} = 0, \quad (6)$$

$$j_z|_{z=d} = -\sigma_z \frac{\partial \varphi}{\partial z} \Big|_{z=d} = 0, \quad (7)$$

$$j_z|_{z=0} = -\sigma_z \frac{\partial \varphi}{\partial z} \Big|_{z=0} = -I_{12} \cdot [\delta(x-x_{(1)}) \cdot \delta(y-y_{(1)}) - \delta(x-x_{(2)}) \cdot \delta(y-y_{(2)})], \quad (8)$$

где \mathbf{j} – вектор плотности электрического тока; a, b, d – длина, ширина и толщина полупроводника; $\delta(y), \delta(x)$ – дельта-функция Дирака [18], использование которой оправдано для токовых зондов с малой площадью входных сечений [9, 10].

2. Методика решения

Следует отметить, что рассматриваемая краевая задача (4)–(8) не принадлежит к числу типичных краевых задач Неймана или Дирихле [19] и её аналитическое решение представляет определенные математические трудности [20, 21]. Однако в связи с тем, что уже при постановке краевой задачи использовалось предположение о линейности электрического потенциала φ по B , её решение можно представить в линейном приближении по магнитному полю. Таким образом, искомый потенциал можно записать в следующем виде:

$$\varphi = \varphi_0 + \varphi_H, \quad (9)$$

где φ_0 – потенциал электрического поля при отсутствии внешнего магнитного поля, φ_H – потенциал поля Холла, возникающего в образце после включения внешнего магнитного поля. При этом каждое из составляющих поля (9) должно удовлетворять уравнению (4).

Подставив предлагаемое решение (9) в краевую задачу (4)–(8), получим соответствующую краевую задачу для потенциала φ_0 :

$$\sigma_x \frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial x^2} + \sigma_y \frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial y^2} + \sigma_z \frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial z^2} = 0, \quad (10)$$



$$\sigma_x \frac{\partial \varphi_0}{\partial x} \Big|_{x=0,a} = 0, \quad \sigma_y \frac{\partial \varphi_0}{\partial y} \Big|_{y=0,b} = 0, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \sigma_z \frac{\partial \varphi_0}{\partial z} \Big|_{z=d} &= 0, \\ \sigma_z \frac{\partial \varphi_0}{\partial z} \Big|_{z=0} &= \\ &= -I_{12} \cdot [\delta(x-x_{(1)}) \cdot \delta(y-y_{(1)}) - \\ &\quad - \delta(x-x_{(2)}) \cdot \delta(y-y_{(2)})]; \end{aligned} \quad (12)$$

и для потенциала φ_H :

$$\sigma_x \frac{\partial^2 \varphi_H}{\partial x^2} + \sigma_y \frac{\partial^2 \varphi_H}{\partial y^2} + \sigma_z \frac{\partial^2 \varphi_H}{\partial z^2} = 0, \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \left(\sigma_x \frac{\partial \varphi_H}{\partial x} + \sigma_x \sigma_y R_z B \frac{\partial(\varphi_0 + \varphi_H)}{\partial y} \right) \Big|_{x=0,a} &= 0, \\ \left(\sigma_y \frac{\partial \varphi_H}{\partial y} - \sigma_x \sigma_y R_z B \frac{\partial(\varphi_0 + \varphi_H)}{\partial x} \right) \Big|_{y=0,a} &= 0, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\sigma_z \frac{\partial \varphi_H}{\partial z} \Big|_{z=0,d} = 0. \quad (15)$$

Решение краевой задачи (10)–(12) неоднократно описано в известной литературе [12, 22]. Поэтому в данной работе ограничимся лишь основными этапами решения. Представим общее решение уравнения (10) в виде тригонометрического ряда Фурье

$$\varphi_0(x, y, z) = \sum_{n,k=0,1,\dots} Z_{nk}(z) \cos(\alpha_n x) \cos(\beta_k y), \quad (16)$$

где

$$\alpha_k = \pi k/a, \quad \beta_n = \pi n/b. \quad (17)$$

После подстановки ряда (16) в (10) получаем уравнение для функции $Z_{nk}(z)$:

$$\frac{\partial^2 Z_{nk}}{\partial z^2} - \eta_{nk}^2 Z_{nk} = 0; \quad \eta_{nk}^2 = \frac{\sigma_x}{\sigma_z} \alpha_k^2 + \frac{\sigma_y}{\sigma_z} \beta_n^2. \quad (18)$$

Решение уравнения (18) может быть представлено через гиперболические функции [18]:

$$Z_{nk}(z) = C_{nk} \cdot \text{sh}(\eta_{nk} z) + D_{nk} \cdot \text{ch}(\eta_{nk} z). \quad (19)$$

Коэффициенты C_{nk} и D_{nk} получаем путем подстановки граничных условий (12) в функцию (16). Опуская довольно громоздкую процедуру определения коэффициентов разложения в ряд Фурье, приведем окончательное выражение для φ_0 :

$$\varphi_0 = -\frac{4I_{12}}{\sigma_z a b} \sum_{n,k=0}^{\infty} A_{nk} \cdot \frac{\text{ch} \eta_{kn} (d-z)}{\eta_{kn} \text{sh} \eta_{kn} d} \cdot \cos \alpha_k x \cdot \cos \beta_n y, \quad (20)$$

где

$$A_{nk} = \begin{cases} \Theta_n \Theta_k (\cos(\alpha_k x_1) \cdot \cos(\beta_n y_1) - \\ - \cos(\alpha_k x_2) \cdot \cos(\beta_n y_2)), \text{ при } n, k \neq 0, \\ 0, \text{ при } n = k = 0; \end{cases}$$

$$\Theta_{i\{i=k,n\}} = \begin{cases} 1, i \neq 0, \\ 1/2, i = 0. \end{cases} \quad (21)$$

Решение краевой задачи (13)–(15) вызывает определенные сложности [21–23] и в известной литературе на данный момент отсутствует. Однако авторами статьи разработана методика, позволяющая решить данную задачу в области относительно слабых магнитных полей. В граничных условиях (14) ввиду используемого условия пренебрегаем слагаемыми $\sigma_x \sigma_y R_z B \frac{\partial \varphi_H}{\partial y}$ и $\sigma_x \sigma_y R_z B \frac{\partial \varphi_H}{\partial x}$, пропорциональными величине B^2 (так как φ_H зависит от величины магнитного поля B линейно) [13, 16].

Таким образом, граничные условия (14) для потенциала поля Холла φ_H примут вид:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \varphi_H}{\partial x} + \sigma_y R_z B \frac{\partial \varphi_0}{\partial y} \right) \Big|_{x=0,a} &= 0, \\ \left(\frac{\partial \varphi_H}{\partial y} - \sigma_x R_z B \frac{\partial \varphi_0}{\partial x} \right) \Big|_{y=0,a} &= 0, \\ \frac{\partial \varphi_H}{\partial z} \Big|_{z=0,d} &= 0. \end{aligned} \quad (22)$$

Решение уравнения (13) удобно представить в виде

$$\varphi_H = U_H + V_H, \quad (23)$$

где краевые задачи для U_H и V_H принимают соответственно вид:

$$\sigma_x \frac{\partial^2 U_H}{\partial x^2} + \sigma_y \frac{\partial^2 U_H}{\partial y^2} + \sigma_z \frac{\partial^2 U_H}{\partial z^2} = 0, \quad (24)$$

$$\sigma_x \frac{\partial U_H}{\partial x} \Big|_{x=0,a} = 0, \quad \sigma_z \frac{\partial U_H}{\partial z} \Big|_{z=0,d} = 0, \quad (25)$$

$$\sigma_y \frac{\partial U_H}{\partial y} \Big|_{y=0,b} = \sigma_x \sigma_y R_z B \frac{\partial \varphi_0}{\partial x} \Big|_{y=0,b}; \quad (26)$$

$$\sigma_x \frac{\partial^2 V_H}{\partial x^2} + \sigma_y \frac{\partial^2 V_H}{\partial y^2} + \sigma_z \frac{\partial^2 V_H}{\partial z^2} = 0, \quad (27)$$

$$\sigma_y \frac{\partial V_H}{\partial y} \Big|_{y=0,b} = 0, \quad \sigma_z \frac{\partial V_H}{\partial z} \Big|_{z=0,d} = 0, \quad (28)$$

$$\sigma_x \frac{\partial V_H}{\partial x} \Big|_{x=0,a} = -\sigma_x \sigma_y R_z B \frac{\partial \varphi_0}{\partial y} \Big|_{x=0,a}. \quad (29)$$



Решение краевых задач (24)–(26) и (27)–(29) осуществим методом Фурье, аналогично решению задачи (10)–(12). После нахождения выражений для функций U_H и V_H получаем выражение для Φ_H :

$$\begin{aligned} \Phi_H = & \frac{16I_{12}\sigma_x R_z B}{\sigma_z a^2 b d} \sum_{r,s,k,n=0}^{\infty} \Theta_r \Theta_s A_{nk} \frac{(1 - (-1)^{n+r}) \beta_n^2}{(\beta_n^2 - \beta_r^2) \xi_{rs} (\eta_{kn}^2 + \delta_s^2)} \times \\ & \times \frac{(-1)^k \operatorname{ch}(\xi_{rs} x) - \operatorname{ch} \xi_{rs} (x - a)}{\operatorname{sh}(\xi_{rs} a)} \cos(\beta_r y) \cos(\delta_s z) - \\ & - \frac{16I_{12}\sigma_y R_z B}{\sigma_z a b^2 d} \sum_{p,q,k,n=0}^{\infty} \Theta_p \Theta_q A_{nk} \frac{(1 - (-1)^{k+p}) \alpha_k^2}{(\alpha_k^2 - \alpha_p^2) \omega_{pq} (\eta_{kn}^2 + \delta_q^2)} \times \\ & \times \frac{(-1)^n \operatorname{ch}(\omega_{pq} y) - \operatorname{ch}(\omega_{pq} (y - b))}{\operatorname{sh}(\omega_{pq} b)} \cos(\alpha_p x) \cos(\delta_q z), \end{aligned} \quad (30)$$

где A_{nk} определено выражением (21) и

$$\alpha_p = \pi p/a, \beta_r = \pi r/b, \delta_q = \pi q/d, \delta_s = \pi s/d, \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \omega_{pq}^2 &= (\sigma_x \alpha_p^2 + \sigma_z \delta_q^2) / \sigma_y, \\ \xi_{rs}^2 &= (\sigma_y \beta_r^2 + \sigma_z \delta_s^2) / \sigma_x; \\ \Theta_{i\{i=p,q,r,s\}} &= \begin{cases} 1, i \neq 0; \\ 1/2, i = 0. \end{cases} \end{aligned} \quad (32)$$

Заметим, что пары индексов (n, r) и (k, p) не должны принимать одновременно одинаковые значения.

3. Анализ полученного решения и практические рекомендации

Полученные решения (20) и (30) позволяют проанализировать распределение электрических полей в анизотропных образцах, помещенных

во внешнее магнитное поле, а также предлагать теоретически обоснованные методики измерения компонент тензора удельной электропроводности и коэффициента Холла. Очевидно, что в вышеуказанном виде формулы (20), (30) на практике трудно применимы, поэтому, как правило, используется приближение тонких образцов, когда расстояние между токовыми контактами 1 и 2 много больше толщины d . Заметим также, что в практике зондовых методов измерений [9, 10] используются двух- и четырехзондовый пробники, которые имеют строго определенное расстояние между токовыми и измерительными зондами, причем все измерения производятся на поверхности полупроводника, т. е. при $z = 0$ (рис. 2).

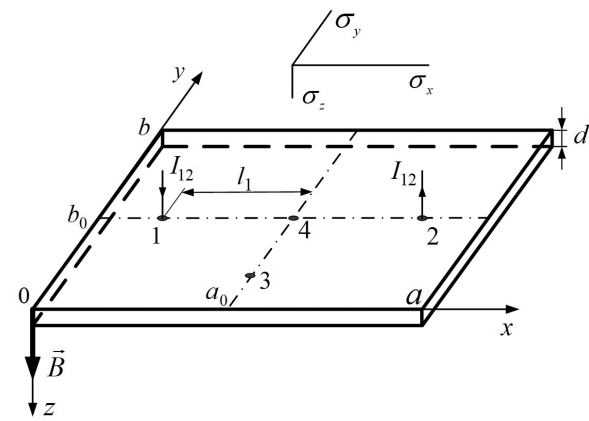


Рис. 2. Расположение зондов на поверхности исследуемого образца

Fig. 2. Location of probes on the surface of the test sample

Тогда, согласно (21), выражение (30) для холловского потенциала Φ_H при $z=0$ примет более практичный вид:

$$\begin{aligned} \Phi_H = & \frac{16\sigma_x I R B}{\sigma_z \gamma a^2 b d} \sum_{\substack{n,p=1,2,\dots \\ k=0,1,\dots}} \left[\Theta_k \frac{[1 - (-1)^{n+p}] \alpha_k^2 \sin(\alpha_k a_0) \cos(\beta_n b_0) \sin(\alpha_k l_1)}{\alpha_p \eta_{nk}^2 (\alpha_k^2 - \alpha_p^2)} \times \right. \\ & \times \left. \frac{\operatorname{ch}[\alpha_p \gamma (y - b)] - (-1)^k \operatorname{ch}(\alpha_p \gamma y)}{\operatorname{sh}(\alpha_p \gamma b)} \cdot \cos(\alpha_p x) \right] + \\ & + \frac{16\sigma_y \gamma I R B}{\sigma_z a b^2 d} \sum_{n,k,r=1,2,\dots} \left[\frac{[1 - (-1)^{k+r}] \beta_n^2 \sin(\alpha_k a_0) \cos(\beta_n b_0) \sin(\alpha_k l_1)}{\beta_r \eta_{nk}^2 (\beta_n^2 - \beta_r^2)} \times \right. \\ & \times \left. \frac{(-1)^n \operatorname{ch}(\beta_r x / \gamma) - \operatorname{ch}[\beta_r (a - x) / \gamma]}{\operatorname{sh}(\beta_r a / \gamma)} \cdot \cos(\beta_r y) \right], \end{aligned} \quad (33)$$

где $\gamma = \sqrt{\sigma_x / \sigma_y}$ – параметр анизотропии проводимости полупроводникового образца.



Рассмотрим, как влияет число членов ряда в выражениях (20) и (30) на рассчитываемую точность электрического потенциала. В качестве практического примера рассмотрим полупроводник CdSb ($\sigma_x = \sigma_z = 63.0 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$, $\sigma_y = 14.5 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$), для которого далее представлена экспериментальная проверка распределения потенциала. Токовые зонды на опытном образце располагались согласно рис. 2, геометрические параметры кристалла и размещения контактов, мм: $a = 15.0$, $b = 10.0$, $d = 1.0$, $a_0 = 7.0$, $b_0 = 5.5$, $l_1 = 4.5$. Поскольку в выражении для φ_0 выполняется суммирование по двум членам ряда, а для φ_N суммирование производится по трем индексам, «скорость сходимости» данных рядов существенно отличается. Согласно полученным выражениям, сходимость мало меняется от компонент тензора проводимости, а преимущественно определяется положением выбранной точки расчета потенциала.

На рис. 3 представлены рассчитанные значения ε_0 -погрешностей при вычислении $\varphi_0(a_0 - l_1 + \Delta, b_0 + \Delta, 0)$ в зависимости от N – предельного значения индексов суммирования по n , k ($N = n_{\max} = k_{\max}$) при различных расстояниях $\Delta\sqrt{2}$ от токового зонда 1 ($\Delta_1 = 0.64 \text{ мм}$, $\Delta_2 = 1 \text{ мм}$, $\Delta_3 = 2 \text{ мм}$, $\Delta_4 = 3 \text{ мм}$). Точной (истинной) величиной потенциала при оценке погрешности ε_0 принимали значение, вычисленное согласно выражению (20) при верхних значениях индексов суммирования $n = k = 1000$: $\varepsilon_0(N) = |(\varphi_0(N) - \varphi_0(1000)) / \varphi_0(1000)| \cdot 100\%$. Видно, что вблизи контакта ряд сходится существенно медленнее, чем вдали от него. Поэтому при расчете потенциала вблизи контакта, на расстоянии от него менее $0.1 \cdot 2l_1$ (много меньше расстояния между токовыми зондами) следует брать порядка $n = k = 200\text{--}400$, при $\Delta > 0.1 \cdot 2l_1$ достаточно ограничиться верхними пределами для суммирования $n = k = 100$ для достижения погрешности менее 2%.

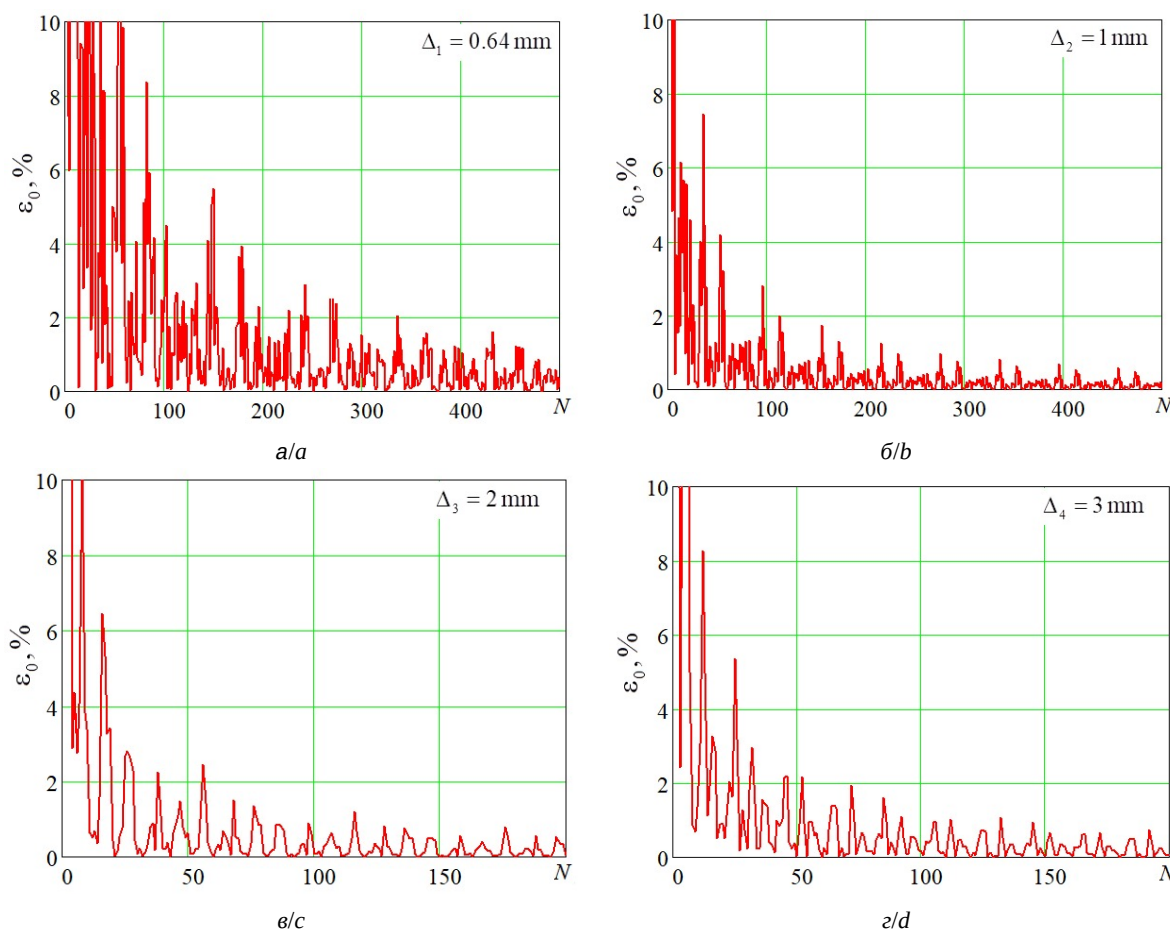


Рис. 3. Погрешность вычисления φ_0 от верхних значений суммирования $n, k(N)$ при различных расстояниях от токового контакта (цвет онлайн)

Fig. 3. Calculation error from the upper summation values $n, k(N)$ at different distances from the current contact (color online)



На рис. 4 представлены рассчитанные, согласно (33), значения $\varphi_H(a_0 - l_1 + \Delta, b_0 + \Delta, 0)$ в зависимости от числа суммирующих членов ряда ($N = n_{\max} = k_{\max} = p_{\max} = r_{\max}$) при различных расстояниях от токового зонда 1 ($\Delta_1 = 0.64$ мм, $\Delta_2 = 1$ мм). Точной величиной потенциала φ_H при оценке погрешности ε_H полагали значение при верхних значениях индексов суммирования $n = k = p = r = 100$, т. е. $\varepsilon_H(N) = |(\varphi_H(N) - \varphi_H(100))/\varphi_H(100)| \cdot 100\%$. Согласно

проведенным вычислениям, положение точки, в которой определяется холловский потенциал, практически не влияет на «скорость сходимости». Для слагаемого потенциала φ_H в плоскости $z = 0$, примыкающей к токовым контактам, достаточно ограничиться верхним значением $N = 10 = n_{\max} = k_{\max} = p_{\max} = r_{\max}$ для достижения погрешности менее 2%.

На рис. 5 представлены результаты расчетов потенциалов по формуле (20) в отсутствие

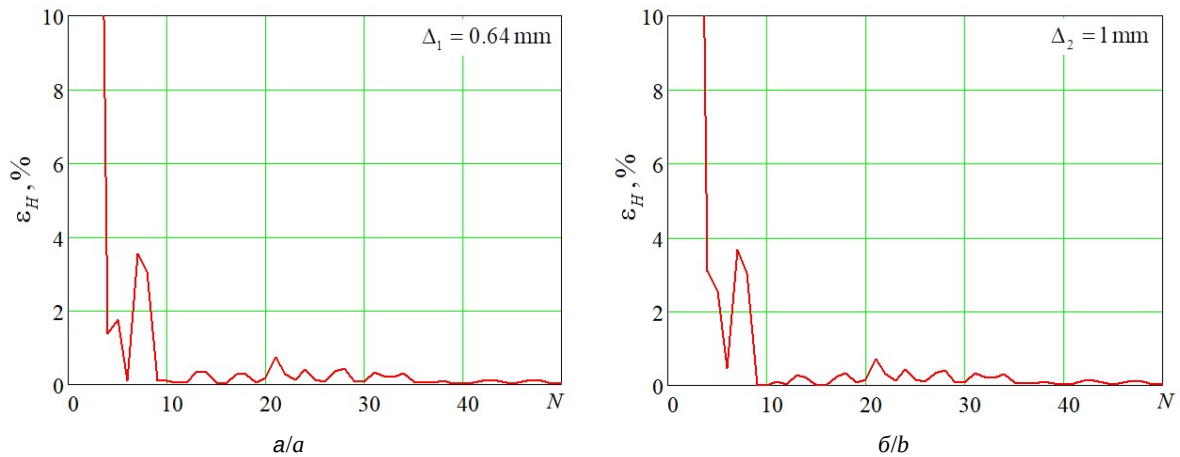


Рис. 4. Погрешность вычисления φ_H от верхних значений суммирования $n, k, p, r(N)$ при различных расстояниях от токового контакта

Fig. 4. Calculation error from the upper summation values $n, k, p, r(N)$ at different distances from the current contact

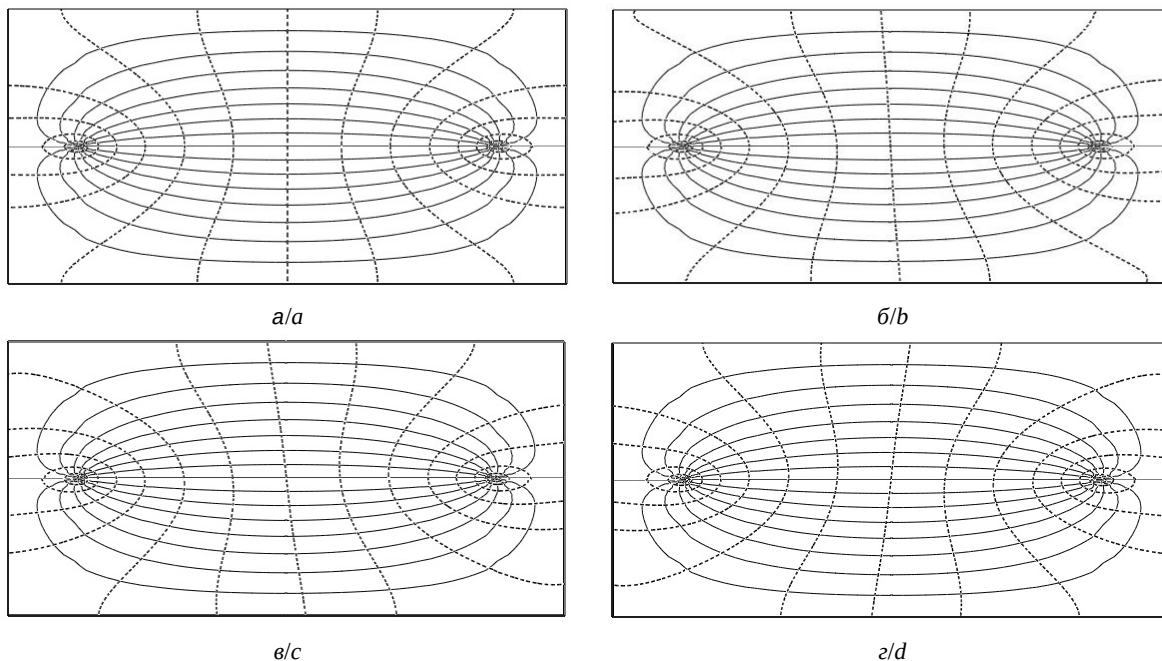


Рис. 5. Модели электрических потенциалов и токовых линий в анизотропных тонких полупроводниках: $a - B = 0$; $б - B = 0.1/\sqrt{\sigma_x \sigma_y R_z}$; $в - B = 0.2/\sqrt{\sigma_x \sigma_y R_z}$; $г - B = -0.2/\sqrt{\sigma_x \sigma_y R_z}$

Fig. 5. Models of electrical potentials in anisotropic thin semiconductors: $a - B = 0$; $б - B = 0.1/\sqrt{\sigma_x \sigma_y R_z}$; $в - B = 0.2/\sqrt{\sigma_x \sigma_y R_z}$; $г - B = -0.2/\sqrt{\sigma_x \sigma_y R_z}$



магнитного поля (рис. 5, а) и по формулам (9), (20), (33) при наличии магнитного поля различной величины и направления (рис. 5, б–г). Для правомерного применения расчетных формул холловского потенциала необходимо выполнения условия слабого магнитного поля: $\mu_x \mu_y B^2 \ll 1$, согласно [13, 16], получаем требование $(\sigma_x R_z)(\sigma_y R_z) B^2 \ll 1$. Для приводимых ниже компьютерных моделей $(\sigma_x R_z)(\sigma_y R_z) B^2 \leq 0.04$. При построении моделей выбраны следующие (относительные) параметры анизотропного полупроводника: $a/b = 2$, $d/a = 0.01$, $a_0 = a/2$, $b_0 = b/2$, $2l_1 = 0.75a$, $\sigma_y = \sigma_z = 0.25\sigma_x$. В представленных моделях на рис. 5 число эквипотенциалов и токовых линий равно 15. Приведенные модели построены с использованием математического пакета Mathcad, позволяющем выполнять построение линий уровня потенциала с помощью встроенных программных инструментов [24, 25].

Для анализа влияния магнитного поля на распределение электрического потенциала и электрического тока первоначально на рис. 5, а выполнено моделирование для случая $B = 0$. Видно, что токовые линии не ортогональны к эквипотенциалам, это характерно для анизотропных полупроводников [14, 15]. Приведенные результаты моделирования показывают, что воздействие магнитного поля создает разность потенциалов между симметричными точками на противоположных сторонах образца (напряжение эффекта Холла). Увеличение внешнего поперечного магнитного поля (рис. 5, б и 5, в) приводит к повышению разности потенциалов между симметричными точками относительно линии соединения токовых контактов, в частности к повышению угла наклона центральной эквипотенциали. Смена магнитного поля на противоположное (рис. 5, в и 5, г) приводит к зеркальному отображению картины распределения потенциала внутри полупроводника. Необходимо отметить неизменность плотности токовых линий, что соответствует приближению Ван дер Пау [10, 13]. В целом результаты моделирования не противоречат известной макроскопической теории поперечного эффекта Холла в полупроводниках для слабых магнитных полей [9, 13].

4. Экспериментальная проверка

Распределение потенциала при зондовых измерениях в анизотропных полупроводниковых кристаллах при отсутствии магнитного поля (20) неоднократно рассмотрено в литературе, экспериментальная проверка представлена, например, в работах [11, 12, 23]. Для экспериментальной проверки выражения (33) для распределения потенциала холловского поля в области анизотропного полупроводникового образца при включении дополнительного к электрическому магнитного поля использовался монокристалл CdSb [26], геометрические размеры и необходимые дополнительные параметры которого приведены в таблице. Значения компонент тензора удельной проводимости полупроводника определены согласно модифицированной методике Ван дер Пау, описанной в работе [27], и согласуются с удельными сопротивлениями для p-CdSb в известной литературе [26].

Экспериментальные измерения проводились следующим образом: через прижимные токовые зонды 1 и 2, расположенные на плоской поверхности образца (значения координат токовых зондов приведены в таблице) пропускался постоянный ток $I_{12} = 50$ мА от стабилизированного источника питания Б5-44, между зондами 3 и 4 (см. рис. 2) измерялась разность потенциалов U_{34}^0 первоначально без включения магнитного поля. После этого через исследуемый кристалл пропускалось постоянное магнитное поле индукцией $B = 1.4$ Тл и вновь снималось показание напряжения между зондами 3 и 4 U_{34}^B , но уже в магнитном поле. При этом необходимо заметить, что положение измерительного зонда 3 менялось вдоль линии $x = 7$ мм, а зонд 4 оставался все время неподвижным, находящимся на одной линии с токовыми электродами. Значение холловского потенциала измерялось с помощью высокоомного вольтметра В2-34 с шагом 1 мм. Погрешность измерений потенциала ϕ составляла 0.02 мВ, инструментальная неточность определения координаты $y - 0.025$ мм. Максимальная относительная приборная погрешность составляла 6.3%.

Параметры опытного полупроводника [26]

Table. Parameters of the experimental semiconductor [26]

Кристалл/ Crystal	a , mm	b , mm	d , mm	$\sigma_x = \sigma_z$, $\text{Om}^{-1}\text{m}^{-1}$	σ_y , $\text{Om}^{-1}\text{m}^{-1}$	a_0 , mm	b_0 , mm	l_1 , mm	R_H , m^3/C	I_{12} , mA	B , Т
CdSb	15.0	10.0	1.0	63.0	14.5	7.0	5.5	4.5	$2.3 \cdot 10^{-4}$	50	1.4



На рис. 6 представлено сравнение теоретически рассчитанной по выражению (33) кривой распределения потенциала (сплошная линия) с экспериментально полученными значениями холловского потенциала. Значения потенциала для построения теоретической кривой были вычислены согласно выражению (33) при фиксированном $x = 7$ мм, с шагом по координате y равном 0.025 мм. Видно, что в пределах 5% погрешности достигнута согласованность представленной теории с экспериментальным результатом.

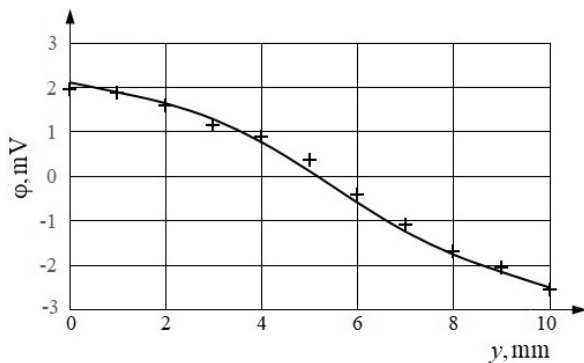


Рис. 6. Сравнение экспериментальных значений (+) холловского потенциала с теоретической кривой

Fig. 6. Comparison of the experimental values (+) of the Hall potential with the theoretical curve

Заключение

Полученное выражение (33) позволяет предлагать методики по экспериментальному определению ЭДС Холла при зондовых измерениях, практическая реализация которых не требует изготавливать протяженные паяные контакты по краям образца, при этом увеличивается скорость проведения измерений кинетических коэффициентов полупроводника (удельная проводимость, коэффициент Холла). Необходимо отметить, что полученное выражение в практическом применении требует использования современных компьютеров для расчёта рядов в выражениях (20) и (33). Заметим, что для количественных расчетов потенциала ϕ_0 необходимо брать порядка $N = 100$ членов ряда по каждому из суммируемых индексов (n, k) для достижения вычислительной погрешности не более 2–3%, для расчета холловского потенциала ϕ_H достаточно ограничиться верхним значением суммирования $N=10$.

Описанная методика решения уравнения для потенциала электрического поля не учитывает влияния диффузионных токов и поверхностных эффектов, поэтому для корректного применения

полученных формул необходимо, чтобы межзондовое расстояние и размеры полупроводника значительно превышали диффузионную длину свободного пробега [9, 10]. Для большинства известных кристаллических полупроводников длина свободного пробега ~ 1 мкм [9, 10, 16]. Таким образом, описанная выше теория адекватна для получаемых на практике кристаллов [1–6] с размерами более 100 мкм по каждому из направлений. Существенным ограничением для полученных теоретических выражений для потенциалов могут являться технологические трудности получения точечных прижимных контактов ввиду механической хрупкости отдельных кристаллов, поэтому необходимо тщательно контролировать силу нажима на зонд или использовать точечные сварные или паяные контакты. При практических измерениях также необходимо использовать малые токи (1–10 мА) для минимизации разогрева исследуемого полупроводника и проявлений термоэлектрических эффектов [9, 10]. Общие способы учета сопутствующих эффекту Холла явлений указаны в известной литературе [10, 13]. Контактным сопротивлением измерительных зондов можно пренебречь, применяя стандартный компенсационный метод измерений.

Таким образом, на основе решения краевой задачи электродинамики получено выражение для потенциала холловского поля в линейном приближении. Выражение (33) для потенциала поля получено исходя из общих электродинамических принципов и применимо для ориентированных полупроводников с естественной анизотропией, вызванной строением кристаллов [1, 3, 4] или влиянием слоистой структуры [2, 6]. Необходимые расчетные формулы представлены в виде, удобном для дальнейшего использования при вычислении постоянной Холла по экспериментальным значениям ЭДС Холла между измерительными зондами.

Список литературы

1. Маренкин С. Ф., Трухан В. М. Фосфиды, арсениды цинка и кадмия. Минск : Вараскин, 2010. 224 с.
2. Гриднев С. А., Калинин Ю. Е., Макагонов В. А., Шуваев А. С. Перспективные термоэлектрические материалы // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2013. № 1-2 (118). С. 117–125.
3. Yang J., Li J., Zhang C., Feng Z., Shi B., Zhai W., Yan Y., Wang Y. Excellent thermoelectric performance of BaMgSi driven by low lattice thermal conductivity: A promising thermoelectric material // Journal of Alloys



- and Compounds. 2020. Vol. 827. P. 154342. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154342>
4. Wang C., Zheng C., Gao G. Bulk and Monolayer ZrS_3 as Promising Anisotropic Thermoelectric Materials: A Comparative Study // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2020. Vol. 124, № 12. P. 6536–6543 <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00298>
 5. Немов С. А., Улашкевич Ю. В., Погумирский М. В., Степанова О. С. Отражение от боковой грани кристалла $PbSb_2Te_4$ // *Физика и техника полупроводников*. 2020. Т. 54, вып. 3. С. 228–231. <https://doi.org/10.21883/FTP.2020.03.49023.9308>
 6. Япрынцева М. Н., Иванов О. Н., Васильев А. Е., Жежу М. В., Попков Д. А. Синтез, структура и анизотропия термоэлектрических свойств соединения $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$, легированного самарием // *Физика и техника полупроводников*. 2021. Т. 55, вып. 12. С. 1156–1161. <https://doi.org/10.21883/FTP.2021.12.51699.16>
 7. Pokhrel T. R., Majumder A. Impact of Work Function Engineering on Strained Silicon Based Double Gated Junction-less Transistor // *Silicon*. 2022. Vol. 14. P. 10061–10069. <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01661-3>
 8. Beccari A., Visani D. A., Fedorov S. A., Bereyhi M. J., Boureau V., Engelsen N. J., Kippenberg T. J. Strained crystalline nanomechanical resonators with quality factors above 10 billion // *Nature Physics*. 2022. Vol. 18. P. 436–441. <https://doi.org/10.1038/s41567-021-01498-4>
 9. Orton J. W., Blood P. The Electrical Characterization of Semiconductors: Measurement of Minority Carrier Properties. London ; San Diego : Academic Press, 1990. 735 p.
 10. Батавин В. В., Концевой Ю. А., Федорович Ю. В. Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур. М. : Радио и связь, 1985. 264 с.
 11. Луганский Л. Б., Цebro В. И. Четырехзондовые методы измерения удельного сопротивления образцов, имеющих форму прямоугольного параллелепипеда // *Приборы и техника эксперимента*. 2015. Т. 58, № 1. С. 122–133. <https://doi.org/10.7868/S0032816215010206>
 12. Филиппов В. В. Четырехзондовый метод совместных измерений компонент тензора удельной электропроводности и коэффициента Холла анизотропных полупроводниковых пленок // *Приборы и техника эксперимента*. 2012. Т. 55, № 1. С. 112–117.
 13. Аскеров Б. М. Электронные явления переноса в полупроводниках. М. : Наука, 1985. 320 с.
 14. Филиппов В. В., Бормонтов Е. Н. Особенности распределения электрических полей в пластинах анизотропных полупроводников в поперечном магнитном поле // *Физика и техника полупроводников*. 2013. Т. 47, вып. 7. С. 878–881.
 15. Filippov V. V., Mitsuk S. V. Modelling magnetoresistance effect in limited anisotropic semiconductors // *Chinese Physics Letters*. 2017. Vol. 34, №. 7. P. 077201. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/34/7/077201>
 16. Баранский П. И., Буда И. С., Даховский И. В., Коломоец В. В. Электрические и гальваномагнитные явления в анизотропных полупроводниках. Киев : Наукова думка, 1977. 270 с.
 17. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М. : Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982. 621 с.
 18. Корн Г. А., Корн Т. М. Справочник по математике (для научных работников и инженеров). СПб. : Лань, 2003. 832 с.
 19. Webster A. Partial Differential Equations of Mathematical Physics : Second edition. New York : Dover Publications Inc., 2016. 464 p. (Dover Books on Mathematics).
 20. Гуревич Ю. Г., Кучеренко В. В., Рамирес де Арейано Э. О задаче с косой производной в теории гальваномагнитных явлений // *Математические заметки*. 1999. Т. 65, № 4. С. 520–532. <https://doi.org/10.4213/mzm1078>
 21. Gonzalez G., Gurevich Yu. G., Prosentsov V. V. New mechanism of magnetoresistance in bulk semiconductors: Boundary condition effects // *Solid State Communications*. 1996. Vol. 97, № 12. P. 1069–1072. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(96\)00032-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(96)00032-4)
 22. Кибирев В. В. Основные краевые задачи теории потенциала // *Вестник Бурятского государственного университета. Математика, Информатика*. 2015. № 2. С. 22–29.
 23. Филиппов В. В., Власов А. Н. Зондовые измерения распределения потенциала в анизотропных полупроводниковых кристаллах и пленках // *Известия высших учебных заведений. Электроника*. 2012. № 1. С. 48–53.
 24. Макаров Е. Г. Инженерные расчеты в Mathcad 15. СПб. : Питер, 2011. 402 с.
 25. Maxfield B. Essential Mathcad for Engineering, Science, and Math. 2nd edition. Elsevier Science ; Academic Press, 2009. 501 p.
 26. Лазарев В. Б., Шевченко В. Я., Гринберг Я. Х., Соболев В. В. Полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^V$. М. : Наука, 1977. 148 с.
 27. Филиппов В. В., Заворотный А. А., Тигров В. П. Измерение компонент тензора удельной электропроводности анизотропных полупроводниковых пластин модифицированным методом Ван дер Пау // *Известия вузов. Физика*. 2019. Т. 62, № 1. С. 92–99.

References

1. Marenkin S. F., Trukhan V. M. *Fosfidy, arsenidy tsinka i kadmiya* [Phosphides, zinc and cadmium arsenides]. Minsk, Varaskin, 2010. 224 p. (in Russian).
2. Gridnev S. A., Kalinin Yu. E., Makagonov V. A., Shuvaev A. S. Promising thermoelectric Materials. *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, 2013, no. 1-2 (118), pp. 117–125.
3. Yang J., Li J., Zhang C., Feng Z., Shi B., Zhai W., Yan Y., Wang Y. Excellent thermoelectric performance of $BaMgSi$ driven by low lattice thermal conductivity: A promising thermoelectric material. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 827, pp. 154342. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154342>



4. Wang C., Zheng C., Gao G. Bulk and Monolayer ZrS_3 as Promising Anisotropic Thermoelectric Materials: A Comparative Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, vol. 124, no. 12, pp. 6536–6543. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00298>
5. Nemov S. A., Ulashkevich Yu. V., Pogumirsky M. V., Stepanova O. S. Reflection from the Side Face of a $PbSb_2Te_4$ Crystal. *Semiconductors*, 2020, vol. 54, iss. 3, pp. 282–284. <https://doi.org/10.1134/S1063782620030161>
6. Yapyntsev M. N., Ivanov O. N., Vasil'ev A. E., Zhezhu M. V., Popkov D. A. Synthesis, structure and anisotropy of thermoelectric properties of $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ compound doped with samarium. *Semiconductors*, 2022, vol. 55, iss. 14, pp. 2121. <https://doi.org/10.21883/SC.2022.14.53856.16>
7. Pokhrel T. R., Majumder A. Impact of Work Function Engineering on Strained Silicon Based Double Gated Junction-less Transistor. *Silicon*, 2022, vol. 14, pp. 10061–10069. <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01661-3>
8. Beccari A., Visani D. A., Fedorov S. A., Bereyhi M. J., Boureau V., Engelsen N. J., Kippenberg T. J. Strained crystalline nanomechanical resonators with quality factors above 10 billion. *Nature Physics*, 2022, vol. 18, pp. 436–441. <https://doi.org/10.1038/s41567-021-01498-4>
9. Orton J. W., Blood P. *The Electrical Characterization of Semiconductors: Measurement of Minority Carrier Properties*. Academic Press, London, San Diego, 1990. 735 p.
10. Batavin V. V., Kontsevoy Yu. A., Fedorovich Yu. V. *Izmerenie parametrov poluprovodnikovykh materialov i struktur* [Measurement of parameters of semiconductor materials and structures]. Moscow, Radio i svyaz', 1985. 264 p. (in Russian)
11. Lugansky L. B., Tsebro V. I. Four-probe methods for measuring the resistivity of samples in the form of rectangular parallelepipeds. *Instruments and Experimental Techniques*, 2015, vol. 58, no. 1, pp. 118–129. <https://doi.org/10.1134/S0020441215010200>
12. Filippov V. V. A four-probe method for joint measurements of components of the tensors of the conductivity and the Hall coefficient of anisotropic semiconductor films. *Instruments and Experimental Techniques*, 2012, vol. 55, no. 1, pp. 104–109. <https://doi.org/10.1134/S0020441212010046>
13. Askerov B. M. *Electron Transport Phenomena in Semiconductors*. World Scientific, Singapore, New Jersey, London, 1994. 412 p. (Russ. ed.: Moscow, Nauka, 1985. 320 p.). <https://doi.org/10.1142/1926>
14. Filippov V. V., Bormontov E. N. Features of the electric-field distribution in anisotropic semiconductor wafers in a transverse magnetic field. *Semiconductors*, 2013, vol. 47, iss. 7, pp. 884–891. <https://doi.org/10.1134/S1063782613070063>
15. Filippov V. V., Mitsuk S. V. Modelling magnetoresistance effect in limited anisotropic semiconductors. *Chinese Physics Letters*, 2017, vol. 34, no. 7, pp. 077201. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/34/7/077201>
16. Baranskij P I., Buda I. S., Dakhovsky I. V., Kolomoets V. V. *Elektricheskie i gal'vanomagnitnye javleniya v anizotropnykh poluprovodnikakh* [Electrical and galvanomagnetic phenomena in anisotropic semiconductors]. Kiev, Naukova dumka, 1977. 270 p. (in Russian).
17. Landau L. D., Lifshitz E. M. *Electrodynamics of Continuous Media*. Oxford, Pergamon Press, 1984. 474 p. (Russ. ed.: Moscow, Nauka, Glavnaya redaktsiya fiziko-matematicheskoi literatury, 1982. 621 p.).
18. Korn G. A., Korn T. M. *Mathematical Handbook for Scientists and Engineers. Definitions, Theorems, and Formulas for Reference and Review*. Dover Publications, Inc., New York, 2000. 1152 p. (Russ. ed.: Saint Petersburg, Lan', 2003. 832 p.).
19. Webster A. *Partial Differential Equations of Mathematical Physics: Second edition*. Dover Books on Mathematics. Dover Publications, Inc., New York, 2016. 464 p.
20. Gurevich Yu. G., Kucherenko V. V., Ramires de Areiano E. A problem with directional derivative in the theory of galvanomagnetic effects. *Mathematical Notes*, 1999, vol. 65, pp. 436–446. <https://doi.org/10.1007/BF02675357>
21. Gonzalez G., Gurevich Yu. G., Prosentsov V. V. New mechanism of magnetoresistance in bulk semiconductors: Boundary condition effects. *Solid State Communications*, 1996, vol. 97, no. 12, pp. 1069–1072. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(96\)00032-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(96)00032-4)
22. Kibirev V. V. Basic boundary value problems of potential theory. *Vestnik Buryatskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika, Informatika* [Bulletin of the Buryat State University. Mathematics, Computer Science], 2015, no. 2, pp. 22–29 (in Russian).
23. Filippov V. V., Vlasov A. N. Probe Measurements of the Potential Distribution in Anisotropic Semiconductor Crystals and Films. *Russian Microelectronics*, 2013, vol. 42, no. 7, pp. 428–432. <https://doi.org/10.1134/S1063739712070190>
24. Makarov E. G. *Inzhenernye raschety v Mathcad 15* [Engineering calculations in Mathcad 15]. Saint Petersburg, Piter, 2011. 402 p. (in Russian).
25. Maxfield B. *Essential Mathcad for Engineering, Science, and Math*. 2nd edition. Elsevier Science, Academic Press, 2009. 501 p.
26. Lazarev V. B., Shevchenko V. Ya., Grinberg Ya. Kh., Sobolev V. V. *Poluprovodnikovye soedineniya gruppy $A^{II}B^V$* [Semiconductor compounds of the $A^{II}B^V$ group]. Moscow, Nauka, 1977. 148 p. (in Russian).
27. Filippov V. V., Zavorotny A. A., Tigrov V. P. Modified Van der Pauw method of measuring the electrical conductivity tensor of anisotropic semiconductor films. *Russian Physics Journal*, 2019, vol. 62, no. 1, pp. 105–113. <https://doi.org/10.1007/s11182-019-01689-w>

Поступила в редакцию 07.04.2023; одобрена после рецензирования 05.05.2023; принята к публикации 20.05.2023
The article was submitted 07.04.2023; approved after reviewing 05.05.2023; accepted for publication 20.05.2023



НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОМАТЕРИАЛЫ И МЕТАМАТЕРИАЛЫ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 4. С. 365–370
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2023, vol. 23, iss. 4, pp. 365–370
<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-365-370>, EDN: LQOJMC

Article

Effect of nitrogen pressure on the composition and structure of thin films GaAs_{1-x-y}N_xBi_y

O. V. Devitsky^{1,2}

¹Federal Research Center the Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, 41 Chekhov St., Rostov-on-Don 344006, Russia

²North Caucasian Federal University, 1 Pushkina St., Stavropol 355017, Russia

Oleg V. Devitsky, v2517@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3153-696X>

Abstract. Thin films of GaAs_{1-x-y}N_xBi_y were deposited on a GaAs (100) substrate by pulsed laser deposition using an argon-nitrogen gas mixture at a pressure ranging from 1 to 60 Pa. The film thickness is found to decrease from 527 to 127 nm as the pressure of the argon-nitrogen gas mixture increased from 20 Pa to 60 Pa due to reflection and scattering of the plasma torch flow on nitrogen and argon atoms. The increase in pressure results in a significant decrease in the size and density of droplets on the film surface. All samples exhibit a polycrystalline structure, and the film obtained at a pressure of 60 Pa exhibits the highest crystalline perfection. The VASP software package was used to calculate theoretically the diffractogram for a (2×2×2) GaAs_{0.889}N_{0.037}Bi_{0.074} supercell, and it has been observed that the width at half maximum intensity for the GaAsN_{0.037}Bi_{0.074} (004) reflection decreases with increasing pressure of the argon-nitrogen gas mixture. The nitrogen concentration in the thin film is found to increase linearly with the increase in the pressure of the argon-nitrogen gas mixture, which was established using X-ray diffraction and photoluminescence methods. The composition of the film obtained at a pressure of 60 Pa is determined to be GaAs_{0.957}N_{0.012}Bi_{0.021}.

Keywords: thin films, pulsed laser deposition, III–V–N–Bi, GaAs_{1-x-y}N_xBi_y, X-ray diffraction, scanning electron microscopy

Acknowledgements: The publication was prepared as part of the implementation of the state task “Development of new semiconductor materials based on multicomponent solid solutions for photonic, optoelectronic and microwave applications” (state registration number 122020100326-7), as well as using the resources of the collective use center of the North Caucasus Federal University and the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, unique project identifier RF-2296.61321X0029 (agreement No. 075-15-2021-687).

For citation: Devitsky O. V. Effect of nitrogen pressure on the composition and structure of thin films GaAs_{1-x-y}N_xBi_y. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2023, vol. 23, iss. 4, pp. 365–370. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-365-370>, EDN: LQOJMC

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC0-BY 4.0)

Научная статья
УДК 539.23

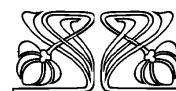
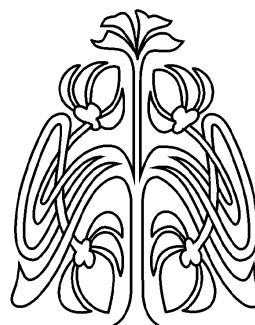
Влияние давления азота на состав и структуру тонких пленок GaAs_{1-x-y}N_xBi_y

О. В. Девицкий^{1,2}

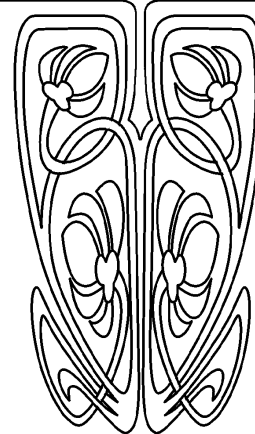
¹ФНИЦ ЮНЦ РАН, Россия, 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Чехова, д. 41

²Северо-Кавказский федеральный университет, Россия, 355017, г. Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1

© Devitsky O. V., 2023



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Девуцкий Олег Васильевич, кандидат технических наук, ¹ведущий научный сотрудник научной группы технологии гетероструктур; ²старший научный сотрудник научно-образовательного центра фотовольтаики и нанотехнологии, v2517@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3153-696X>

Аннотация. Методом импульсного лазерного напыления в атмосфере аргоно-азотной газовой смеси при давлении от 1 до 60 Па были получены тонкие пленки $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ на подложке GaAs (100). Установлено, что с увеличением давления аргоно-азотной газовой смеси от 20 до 60 Па толщина пленок снижалась с 527 до 127 нм в следствии отражения и рассеяния потока плазменного факела на атомах азота и аргона. Показано, что увеличение давления способствовало значительному снижению размеров и плотности капель на поверхности пленок. Все полученные пленки имеют поликристаллическую структуру, а наибольшим кристаллическим совершенством обладает тонкая пленка, полученная при давлении 60 Па. Был проведен теоретический расчет дифрактограммы для суперячейки размером $2 \times 2 \times 2$ (64 атома) $\text{GaAs}_{0.889}\text{N}_{0.037}\text{Bi}_{0.074}$ при помощи программного пакета VASP. Величина ширины на половине максимума интенсивности для рефлекса GaAsN_{Bi} (004) снижается с ростом давления аргоно-азотной газовой смеси. Установлено, что при повышении давления аргоно-азотной газовой смеси концентрации азота в тонкой пленке линейно возрастает. Методами рентгеновской дифракции и фотолюминисценции определен состав пленки, полученной при давлении аргоно-азотной газовой смеси 60 Па – $\text{GaAs}_{0.957}\text{N}_{0.012}\text{Bi}_{0.021}$.
Ключевые слова: тонкие пленки, импульсное лазерное напыление, III–V–N–Bi, $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$, рентгеновская дифракция, сканирующая электронная микроскопия

Благодарности: Публикация подготовлена в рамках реализации государственного задания «Разработка новых полупроводниковых материалов на основе многокомпонентных твердых растворов для фотонных, оптоэлектронных и СВЧ применений» (номер государственной регистрации 122020100326-7), а также с использованием ресурсов центра коллективного пользования Северо-Кавказского федерального университета и при финансовой поддержке Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта RF-2296.61321X0029 (соглашение № 075-15-2021-687).

Для цитирования: Devitsky O. V. Effect of nitrogen pressure on the composition and structure of thin films $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ [Девуцкий О. В. Влияние давления азота на состав и структуру тонких пленок $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$] // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 4. С. 365–370. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-365-370>, EDN: LQOJMC

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

The development of modern optoelectronics is directly related to the creation of new materials based on III–V, which have optimal optical and electrical properties, in which Auger recombination and intraband absorption would be minimized [1]. It was shown in [2] that in order to minimize Auger recombination, it is necessary to implement the conditions when the energy of spin–orbit splitting (Δ_{SO}) becomes greater than the band gap energy (E_g). This condition can be realized for compounds with III–V–Bi [3, 4], which have a high Δ_{SO} value. To improve the optical and electrophysical properties of III–V, engineering of the band structure of isovalent III–V–N compounds, in particular $\text{GaAs}_{1-y}\text{N}_y$ [5, 6], is used. Taking into account these facts, it is logical to assume that the joint integration of Bi and N atoms into the III–V lattice will provide the prospect of creating thermally stable optoelectronic devices with a spectral range extended to the mid-IR region. One of the promising III–V–N–Bi compounds for optoelectronic devices is $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ [7], whose lattice constant can be matched to the lattice constant of the GaAs substrate. Currently, the main methods for obtaining thin $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ films are molecular-beam epitaxy [8] and APCVD [9]. An alternative to these methods for obtaining thin $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ films can rightfully be considered the method of pulsed laser deposition (PLD) [10]. In [11], the production of multicomponent InGaAsN films from an InGaAs target in an argon–nitrogen gas mixture by this method is described. It was shown that at a pressure as

low as 10 Pa, the nitrogen concentration in InGaAsN films on GaAs (100) substrates was 1.9%. By increasing the pressure and using nitrogen activation methods, it is possible to obtain thin films with a controlled nitrogen concentration in the composition. In turn, the concentration of bismuth in thin films during PLD can be controlled by changing the energy density in the laser pulse. Thus, in the case of LSI of $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ thin films, it is possible to independently control the concentration of nitrogen and bismuth and obtain films that are lattice-matched to GaAs with a ratio between y/x equal to 1.718 [12]. The purpose of this work is to study the dependence of the composition and structure of $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ thin films on GaAs substrates on the pressure of the argon–nitrogen gas mixture during pulsed laser deposition.

Pulsed laser deposition of thin $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ films onto a GaAs (100) substrate took place for 120 minutes at a laser pulse energy density of 2.9 J/cm², pulse repetition rate 15 Hz and duration pulse 10 ns from a target with the composition $\text{GaAs}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}$. The target surface was scanned with a laser beam of an area of 5 × 5 mm². We used laser radiation of the second harmonic of an AYG: Nd³⁺ laser with a wavelength of 532 nm (LOTIS TII LS-2134Y, Belarus). The distance between the target and the substrate was 50 mm, and the substrate temperature was 360°C. The volume of the vacuum chamber was pumped out to 10^{−4} Pa, after which it was isolated and a mixture of highly pure argon and nitrogen was in-



jected to the required pressure using an electronic gas flow regulator RRG-12 (Eltochpribor, Russia). The volume fraction of nitrogen in the argon-nitrogen gas mixture was 80%. The pressure of the argon-nitrogen gas mixture varied from 10^{-3} to 50 Pa. $\text{GaAs}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}$ target. was formed by uniaxial pressing from GaAs powder (99.99%) and chemically pure crystalline bismuth. $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ thin films were obtained on n-GaAs substrates with a misorientation of 1° between the (100) and (111) planes. A negative electrostatic bias of -300 V was applied to the substrate. The structural properties were studied by X-ray diffraction using an ARL X'TRA diffractometer (Thermo Fisher Scientific, Switzerland) with $\text{CuK}_{\alpha 1}$ radiation type (1.54056 Å), equipped with a Goebel parabolic mirror and a thin-film collimator. Studies of the

crystal structure and determination of the preferred orientation of thin films in the Bragg–Brentano geometry (XRD) ($\theta/2\theta$) and grazing small-angle beam incidence (GIXRD) ($\omega/2\theta$) at $\omega = 0.5^\circ$. The surface morphology of the films was studied using a MIRA3–LMH scanning electron microscope (SEM) (Tescan, Czech Republic) with an AZtecEnergy Standard/X-max20 elemental composition (EDX) system. Photoluminescence spectra were obtained using a spectrometric complex assembled on the basis of MDR-23 and MDR-41 monochromators (LOMO, Russia). The excitation wavelength was 450 nm, and the luminescence intensity was studied in the wavelength range 800–1500 nm.

Figure 1 shows SEM images of the surfaces and cleavages of $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ thin films obtained at

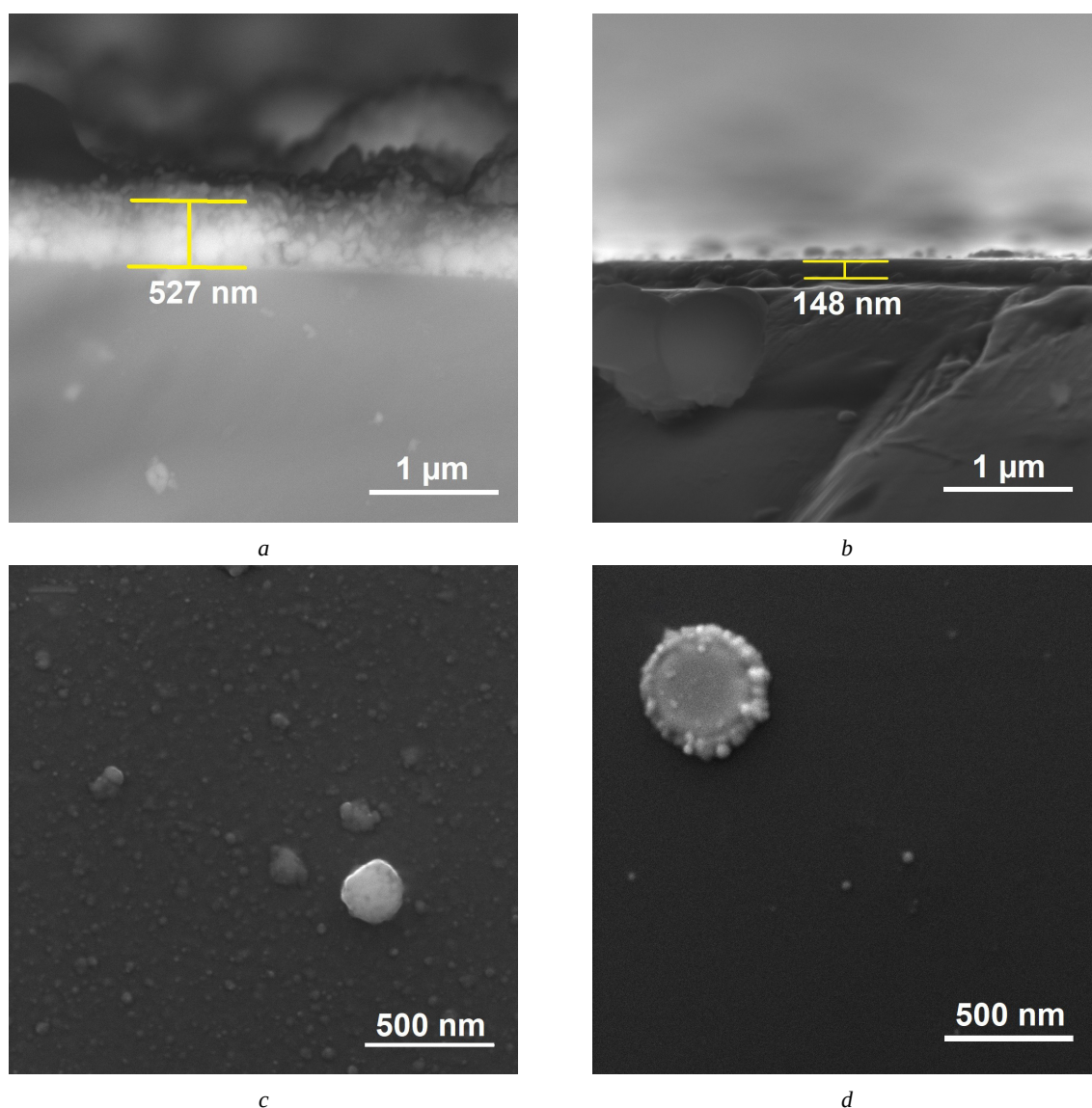


Fig. 1. SEM images of the surface and cleavages of $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ thin films obtained at a pressure of 1 Pa (a, c) and 60 Pa (b, d)



pressures of 1 and 60 Pa. From Fig. 1, it can be observed that the film obtained at 1 Pa has a textured surface developed with submicron bismuth droplets, and the film structure is formed by grains. The films obtained at a pressure of 60 Pa have a uniform structure and a much smoother surface with practically no droplets. A detailed study of the growth kinetics of $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ thin films at pressures of 1–60 Pa (Fig. 2) showed that an increase in pressure results in a decrease in film thickness and drop density on their surface. This phenomenon can be attributed to the reflection effect of the plasma plume flow on nitrogen and argon atoms. A significant decrease in the droplet density occurs at 20 Pa, likely due to an increase in the angular diagram of expansion and hindrance to the atomic component of bismuth condensation at the plasma torch expansion stage.

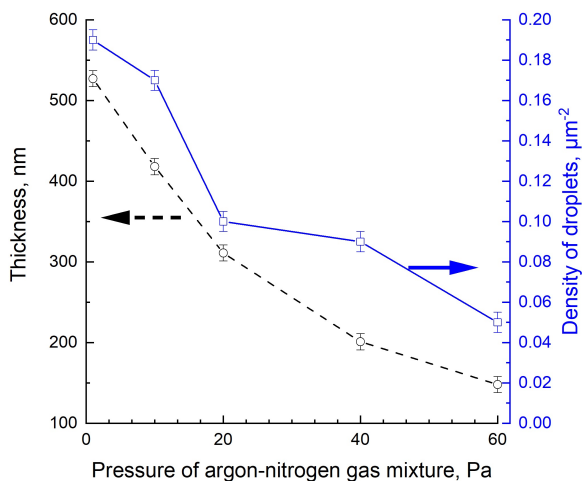


Fig. 2. Dependence of the thickness of $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ films and the surface density of drops on their surface on the pressure of the argon-nitrogen gas mixture during pulsed laser deposition

Considering that $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ thin films contain substrate compounds and have a thickness of only 140–530 nm, a qualitative analysis of the concentration ratio of Bi and N – y/x was conducted using the EDX method to determine the chemical composition of the films. An elemental composition analysis of the thin films was carried out under pressure from 1 to 10 Pa. The results showed that the y/x ratio did not change significantly and remained at 3.56. This was likely due to the presence of bismuth droplets on the film surface.

At pressures of 20, 40, and 60 Pa, the ratio of y to x was 2.9, 2.1, and 1.75, respectively. The change in the ratio y/x occurred due to an increase in the fraction of nitrogen introduced into the thin film, while the concentration of bismuth in the target and the

energy density in the pulse remained constant. The increase in nitrogen concentration in thin film x was almost linear within the pressure range of 20–60 Pa, which is logical considering its activation due to the dissociation of nitrogen molecules during collisions with photoexcited argon atoms, resulting in a sharp increase in the content of atomic and activated molecular nitrogen [13].

Figure 3 shows the X-ray diffraction pattern of a $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ thin film obtained at a pressure of 60 Pa for the (004) reflection (curve 1). To determine the crystal structure, a theoretical calculation of the diffraction pattern (curve 3) for a supercell of $2 \times 2 \times 2$ (64 atoms) with the composition $\text{GaAs}_{0.95315}\text{N}_{0.0156}\text{Bi}_{0.03125}$ was carried out using the VASP software package [14]. The calculations were performed on the Blokhin cluster of the Southern Federal University, and the visualization was done using the VESTA program.

Based on the available data [15], we calculated and visualized the most stable and probable variant of the incorporation of nitrogen atoms into the crystal lattice of GaAs vapor NN_4 (Fig. 3, right inset). Fig. 3 demonstrates a close coincidence between the angular position of the 64.52° GaAsNBi (004) reflection for the experimental curves 1 and 2, and the $\text{GaAs}_{0.95315}\text{N}_{0.0156}\text{Bi}_{0.03125}$ model (curve 3), which proves the formation of a $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ solid solution. The half-width at half-height of the rocking curve for $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ is only 0.39° , which indicates good layer homogeneity and its crystalline perfection. Moreover, we observed a weak reflection at an angular position of 67.3° , which we attribute to $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ (004).

Reflections in the GIXRD diffraction patterns (Fig. 3, curve 2) arise from crystal planes deviating only slightly from the film surface. The GaAsBiN (004) reflection observed in curve 2 at an angle $2\theta = 64.58^\circ$ corresponds to the simulated reflection for $\text{GaAs}_{0.95315}\text{N}_{0.0156}\text{Bi}_{0.03125}$ (curve 3). Comparison of the number of peaks and the ratio of their intensities with the data of ICDD PDF-2 pattern no. 00-032-0389 for the GaAs substrate indicates that during growth, crystalline films with different textures along the (400) plane were obtained.

An analysis of the diffraction patterns from the $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ thin films obtained showed that all the films had a polycrystalline structure. Furthermore, the thin film produced under a pressure of 60 Pa had the highest level of crystalline perfection. The study revealed that as the pressure increased, the change in the Full Width at Half Maximum (FWHM) values

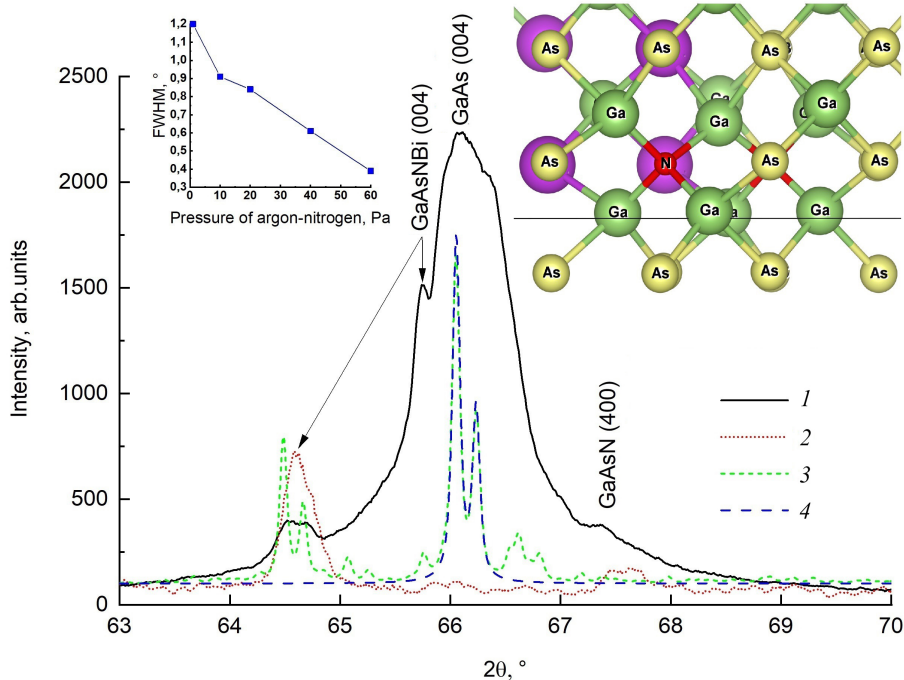


Fig. 3. Diffraction pattern in the Bragg–Brentano geometry (curve 1) and grazing small-angle beam incidence (curve 2) of a $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ thin film obtained at a pressure of 60 Pa for the (004) reflection, calculated diffraction pattern of a $\text{GaAs}_{0.95315}\text{N}_{0.0156}\text{Bi}_{0.03125}$ thin film (curve 3) and ICDD PDF-2 pattern no. 00-032-0389 GaAs (curve 4) (coor online)

of the crystallographic reflection decreased, as illustrated in Fig. 3 (inset on the left).

In the literature, the work [16] presents a closely related study on the production of epitaxial thin films of $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ on a GaAs (001) substrate using molecular beam epitaxy. It is noteworthy that the angular position of the GaAsNBi (004) reflection had almost complete coincidence, indicating a close composition of the grown films. However, the composition measured by other methods may differ slightly, as X-ray diffraction only considers N and Bi atoms built into the crystal lattice and does not account for atoms present in the interstitial position.

To determine the precise composition of pseudomorphically grown $\text{GaAs}_{1-y}\text{Bi}_y$ thin films that consist of three components, XRD measurements around symmetric (004) and asymmetric (115) reflections are typically sufficient. However, for four-component $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ thin films, obtaining an accurate composition measurement requires an array of results for the two variables x and y , which determine the concentrations of N and Bi. Consequently, the XRD method provides only the relationship between N and Bi concentrations. To fully determine the composition of a thin film, another method that examines an independent material property, such as the band gap, is necessary. In this study, the band gap of the

$\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ thin films obtained at pressures of 10 and 60 Pa was determined by measuring photoluminescence at room temperature (Fig. 4).

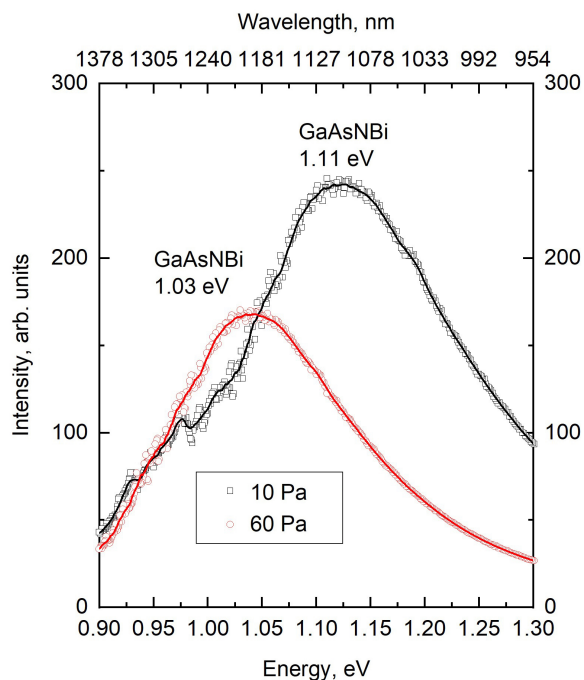


Fig. 4. Room temperature photoluminescence spectra for $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ thin films obtained at a pressure 10 Pa and 60 Pa showing the optical band gap



The position of the photoluminescence maxima for the $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ film obtained at a pressure of 10 Pa was 1.11 eV, which agrees with literature data [1, 17, 18], while that of the GaAs substrate was 1.417 eV. It was noted that the FWHM value of the photoluminescence maximum was 142 meV, which can be explained by the formation of nitrogen clusters with various configurations and composition fluctuations. This is because the main contribution to the photoluminescence intensity at low and moderate excitation densities is made by strongly localized states. For a $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ film obtained at a pressure of 60 Pa, the maximum photoluminescence occurs at 1.03 eV, and its FWHM is 129 meV. Hence, the composition of $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ thin films obtained at pressures of 10 and 60 Pa can be determined as $\text{GaAs}_{0.968}\text{N}_{0.007}\text{Bi}_{0.025}$ and $\text{GaAs}_{0.967}\text{N}_{0.012}\text{Bi}_{0.021}$, respectively.

References

1. Li H., Wang Z. M. *Bismuth-Containing Compounds*. Springer Series in Materials Science, vol. 186. Springer, New York, 2013. 383 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8121-8>
2. Wang L., Zhang L., Yue L., Liang D., Chen X., Li Y., Wang S. Novel dilute bismide, epitaxy, physical properties and device application. *Crystals*, 2017, vol. 7, no. 3, pp. 1–63. <https://doi.org/10.3390/cryst7030063>
3. Tixier S., Webster S. E., Young E.C., Tiedje T., Francoeur S., Mascarenhas A., Wei P., Schiettekatte F. Band gaps of the dilute quaternary alloys $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x-y}\text{Bi}_y$ and $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$. *Applied Physics Letter*, 2005, vol. 86, no. 11, article no. 112113. <https://doi.org/10.1063/1.1886254>
4. Huang W., Oe K., Feng G., Yoshimoto M. Molecular-beam epitaxy and characteristics of $\text{GaN}_y\text{As}_{1-x-y}\text{Bi}_x$. *Journal Applied Physics*, 2005, vol. 98, article no. 053505. <https://doi.org/10.1063/1.2032618>
5. Zhao C.-Z., Zhu M.-M., Sun X.-D., Wang S.-S., Wang J. The band gap energy of the dilute nitride alloy $\text{GaN}_x\text{As}_y\text{P}_{1-x-y}$ ($0 \leq x \leq 0.07$, $0 \leq y \leq 1$) depending on content. *Applied Physics A*, 2018, vol. 124, no. 2, article no. 216. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-1654-x>
6. Lu P., Liang D., Chen Y., Zhang C., Quhe R., Wang S. Closing the bandgap for III–V nitrides toward mid-infrared and THz applications. *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, article no. 10594. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-11093-4>
7. Sweeney S. J., Jin S. R. Bismide-nitride alloys: Promising for efficient light emitting devices in the near and mid-infrared. *Journal Applied Physics*. 2013, vol. 113, no. 4, article no. 043110. <https://doi.org/10.1063/1.4789624>
8. Yoshimoto M., Huang W., Feng G., Oe K. New semiconductor alloy GaNAsBi with temperature-insensitive bandgap. *Physica Status Solidi (B): Basic Research*, 2006, vol. 243, no. 7, pp. 1421–1425. <https://doi.org/10.1002/pssb.200565270>
9. Bushell Z. L., Ludewig P., Knaub N., Batool Z., Hild K., Stolz W., Sweeney S. J., Volz K. Growth and characterisation of Ga(NAsBi) alloy by metal-organic vapour phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 2014, vol. 396, pp. 79–84. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.03.038>
10. Pashchenko A. S., Devitsky O. V., Lunin L. S., Kasyanov I. V., Nikulin D. A., Pashchenko O. S. Structure and morphology of GaInAsP solid solutions on GaAs substrates grown by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 2022, vol. 743, article no. 139064. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.139064>
11. Devitsky O. V. Peculiarities of pulsed laser deposition of thin InGaAsN films in an active background gas atmosphere. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2022, vol. 22, no. 6, pp. 1085–1091 (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2022-22-6-1085-1091>
12. Ma X. Y., Li D., Zhao Sh., Li G., Yang K. The electronic and optical properties of quaternary $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ alloy lattice-matched to GaAs: A first-principles study. *Nanoscale Research Letters*, 2014, vol. 9, no. 1, article no. 580. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-580>
13. Kovalsky S. S., Denisov V. V., Ostroverkhov E. V., Prokop'ev V. E. Influence of the percentage of argon in the Ar–N₂ gas mixture on the relative number of Ar⁺, N₂⁺, N, and N⁺ particles in the plasma of a non-self-sustained low-pressure glow discharge with a hollow cathode. *Russian Physics Journal*, 2023, vol. 65, no. 11, pp. 1867–1874. <https://doi.org/10.1007/s11182-023-02844-0>
14. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 2011, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
15. Xu Q., Fan W., Kuo J. L. The natural valence band offset of dilute $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ and GaAs: The first-principles approach. *Computational Materials Science*, 2010, vol. 49, no. 1, pp. 150–152. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.03.039>
16. Yoshimoto M., Huang W., Takehara Y., Saraie J., Chayahara A., Horino Y., Kunishige O. E. New semiconductor GaNAsBi alloy grown by molecular beam epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2004, vol. 43, no. 7A, pp. L845–L847. <https://doi.org/10.1143/JJAP.43.L845>
17. Tixier S., Webster S. E., Young E. C., Tiedje T., Francoeur S., Mascarenhas A., Wei P., Schiettekatte F. Band gaps of the dilute quaternary alloys $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x-y}\text{Bi}_y$ and $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$. *Applied Physics Letters*, 2005, vol. 86, no. 11, article no. 112113. <https://doi.org/10.1063/1.1886254>
18. Broderick C. A., Usman M., O'Reilly E. P. Derivation of 12- and 14-band k-p hamiltonians for dilute bismide and bismide-nitride semiconductors. *Semiconductor Science and Technology*, 2013, vol. 28, no. 12, article no. 125025. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/28/12/125025>

Поступила в редакцию 09.06.2023; одобрена после рецензирования 18.08.2023; принята к публикации 25.09.2023
The article was submitted 09.06.2023; approved after reviewing 18.08.2023; accepted for publication 25.09.2023



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 4. С. 371–377
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2023, vol. 23, iss. 4, pp. 371–377
<https://fizika.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-371-377>, EDN: AKANPR

Article

Recrystallization of CaCO₃ submicron magnetic particles in biological media



A. E. Kalinova¹, L. I. Kuznetsova¹, A. V. Ushakov², M. A. Popova², A. A. Abalymov¹,
P. A. Demina^{1,2}, R. A. Anisimov^{1,3}, M. V. Lomova^{1,3}✉

¹Saratov State University, Science Medical Centre, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

²Saratov State University, Institute of Chemistry, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

³Saratov State University, Institute of Physics, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Alexandra E. Kalinova, s_kalinova03@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-5476-6534>

Ludmila I. Kuznetsova, miladin0402@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0004-3999-031X>

Arseni V. Ushakov, arsenivushakov@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0495-7750>

Maria A. Popova, masha9619@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0009-5173-2440>

Anatolii A. Abalymov, anatolii.abalymov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3957-2706>

Polina A. Demina, polina.a.demina@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9203-582X>

Roman A. Anisimov, roman.a.anisimov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7787-3948>

Maria V. Lomova, lomovamv85@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7464-1754>

Abstract. Background and Objectives: The development of magnetic theranostics is associated with the determination of the behavior of magnetic carriers in biosimilar media. In this work, we analyze the formation of different crystalline phases from magnetic mineral submicron calcium carbonate particles during incubation under conditions of cell cultivation *in vitro* for 3 days. The study of mineralmagneticsubmicron particles recrystallization was analyzed by XRD and electron scanning microscopy. The shape of calcium carbonate particles begins to change from elliptical to spherical under cell culture cultivations. As the amount of magnetite nanoparticle particles in calcium carbonate increases, the recrystallization process is faster with fallout of calcite, vaterite and magnetite phases. **Materials and Methods:** Scanning electron microscopy, processing of results using a self-written Python code, XRD were utilized in this study. Results: The study of the process of recrystallization of magnetic mineral particles shows has shown that increasing the content of magnetic carriers leads to accelerated recrystallization of particles with simultaneous precipitation of calcite, vaterite and magnetite phases. **Conclusion:** Magnetic mineral submicron calcium carbonate particles are promising targets for theranostics with the self-destruction property in biological environments.

Keywords: calcium carbonate, recrystallization, vaterite, magnetic nanoparticles, encapsulation

Acknowledgements: The work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 23-13-00373, <https://rscf.ru/project/23-13-00373/>).

For citation: Kalinova A. E., Kuznetsova L. I., Ushakov A. V., Popova M. A., Abalymov A. A., Demina P. A., Anisimov R. A., Lomova M. V. Recrystallization of CaCO₃ submicron magnetic particles in biological media. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2023, vol. 23, iss. 4, pp. 371–377. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-371-377>, EDN: AKANPR

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Научная статья
УДК 544.032:577

Перекристаллизация субмикронных магнитных частиц CaCO₃ в биологических средах

А. Е. Калинова¹, Л. И. Кузнецова¹, А. В. Ушаков², М. А. Попова², А. А. Абалымов¹,
П. А. Демина^{1,2}, Р. А. Анисимов^{1,3}, М. В. Ломова^{1,3}✉

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Научный медицинский центр, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

²Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Институт химии, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

³Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Институт физики, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Калинова Александра Евгеньевна, бакалавр кафедры физики твёрдого тела, лаборант лаборатории «Дистанционно управляемые системы для тераностики», s_kalinova03@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-5476-6534>

Кузнецова Людмила Ивановна, бакалавр кафедры материаловедения, технологии и управления качеством, лаборант лаборатории «Дистанционно управляемые системы для тераностики», miladin0402@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0004-3999-031X>

© Kalinova A. E., Kuznetsova L. I., Ushakov A. V., Popova M. A.,
Abalymov A. A., Demina P. A., Anisimov R. A., Lomova M. V., 2023



Ушаков Арсений Владимирович, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, arsenivushakov@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0495-7750>

Попова Мария Андреевна, аспирант кафедры физической химии, masha9619@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0009-5173-2440>

Абалымов Анатолий Анатольевич, PhD in biotechnology, старший научный сотрудник лаборатории «Дистанционно управляемые системы для тераностики», anatolii.abalymov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3957-2706>

Демина Полина Анатольевна, кандидат химических наук, ¹старший научный сотрудник лаборатории «Дистанционно управляемые системы для тераностики»; ²доцент кафедры аналитической химии и химической экологии, polina.a.demina@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9203-582X>

Анисимов Роман Андреевич ¹инженер, ³аспирант кафедры физики твёрдого тела; инженер учебной лаборатории по полупроводниковой электронике, roman.a.anisimov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7787-3948>

Ломова Мария Владимировна, кандидат физико-математических наук, ¹старший научный сотрудник лаборатории «Дистанционно управляемые системы для тераностики»; ³доцент кафедры материаловедения, технологии и управления качеством, lomovamv85@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7464-1754>

Аннотация. Развитие магнитной тераностики связано с определением поведения магнитных носителей в биосредах. В данной работе анализируется образование различных кристаллических фаз из магнитных минеральных субмикронных частиц карбоната кальция при инкубировании в условиях культивирования клеток *in vitro* в течение 3 суток. Исследование перекристаллизации минеральных магнитных субмикронных частиц проводили методами рентгеноструктурного анализа и электронной сканирующей микроскопии. При увеличении количества наночастиц магнетита в карбонате кальция процесс рекристаллизации протекает быстрее с выпадением фаз кальцита, ватерита и магнетита. Форма частиц карбоната кальция начинает изменяться от эллиптической к сферической. Магнитные минеральные субмикронные частицы карбоната кальция являются перспективными мишенями для тераностики, обладая свойством саморазрушения в биологических средах.

Ключевые слова: карбонат кальция, перекристаллизация, ватерит, магнитные наночастицы, капсулирование

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00373, <https://rscf.ru/project/23-13-00373/>).

Для цитирования: Kalinova A. E., Kuznetsova L. I., Ushakov A. V., Popova M. A., Abalymov A. A., Demina P. A., Anisimov R. A., Lomova M. V. Recrystallization of CaCO₃ submicron magnetic particles in biological media [Калинова А. Е., Кузнецова Л. И., Ушаков А. В., Попова М. А., Абалымов А. А., Демина П. А., Анисимов Р. А., Ломова М. В. Перекристаллизация субмикронных магнитных частиц CaCO₃ в биологических средах] // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 4. С. 371–377. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-371-377>, EDN: AKANPR

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Introduction

Technologies for obtaining systems for theranostics of various classes of diseases are based on approaches that consist in encapsulating drugs to minimize side effects, as well as the formation of shells that would have functionalization (expanding the range of diagnostic approaches, increasing the time of circulation of the carrier in the body, active targeting of drug carriers, prolonged release of the drug, etc.) [1]. One of the basic systems for drug delivery is calcium carbonate nano- and microparticles in various polymorphic modifications, vaterite (CaCO₃) is most commonly used. CaCO₃ particles of submicron size can be obtained using various synthesis schemes. Using CO₂ barbotage, nanoscale calcite is obtained, whose shape and size can be varied by changing synthesis conditions such as temperature, synthesis time, etc. Slow carbonization yields spherical submicron calcite. The reverse emulsion method yields nanoscale carbonate with low polydispersity, and precipitation of Ca²⁺ and CO₃²⁻ solutions is the easiest and most commonly used method to produce carbonate in production [2].

The term “theranostics” was introduced, which means both diagnostic and therapeutic action of a

single molecule [3]. Liposomes are most commonly used as drug carrier systems due to their ease of preparation, developed technological approaches for their preparation, but their main disadvantages are instability and low buffer capacity [4]. Calcium carbonate particles are biocompatible, biodegradable, more than half of the internal volume of the particles are occupied by pores, sensitivity to various buffers allows to achieve their self-destruction, wide possibilities in varying the shape and size of particles, which makes mineral microparticles of calcium carbonate promising drug delivery systems for various medical applications [5]. The most stable form of calcium carbonate crystal is calcite but it does not contain pores and the porous form is vaterite [6]. Two methods are often used to load the drug inside the synthesized capsule, passive – via adsorption (ADS) and active – via co-synthesis (COS) [7]. The adsorption capacity of catalase loaded by COS method is up to 6 times higher than that of catalase loaded using ADS [8].

In 2023 it was shown that the presence of a magnetic field causes the formation of small particles [9], mainly spherical vaterite or needle-shaped aragonite. The magnetic field of different frequencies changes



the morphology and adhesion of calcium carbonate deposits on the surface [10]. Shapes and sizes are very important parameters for tuning the magnetic properties of these particles. Therefore, recently there has been tremendous interest in fabrication of magnetic nanoparticles of various sizes and shapes [7]. Microcrystals doped with magnetic nanoparticles have been used as templates to fabricate hollow polyelectrolyte magnetic microcapsules and to manipulate them in space with a permanent magnet to enable their delivery and separation of materials using a magnetic field [11].

In this regard, the aim of this work was to study the process of recrystallization of magnetic mineral particles of calcium carbonate in solutions used for cell cultivation *in vitro*, during 3 days with a subsequent characterization of particle morphology by scanning electron microscopy (SEM) and formed crystalline phases by X-Ray diffraction analysis (XRD).

1. Materials and methods

1.1. Materials

Calcium chloride (CaCl₂), sodium carbonate (Na₂CO₃), iron (III) chloride (FeCl₃), iron (II) chloride (FeCl₂), sodium hydroxide (NaOH), citric acid (C₆H₈O₇) were purchased from Sigma-Aldrich (German), glycerol (C₃H₈O₃) was purchased from LenReactiv (Russia). Deionized (DI) water from Milli-Q was used to make all solutions.

1.2. Preparation magnetic carriers

Magnetite nanoparticles (MNPs) were obtained by chemical precipitation of iron (II) and (III) salts [12]. CaCO₃ particles were synthesized via precipitation reaction by mixing CaCl₂ and Na₂CO₃ solutions in glycerol under vigorous stirring. The obtained vaterite was washed three times in deionized water and afterwards dried by lyophilization method [13].

Doping of CaCO₃ with magnetic nanoparticles (1.7 mg/mL) was performed by the freezing method [14]. 10 mg of vaterite was incubated at -20°C in the presence of 2 ml of MNPs solution and then washed with deionized water. For samples with 3 loading steps, the above steps were repeated 2 more times.

1.3. Studying the process of degradation magnetic carriers

Samples with 1 and 3 loads of magnetic particles were topped up to 2 ml with Dulbecco's Modified Eagle Medium (DMEM, cell culture, content: 4 mM L-glutamine, 4500 mg/L glucose,

1 mM sodium pyruvate, and 1500 mg/L sodium bicarbonate, ThermoFisher, USA). The control samples were immediately centrifuged at 6000 rpm for 1 min, the supernatant was removed, and the samples were frozen. The samples for recrystallization were placed in a thermoshaker at a constant temperature of 37°C with constant stirring at 500 rpm for 1 day. After 1 day, 2 samples were washed in the above described manner, the remaining samples were left on the thermoshaker for another 1 and 2 days respectively with the same washing method. All the obtained samples were lyophilically dried (Labconco, USA) for X-ray analysis (Fig. 1).

1.4. X-ray phase analysis

X-ray phase analysis of powder samples was carried out using an X-ray diffractometer DRON-8T, manufacturer's software (JSC IC Burevestnik, Russia), PDF-2 database version 2.2102 (International Center for Diffraction Data, USA, version 2021) and Crystallography Open Database (<http://www.crystallography.net/>). The powders were placed in place on a low background oriented monocrystalline silicon substrate. X-ray diffractograms were recorded using CuK α -radiation, a parabolic Goebel mirror, and a Mythen 2R1D position-sensitive detector with 640 channels. The registration discreteness of the 2θ angle was 0.0144°. The focal beam position was fixed ($\theta F = 1^\circ$), and the detector position θD was varied so that the range of angles $2\theta = \theta F + \theta D$ was from 10 to 100°. The step for the center channel of the detector was 0.2°, and the point exposure time was 6 s. Information on the quantitative phase composition was obtained by full-profile analysis of X-ray diffractograms using the Rietveld method.

1.5. SEM analysis

During recrystallization, the surface morphology of the magnetic calcium carbonate particles was characterized using a MIRA II LMU scanning electron microscope (SEM) (Tescan, Czech Republic), operating voltage was 30 kV under secondary electron mode. Analysis of SEM-images with the help of DemoVega software and a code written in Python programming language allowed them to construct a size distribution, and visualization of the obtained data was performed with the help of Origin software.

2. Results and discussion

Using the protocol described in Paragraph 1.2, samples of calcium carbonate particles were obtained with one and three cycles of freezing and

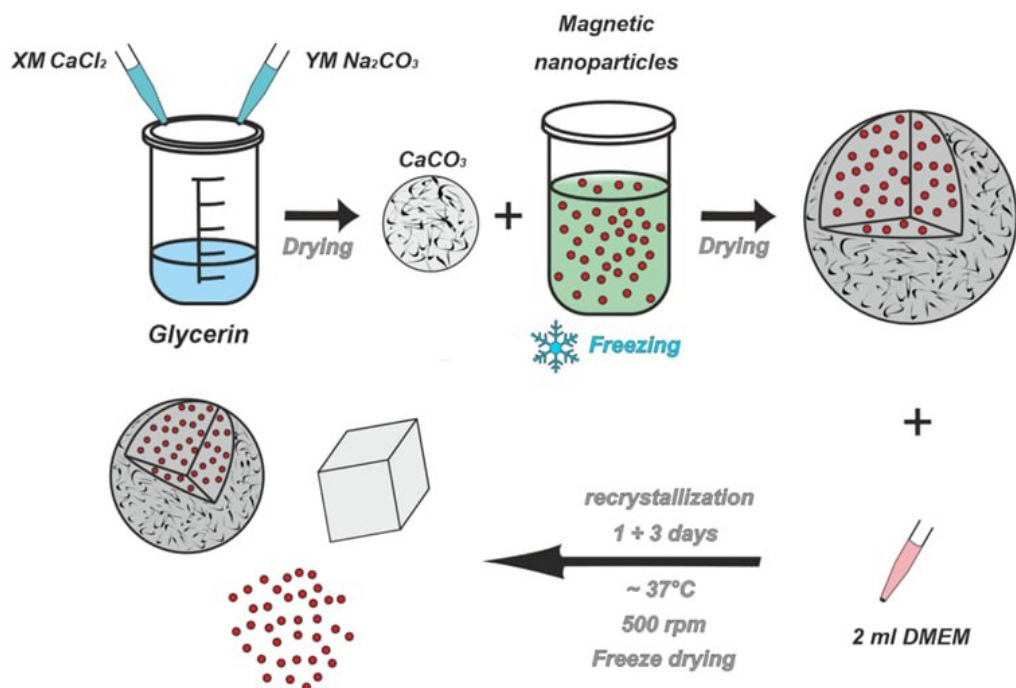


Fig. 1. Scheme for obtaining magnetic particles of calcium carbonate vaterite followed by their recrystallization with precipitation of calcite and magnetite phases (color online)

thawing of magnetite nanoparticles, which exposed to cell medium at +37°C under constant agitation with sampling every 24 hours for 3 days for analysis by SEM and XRD. Schematically, the steps of our experimental work shown in Fig. 1; the experimental results relating particle surface morphology, particle size distribution and XRD data shown in Fig. 2.

Analysis of XRD spectra (Fig. 2) shows that there is no recrystallization of vaterite with calcite and magnetite phase falling separately. It is impossible to visualize the change in diameter of particles with 3 freezing cycles over time during recrystallization due to the fact that clusters of particles are formed, where it is difficult to isolate individual particles for further analysis in contrast to particles with 1 cycle of magnetic nanoparticles introduction (Fig. 2). According to XRD data, the precipitation of calcite and magnetite phase occurs, which also indicates that the recrystallization process occurs under conditions close to the conditions of cell cultivation *in vitro*.

The diameter of particles with 1 cycle of freezing of magnetic nanoparticles when incubated in nutrient medium during 3 days, a coarse fraction of particles appears (Table), while the number of elliptical particles decreased. The means of major b and minor a axes of elliptical particles increases by the 3rd day, but the ratio (b/a) of the mean of major axis

of elliptical particles to minor axis decreases (Table). Elliptical particles with magnetic nanoparticles are rounded when incubated in nutrient media over time.

In Ref. [15] the authors observed an intense diffraction peak around 29.4° (2 θ), due to diffraction (104), and low-intensity peaks around 23.1, 31.4, 36.0, 39.4, 43.2, 47.1, 47.4, 48.5, 56.6, 57.5, 60.7 and 64.8° assigned to (012), (006), (110), (113), (202), (024), (018), (116), (211), (112), (122) and (220), which confirms the formation of CaCO₃ nanoparticles with the calcite polymorph. The resulting materials had a clearly defined crystalline structure and were in good agreement with the JCPDS standard sample (JCPDS card no: 86-0174) for similar calcite nanoparticles. In the study of the recrystallization process, the increase of magnetite phase from 0 to 3 days of observation increased, which is characterized by noise amplification of XRD spectra, as well as the observation of characteristic peaks at angles 35, 36, 47, 68° (2 θ) (Fig. 2). For calcium carbonate samples with a single freeze-thaw cycle, no precipitation of the calcite phase was observed after 3 days of incubation under cell line culturing conditions, only the vaterite phase persisted (characteristic vaterite peaks at angles 21, 50, 55° (2 θ), Fig. 2, *a-d*). When the amount of magnetite in the particles increases, the presence of calcite phase in the original sample and its complete disappearance by the third

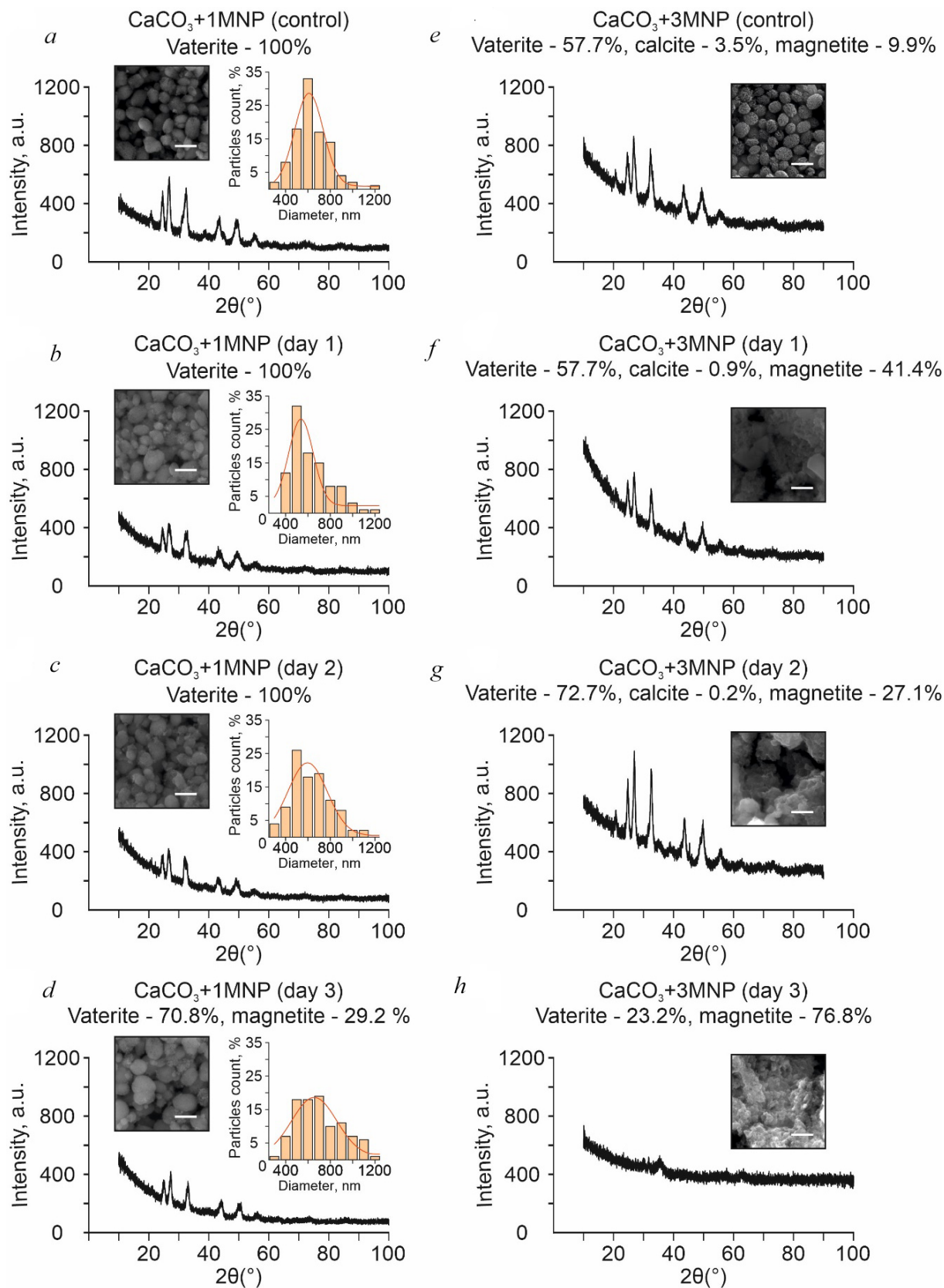


Fig. 2. Characterization of shape and size (SEM-images (a–h)), XRD spectra (a–h), particle size distribution (a–d) with theoretical normal distribution curves (red lines in particle size distribution graph, a–d) constructed on the basis of experimental data using modeling) of calcium carbonate particles obtained at the ratio of CaCl₂ and Na₂CO₃ salt concentrations 1.00 : 1.00 with 1 (a–d) and 3 (e–h) freezing/thawing cycles in magnetite nanoparticle solutions with observation of particle recrystallization in cell media at +37°C for 3 days. Scale on SEM images – 1 μm



Table. Percentage ratio of spherical and elliptical (a , b – arithmetic mean values of lengths of major and minor axes of elliptical particles, x , y – arithmetic errors of values of lengths of major and minor axes of elliptical particles) particles in relation to the total number of particles in the group, diameter of particles in longitudinal and transverse parts of particles and calculation of their ratio to determine the approximation of the shape of particles to different groups

Parameters	Control	1 st day recrystallization	2 nd day recrystallization	3 rd day recrystallization
Number of round particles, %	9.72	2.05	3.36	4
Number of elliptical particles, %	90.28	97.95	96.64	96
$\bar{b} \pm \bar{x}$, nm	682 \pm 121	683 \pm 153	678 \pm 144	769 \pm 183
$\bar{a} \pm \bar{y}$, nm	502 \pm 77	534 \pm 111	524 \pm 107	606 \pm 142
\bar{b}/\bar{a}	1.36	1.28	1.29	1.27

day of observation was observed (characteristic calcite peaks at angles 48, 57° (2θ), Fig. 2, $e-h$).

Conclusion

The variety of magnetic carriers for drug delivery is limited by the specificity of their behavior in tests simulating real application conditions. In our work it has been shown that magnetic mineral particles of calcium carbonate undergo changes in shape and size under conditions of cell cultivation. As the magnetic phase in the media increases, there is a more abrupt transition from elliptical porous to spherical porous particle shape, and then to non-porous cubic particle shape. The diameter of the particles increases at the same time. Thus, magnetic nanoparticles are the driver of the recrystallization process of mineral particles, which subsequently self-destruct. Along with many approaches to changing the shape and size of calcium carbonate particles, it is our approach that is the most reproducible, which gives it an advantage for use in further technological processes when scaling up production.

References

1. Liu D., Yang F., Xiong F., Gu N. The Smart Drug Delivery System and Its Clinical Potential. *Theranostics*, 2016, vol. 6, iss. 9, pp. 1306–1323. <https://doi.org/10.7150/thno.14858>
2. Ferreira A. M., Vikulina A. S., Volodkin D. V. CaCO₃ Crystals as Versatile Carriers for Controlled Delivery of Antimicrobials. *J. Controlled Release*, 2020, vol. 328, pp. 470–489. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.08.061>
3. Kelkar S. S., Reineke T. M. Theranostics: Combining Imaging and Therapy. *Bioconjugate Chemistry*, 2011, vol. 22, iss. 10, pp. 1879–1903. <https://doi.org/10.1021/bc200151q>
4. Sharma D., Ali A. A. E., Trivedi L. R. An Updated Review On: Liposomes as Drug Delivery System. *Pharmatutor*, 2018, vol. 6, iss. 2, pp. 50–62. <https://doi.org/10.29161/PT.v6.i2.2018.50>
5. Fadia P., Tyagi S., Bhagat S., Nair A., Panchal P., Dave H., Dang S., Singh S. Calcium Carbonate Nano- and Microparticles: Synthesis Methods and Biological Applications. *3 Biotech.*, 2021, vol. 11, pp. 1–30. <https://doi.org/10.1007/s13205-021-02995-2>
6. Liendo F., Arduino M., Deorsola F. A., Bensaid S. Factors Controlling and Influencing Polymorphism, Morphology and Size of Calcium Carbonate Synthesized through the Carbonation Route: A Review. *Powder Technol.*, 2022, vol. 398, no. 117050. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.117050>
7. Goswami M. M., Dey C., Bandyopadhyay A., Sarkar D., Ahir M. Micelles Driven Magnetite (Fe₃O₄) Hollow Spheres and a Study on AC Magnetic Properties for Hyperthermia Application. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, vol. 417, pp. 376–381. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.05.069>
8. Feoktistova N. A., Vikulina A. S., Balabushevich N. G., Skirtach A. G., Volodkin D. Bioactivity of Catalase Loaded into Vaterite CaCO₃ Crystals via Adsorption and Co-Synthesis. *Materials & Design*, 2020, vol. 185, article no. 108223. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108223>
9. Wu C., Liu X., Yao F., Yang X., Wang Y., Hu W. Crystalline-Magnetism Action in Biomimetic Mineralization of Calcium Carbonate. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2023, vol. 59, pp. 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2023.01.004>
10. Ponomar V. Crystal Structures and Magnetic Properties of Spinel Ferrites Synthesized from Natural Fe–Mg–Ca Carbonates. *Materials Research Bulletin*, 2023, vol. 158, article no. 112068. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112068>
11. Fakhruллин R. F., Bikmullin A. G., Nurgaliev D. K. Magnetically Responsive Calcium Carbonate Microcrystals. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, vol. 1, iss. 9, pp. 1847–1851. <https://doi.org/10.1021/am9003864>
12. German S. V., Inozemtseva O. A., Markin A. V., Metvalli Kh., Khomutov G. B., Gorin D. A. Synthesis of Magnetite Hydrosols in Inert Atmosphere. *Colloid Journal*, 2013, vol. 75, iss. 4, pp. 483–486. <https://doi.org/10.1134/S1061933X13040042>
13. Kozlova A. A., German S. V., Atkin V. S., Zhev V. V., Astle M. A., Bratashov D. N., Svenskaya Y. I., Gorin D. A. Magnetic Composite Submicron Carriers



- with Structure-Dependent MRI Contrast. *Inorganics*, 2020, vol. 8, iss. 2, article no. 11. <https://doi.org/10.3390/inorganics8020011>
14. German S. V., Novoselova M. V., Bratashov D. N., Demina P. A., Atkin V. S., Voronin D. V., Khlebtsov B. N., Parakhonskiy B. V., Sukhorukov G. B., Gorin D. A. High-Efficiency Freezing-Induced Loading of Inorganic Nanoparticles and Proteins into Micron- and Submicron-Sized Porous Particles. *Scientific Reports*, 2018, vol. 8, iss. 1, article no. 17763. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-35846-x>
15. Atchudan R., Perumal S., Joo J., Lee Y. R. Synthesis and Characterization of Monodispersed Spherical Calcium Oxide and Calcium Carbonate Nanoparticles via Simple Pyrolysis. *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, iss. 14, article no. 2424. <https://doi.org/10.3390/nano12142424>

Поступила в редакцию 02.10.2023; одобрена после рецензирования 02.11.2023; принята к публикации 10.11.2023
The article was submitted 02.10.2023; approved after reviewing 02.11.2023; accepted for publication 10.11.2023



ИЗ ИСТОРИИ ФИЗИКИ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 4. С. 378–388
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2023, vol. 23, iss. 4, pp. 378–388
<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-378-388>, EDN: ESRJJQ

Научная статья
УДК 53(091):53(092)

Классик сверхвысокочастотной электроники. К 100-летию со дня рождения Владимира Николаевича Шевчика

В. М. Аникин[✉], С. В. Гришин, И. С. Ремпен

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Аникин Валерий Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей, теоретической и компьютерной физики, AnikinVM@sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6506-6997>, AuthorID: 166229

Гришин Сергей Валерьевич, кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой электроники, колебаний и волн, sergrsh@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3654-3299>, AuthorID: 42293

Ремпен Ирина Сергеевна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры электроники, колебаний и волн, rempenis@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8126-235X>, AuthorID: 112570

Аннотация. В статье представлены страницы биографии Владимира Николаевича Шевчика (1923–1980), доктора физико-математических наук, профессора, заведующего кафедрой электроники физического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. Как ученый он внес большой вклад в развитие отечественной вакуумной электроники, в том числе вакуумной микроэлектроники. Является одним из основоположников данного научно-технического направления в Саратове (наряду с П. В. Голубковым и В. И. Калинин), научным руководителем авторитетной Саратовской электронной школы в 1960–1970-е годы. Заслугой В. Н. Шевчика является организация системы подготовки научных кадров через постоянно действующий научный семинар на кафедре электроники, число заседаний которого превысило 1300, а также проведение регулярных зимних школьных семинаров по электронике СВЧ и радиофизике для молодых научных сотрудников и инженеров. Многие годы В. Н. Шевчик руководил Научно-исследовательским институтом механики и физики Саратовского университета. В 1970–1977 гг. он занимал пост ректора Саратовского университета. Статья написана на основе архивных данных, анализа научных трудов В. Н. Шевчика и воспоминаний его учеников. Отмечается, что научное наследие В. Н. Шевчика сохраняет свою ценность и в XXI столетии как в образовательной, так и научной сфере.

Ключевые слова: В. Н. Шевчик, Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, физический факультет, исследования в области вакуумной электроники

Для цитирования: Аникин В. М., Гришин С. В., Ремпен И. С. Классик сверхвысокочастотной электроники. К 100-летию со дня рождения Владимира Николаевича Шевчика // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 4. С. 378–388. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-378-388>, EDN: ESRJJQ

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

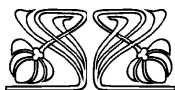
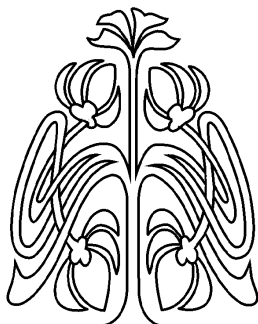
Article

A classic of ultra-high-frequency electronics. To the 100th anniversary of the birth of Vladimir Nikolaevich Shevchik

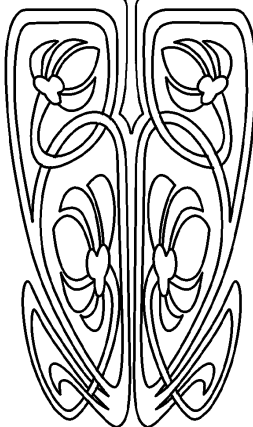
V. M. Anikin[✉], S. V. Grishin, I. S. Rempen

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

© Аникин В. М., Гришин С. В., Ремпен И. С., 2023



УНИВЕРСИТЕТСКАЯ
ЛЕТОПИСЬ





Valery M. Anikin, AnikinVM@sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6506-6997>, AuthorID: 166229
Sergey V. Grishin, sergrsh@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3654-3299>, AuthorID: 42293
Irina S. Rempen, rempenis@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8126-235X>, AuthorID: 112570

Abstract. Background and Objectives: The article presents pages of the biography of Vladimir N. Shevchik (1923–1980), Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Electronics, Faculty of Physics, Saratov State University. As a scientist, he made a great contribution to the development of domestic vacuum electronics, including vacuum microelectronics. He is one of the founders of this scientific and technical direction in Saratov (along with Petr V. Golubkov and Venedikt I. Kalinin), scientific director of the authoritative Saratov Electronic School in the 1960s–1970s. The merit of Vladimir N. Shevchik is the organization of a system for training scientific personnel through a permanent scientific seminar at the Department of Electronics, the number of meetings of which exceeded 1300, as well as holding regular winter schools in electronics for young scientists and engineers. For many years Vladimir N. Shevchik headed the Research Institute of Mechanics and Physics at Saratov University. In 1970–1977 he served as rector of Saratov University. **Materials and Methods:** The article was written on the basis of archival data, analysis of the scientific works by Vladimir N. Shevchik and the memories of his students. **Conclusion:** It is noted that the scientific heritage of Vladimir N. Shevchik retains its value in the 21st century both in the educational and scientific spheres.

Keywords: Vladimir N. Shevchik, Saratov State University, Faculty of Physics, research in the field of vacuum electronics

For citation: Anikin V. M., Grishin S. V., Rempen I. S. A classic of ultra-high-frequency electronics. To the 100th anniversary of the birth of Vladimir Nikolaevich Shevchik. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2023, vol. 23, iss. 4, pp. 378–388 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-378-388>, EDN: ESRJQ

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

1 июля 2023 г. исполнилось 100 лет со дня рождения Владимира Николаевича Шевчика, доктора физико-математических наук, профессора, крупного ученого в области сверхвысокочастотной вакуумной электроники, одного из основоположников (наряду с П. В. Голубковым и В. И. Калининым) радиоэлектронного направления в Саратовском университете, руководителя Саратовской электронной школы в 1960–1970-х гг., заведующего кафедрой электроники, ректора Саратовского государственного университета (СГУ) в 1970–1977 гг.

Даты биографии

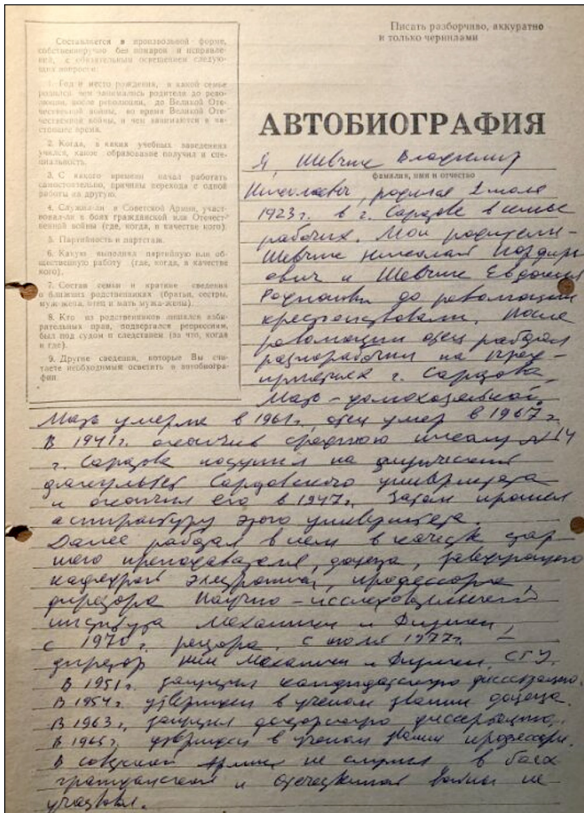
Университетский стаж В. Н. Шевчика составляет около 40 лет, включая студенческую пору и годы пребывания на посту ректора. Этапы своей жизни он кратко описал 4 июля 1978 г. в автобиографии, хранящейся в архиве СГУ.

Родился Владимир Николаевич 1 июля 1923 г. в семье рабочего. В год начала Великой Отечественной войны окончил среднюю школу № 14 г. Саратова. Из-за травмы глаза был признан невоеннообязанным. В том же 1941 г. поступил на физико-математический факультет Саратовского университета, который в 1945 г. был разделен на физический и механико-математический факультеты. В 1947 г. Владимир Николаевич получил диплом о высшем образовании, в котором содержатся строки: «окончил полный курс физического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского по специальности физика» (с присвоением квалификации физика).



Владимир Николаевич Шевчик (1923–1980)
Vladimir N. Shevchik (1923–1980)

Физический факультет в то время состоял из пяти кафедр – общей физики, теоретической физики, астрономии, физики твердого тела и оптики. Кафедрой общей физики заведовал профессор Петр Васильевич Голубков, к которому Владимир Шевчик и поступил в 1947 г. в аспирантуру. С 1 сентября 1950 г. Шевчик – старший преподаватель кафедры общей физики. 15 ноября 1951 г. в Совете СГУ он защищает кандидатскую диссертацию; решение Совета утверждается в ВАК 30 июня 1952 г.



Первая страница автобиографии В. Н. Шевчика, 1978 г. (Архив СГУ)

The first page of Vladimir N. Shevchik's autobiography, 1978 (SSU, Archive)

В это время на физическом факультете происходят бурные события: в 1951 г. создается кафедра радиофизики под руководством профессора Венедикта Ивановича Калинина, а в 1952 г. открываются три новых кафедры – электроники, электрорадиотехники, физики вакуума и электровакуумных технологий [1]. Новые кафедры, предполагалось, должны были составить новый факультет – радиофизический. Расширение образовательного направления в области радиоэлектроники было вызвано мощным развитием в Саратове радиоэлектронной промышленности, что, в свою очередь, было стимулировано размещением в Саратове эвакуированных предприятий радиоэлектронного профиля. При этом не нужно забывать и о том, что еще в 1920–1940-х гг. в университете работами профессоров К. А. Леонтьева, П. В. Голубкова, В. И. Калинина и их сотрудников была заложена солидная база в области создания и изучения СВЧ генераторов. Это было, кстати, отмечено уже делегатами VI съезда Российской ассоциации физиков с широким международным участием, посетившими 15 августа 1928 г. лаборатории Физического института СГУ [2, 3].

До открытия радиофизического факультета в Саратове дело не дошло (в отличие от Томска и Нижнего Новгорода), но на физическом факультете образовали два отделения: «1-й физический факультет» (с деканом Зинаидой Ивановой Кирьяшкиной) и «2-й физический факультет» (с деканом Борисом Михайловичем Заморозковым). Новые кафедры вошли во 2-й физический факультет, при этом по документам они проходили с индексами: литеру «А» получила кафедра радиофизики, «Б» – кафедра электроники, «В» – кафедра физики вакуума и электровакуумных технологий, «Г» – кафедра электрорадиотехники [4]. «Двоевластие» на факультете продолжалось недолго: в октябре 1955 г. «общим» деканом физического факультета стал Марк Львович Кац [5].

Первым заведующим кафедрой электроники (по совместительству) был утвержден П. В. Голубков (была даже попытка назвать кафедру общей физики кафедрой общей физики и электроники [1]). В 1953 г. заведовать кафедрой электроники стал кандидат физико-математических наук Б. М. Заморозков (с 1958 г. – начальник теоретического отдела НИИ «Волна»). Под его руководством были разработаны первые лекционные курсы по вакуумной электронике сверхвысоких частот, созданы первые учебные практикумы кафедры, развернуты оригинальные исследования в области вакуумной СВЧ электроники в рамках созданной в марте 1957 г. проблемной лаборатории радиоэлектроники («Подвал»).

17 апреля 1954 г. В. Н. Шевчик был утвержден ВАК в ученом звании доцента по кафедре «Электроника». В 1958 г. он стал ее руководителем. На основании защиты докторской диссертации (1963 г.) решением ВАК от 10 октября 1964 г. Владимиру Николаевичу Шевчику была присуждена ученая степень доктора физико-математических наук. А в 1965 г. он получил аттестат профессора по кафедре «Электроника». Все последующие годы своей жизни Владимир Николаевич оставался на посту заведующего кафедрой электроники.

В. Н. Шевчик как ученый

Опубликованные в открытой печати научные работы В. Н. Шевчика хорошо известны. Разработанный им аналитический метод исследования СВЧ электронных приборов различных типов нашел широкое признание среди отечественных и зарубежных специалистов. Он опубликовал



Сотрудники кафедры электроники (осень 1972 г.). В центре за столом – В. Н. Шевчик. Сидят (слева направо): Ю. Г. Гамаюнов, В. С. Андрушкевич, Ю. П. Радин, Г. А. Багаева, Л. Иванова, Л. Курило, В. Н. Шевчик, Ю. Д. Жарков, Г. Л. Соболев, Н. И. Синицын, М. А. Григорьев, В. П. Степанчук, Р. И. Бурштейн, Ю. И. Попченко, Д. И. Трубецков. Стоят (слева направо): П. В. Можаяев, Р. А. Браже, Е. И. Песочинский, В. Н. Назаров, ?, Е. П. Бочаров, Ю. Ф. Захарченко, М. В. Гаврилов, А. Авров, С. С. Аркадакский, А. П. Соловьев, А. А. Мизюкин, Б. Г. Цикин, В. А. Вырский, В. С. Хитрин, Ю. А. Зюрюкин

Employees of the Department of Electronics (autumn 1972). In the center at the table is V. N. Shevchik. Sitting (from left to right): Yu. G. Gamayunov, V. S. Andrushkevich, Yu. P. Radin, G. A. Bagaeva, L. Ivanova, L. Kurilo, V. N. Shevchik, Yu. D. Zharkov, G. L. Sobolev, N. I. Sinitsyn, M. A. Grigoriev, V. P. Stepanchuk, R. I. Burstein, Yu. I. Popchenko, D. I. Trubetskov. Standing (from left to right): P. V. Mozhaev, R. A. Brazhe, E. I. Pesochinsky, V. N. Nazarov, ?, E. P. Bocharov, Yu. F. Zakharchenko, M. V. Gavrilov, A. Avrov, S. S. Arkadasky, A. P. Solovyov, A. A. Mzyukin, B. G. Tsikin, V. A. Vyrsky, V. S. Khitrin, Yu. A. Zyuryukin

много глубоких теоретических работ и работ, полученных совместно со своими учениками, отражающих результаты экспериментальных исследований (имеющийся в архиве список его научных работ на июнь 1973 г. включает 145 публикаций, из которых 44 являются закрытыми). Монографии В. Н. Шевчика сразу же становились настольными книгами и учебниками, получали высокую оценку специалистов, ученых и разработчиков электронных приборов.

Так, в 1959 г. в издательстве «Советское радио» вышла книга В. Н. Шевчика «Основы электроники СВЧ». Дмитрий Иванович Трубецков, ученик Владимира Николаевича, вспоминал:

«Выход книги был событием для электронщиков Союза. Помню, как киевский профессор Вадим Павлович Тараненко рассказывал, что читал купленную им книгу всю ночь, пока не прочел всю. <...> Книга была переведена в Китае и Чехословакии и долгое время была лучшим учебным пособием в Союзе»¹ [6, с. 42].

Счастливая судьба ждала и другие книги В. Н. Шевчика². Говоря о переведенной на английский язык книге Владимира Николаевича Шевчика, Геннадия Николаевича Шведова и Александры Венедиктовны Соболевой «Волновые и колебательные явления в электронных потоках на сверхвысоких частотах» (Издательство

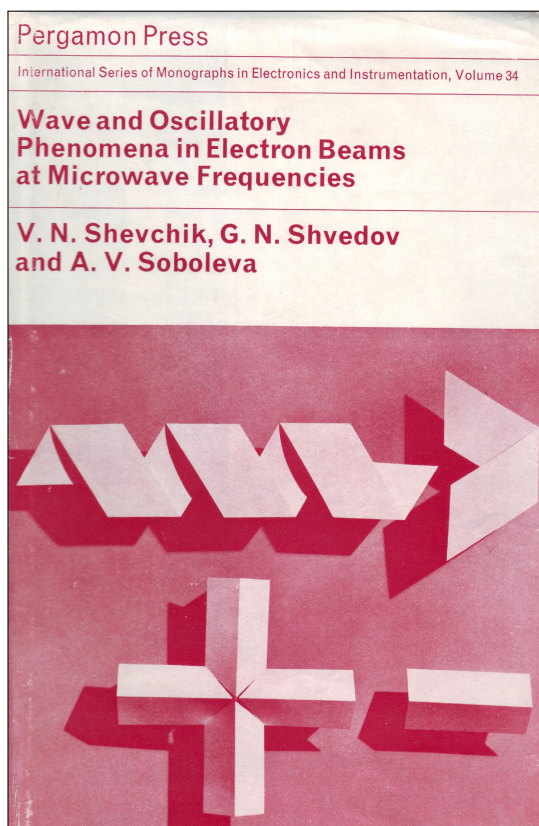
¹Книга с названием «Fundamentals of Microwave Electronics» была издана в 1963 г. в качестве 7-го тома серии «International Series of Monographs in Electronics and Instrumentation» (Pergamon Press).

²«Habent sua fata libelli» (лат.) – «Книги имеют свою судьбу».



Саратовского университета, 1962 г.), Д. И. Трубецков подчеркивал:

«Книга до сих пор остается энциклопедией по указанному в названии кругу вопросов. Кстати, забавно, но В. Н. не любил метод связанных волн, который широко использовался для анализа колебаний и волн в электронных потоках. Это было странно, поскольку он всегда тяготел к простым аналитическим решениям, основанным на прозрачной физической картине процессов взаимодействия электронов и электромагнитных полей (одна из его книг называлась «Взаимодействие электронных пучков с электромагнитными волнами»; Саратов : Издательство Саратовского университета, 1963), в которой метод последовательных приближений был использован для построения теории различных приборов» [6, с. 43].



Издание коллективной монографии на английском языке в серии «International Series of Monographs in Electronics and Instrumentation» (1966 г.)

Publication of a collective monograph in a series “International Series of Monographs in Electronics and Instrumentation” (1966)

Специальное отличие получила монография В. Н. Шевчика и Д. И. Трубецкова «Аналитические методы расчета в электронике СВЧ», вышед-

шая в свет в 1970 г. в московском издательстве «Советское радио», в которой систематизировались и обобщались результаты теоретических исследований различных электронных приборов СВЧ: редакция журнала «Электронная техника» включила книгу в «золотой фонд советской электроники СВЧ» [6, с. 43].

Результаты теоретического и экспериментального изучения физики электронных ламп с обратной электромагнитной волной представлены в коллективной монографии под редакцией В. Н. Шевчика и Д. И. Трубецкова «Электроника лампы с обратной волной» (Издательство Саратовского университета, 1975).

О «закрытой» радиоэлектронной тематике, в которой принимал участие В. Н. Шевчик, рассказывал его ученик – лауреат Государственной премии России в области науки и техники, профессор Николай Иванович Сеницын:

«Специалистам хорошо известны многие интересные и, как правило, оригинальные статьи В. Н. Шевчика в печати и его выступления на многочисленных конференциях. Но считаю совершенно необходимым сообщить и о закрытых исследованиях Владимира Николаевича. Эти работы были практически полностью направлены на развитие оборонного комплекса СССР, в свое время они не могли публиковаться в открытой печати. Что сделал здесь Владимир Николаевич?

С конца 1950-х годов и вплоть до последних дней жизни В. Н. Шевчик занимался решением проблемы создания высоконадежных миниатюрных источников СВЧ излучения малой мощности. Этот особый класс приборов занимает ключевые позиции в разработках многих наиболее важных комплексов в радиолокации, радиосвязи и бортовых системах обработки информации. Лично им и под его руководством был выполнен огромный объем работ по созданию принципиально нового поколения таких устройств на основе электровакуумных приборов. В силу особой важности работы велись с большим размахом. В них принимали участие ведущие НИИ и отраслевые предприятия многих городов Советского Союза.

В результате многолетнее соревнование между СССР и США по разработке таких устройств, начавшееся в конце 1950-х – начале 1960-х гг., было выиграно Советским Союзом³. Значительный вклад в эту победу внес Владимир Николаевич Шевчик. В частности, под его руководством в НИИ механики и физики (НИИМФ) СГУ совместно с рядом ведущих в стране научно-исследовательских и производственных институтов и заводов впервые были выполнены три крупные опытно-конструкторские работы по освоению отечественной промышленностью разработанных в НИИМФ приборов. Все

³См.: Быстров Р. П., Выставкин А. Н., Голант М. Б., Мериакри В. В., Кошелев В. П., Сеницын Н. И., Соколов А. В., Тарасов М. А. Миллиметровые и субмиллиметровые радиоволны: электровакуумные приборы, газовая и лучеводная спектроскопия, элементы и устройства сверхпроводниковой электроники // Зарубежная радиоэлектроника. Успехи современной радиоэлектроники. 1997. Вып. 11. С. 3–31.



опытно-конструкторские работы завершились промышленным выпуском устройств.

В итоге этой напряженной работы в нашей стране впервые в мире были созданы и освоены отечественной промышленностью различные типы миниатюрных источников СВЧ колебаний на лампах обратной волны, нашедшие широкое применение в гражданской и военной технике. С использованием этих приборов впервые была осуществлена «мягкая» посадка на Луну, проводилась стыковка космических кораблей. Созданные приборы и по настоящее время используются в головках самонаведения, в наземной, самолетной и космической радиолокационной аппаратуре, радиовысотометрии, панорамной измерительной аппаратуре, системах радиотехнической разведки и системах электронного радиопротиводействия, навигационной аппаратуре самолетов и кораблей, системах стыковки и посадки летательных аппаратов.

Владимир Николаевич является одним из основоположников современной вакуумной микроэлектроники. Лишь только идея В. Н. Шевчика об использовании многолучевых электронных потоков в электровакуумных СВЧ приборах, одним из первых высказанная им, позволила обеспечить возможность резкого продвижения вперед на пути создания принципиально нового класса миниатюрных СВЧ устройств, не только способных работать в экстремальных условиях – в условиях сильного радиационного излучения, сильных СВЧ электромагнитных полей, высоких и низких температур, – но и по уровню миниатюризации не уступающих полупроводниковым устройствам аналогичного назначения, а в ряде случаев превосходящих их.

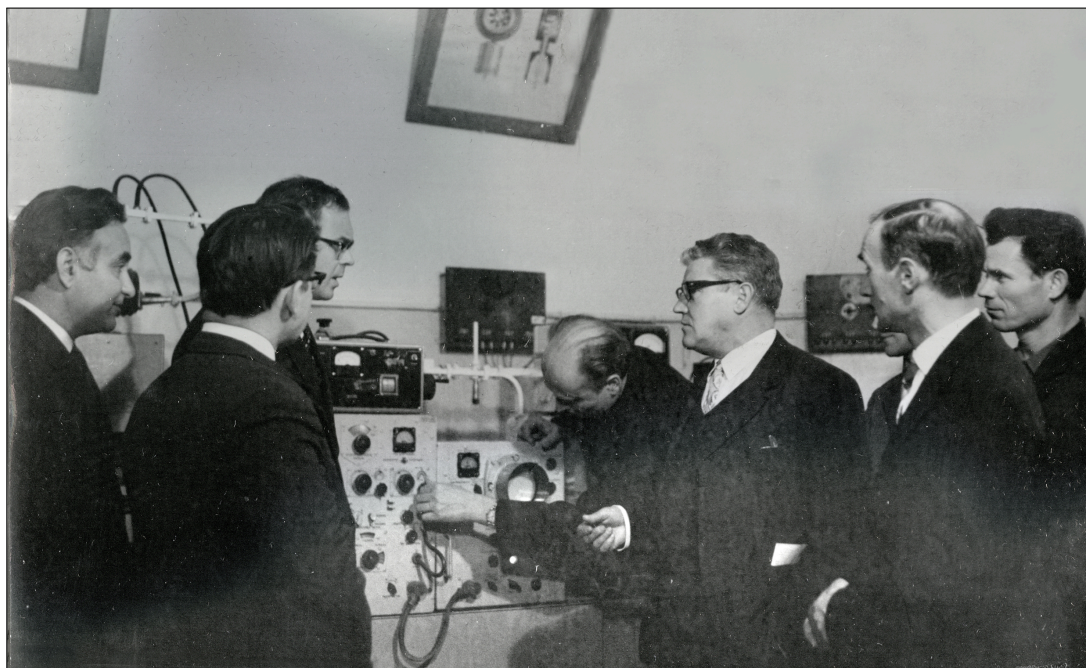
Когда режим закрытости на данные приборы был снят и на Первой Международной конференции по вакуумной микроэлектронике в июне 1988 года

в Вильямсбурге (США) я впервые от Советского Союза выступил с докладом об этих работах, многие из присутствующих в зале просто не могли поверить, что в СССР уже в 1960–1970-е годы были созданы приборы такого класса. Удивление повторилось и на следующей, Второй Международной конференции по вакуумной микроэлектронике в июле 1989 года в Англии, где мной был зачитан большой и обстоятельный коллективный доклад от СССР об этих работах. А ведь уже шел 10-й год со дня кончины Владимира Николаевича. Кстати, эти приборы, получившие с того времени в мировой литературе название микроминиатюрных источников СВЧ колебаний малой мощности, не превзойдены зарубежной микроэлектроникой до сих пор» [7, с. 93–95].

Физическая интуиция помогла Шевчику-ученому оценивать перспективы дальнейших исследований, ставить новые задачи. Так, в конце 1960-х годов он стал инициатором развития на кафедре электроники новых серьезных научных направлений – квантовой электроники, твердотельной СВЧ-акустоэлектроники и акустооптики [1, 7–11].

В. Н. Шевчик как педагог, воспитатель научной смены и организатор

По отзывам бывших студентов, Владимир Николаевич читал лекции очень хорошо, «часто обращался к аудитории с вопросами, ответы на которые и его комментарии выливались в интересные дополнения к лекциям» [6, с. 42].



В. Н. Шевчик (третий справа) в новом учебно-научном практикуме по электронике сверхвысоких частот, 1970-е гг.
Vladimir N. Shevchik (third from right) in the new educational and scientific workshop on microwave electronics, 1970s



К студентам относился доброжелательно, отвечать на экзаменах все стремились попасть именно к нему. При работе с аспирантами не жалел своего времени. Они терзали его вопросами и обсуждением своих результатов, пользовались его владением немецким, английским и французским языками при переводе технических статей. Под началом В. Н. Шевчика насчитывают до 30 диссертационных защит.

С самого начала организации кафедры электроники началась активная работа по подготовке лабораторных работ в специальном практикуме. Эту кафедральную эпопею с участием и под руководством В. Н. Шевчика подробно описал профессор Михаил Алексеевич Григорьев в книге «Я учился и работал в СССР» [9].

Исключительную роль в подготовке научных кадров сыграли введенные В. Н. Шевчиком в распорядок работы кафедры научные семинары с неизменным днем проведения – вторником (число проведенных заседаний превышает 1300). М. А. Григорьев рассказывал:

«Этот семинар стал широко известен среди специалистов – «электронщиков» Саратова и других городов. Обсуждались новые отечественные и зарубежные публикации по интересующей тематике. Докладывались материалы научных работ сотрудни-

ков кафедр физического факультета, а также других вузов и предприятий города. Заслушивались материалы кандидатских и докторских диссертаций. Бывали случаи, когда семинар не давал рекомендаций к защите диссертаций. Участники семинара обычно задавали докладчику много вопросов. В этом особенно выделялись В. Н. Шевчик, В. С. Андрушкевич, Ю. Д. Жарков, Д. И. Трубецков, Б. Г. Цикин. По количеству задаваемых вопросов, первое место, пожалуй, занимал В. С. Андрушкевич. Владимир Степанович обладал поразительной способностью находить самое тонкое место в докладываемой работе, и его вопросы часто ставили в тупик докладчика» [9, с. 43].

Конечно, центральной фигурой на семинарах был В. Н. Шевчик. Вспоминает Д. И. Трубецков:

«Он мог остановить докладчика в самом начале выступления, если постановка задачи была туманной, мог «врезаться» вопросом в любой части доклада (причем такое «поведение» позволялось всем), но главное, он всегда удивительно ясно и четко умел за докладчика рассказать, что тот сделал. В. Н. не курил. Зато одну за другой курили папиросы и сигареты участники семинара. Он терпел курильщиков, даже не делая замечаний. Аудитория, где проходил семинар, всегда была заполнена: ходили на Шевчика» [6, с. 44].

Впечатления о семинарах на кафедре электроники сохранились у многих. Вот мнение



Научный семинар кафедры электроники, 1971 г. Слева направо: Д. И. Трубецков, Ю. А. Зюрюкин, Г. Л. Соболев, Ю. Д. Жарков, В. Н. Шевчик, В. А. Исаев, В. С. Андрушкевич

Scientific seminar of the Department of Electronics, 1971. From left to right: D. I. Trubetskov, Yu. A. Zyuryukin, G. L. Sobolev, Yu. D. Zharkov, V. N. Shevchik, V. A. Isaev, V. S. Andrushkevich



заслуженного деятеля науки РФ, профессора В. Б. Байбурина:

«Я считаю огромной заслугой Владимира Николаевича Шевчика организацию научных семинаров на кафедре, которые стали настоящей школой воспитания ученых. Уровень требований и дискуссий на семинаре был таков, что прошедшему через семинар на кафедре электроники и получившему «добро» дальше ничего не могло показаться «страшным». Кандидатскую диссертацию в 1969 г. мне пришлось докладывать на нескольких семинарах, по каждой главе отдельно. Спустя 15 лет с полученной «закалкой» я защитил докторскую диссертацию в Москве, в Институте радиотехники и электроники АН СССР».

В 1970 г. В. Н. Шевчик дал старт еще одному, ставшему традиционным, изумительному научному мероприятию в Саратове – регулярным Саратовским зимним школам-семинарам по СВЧ электронике и радиофизике для молодых научных сотрудников и инженеров. Благодаря авторитету Владимира Николаевича проведение школы финансировалось электронными предприятиями Саратова. В наши дни традиция проведения школ сохраняется: XVII школа прошла в феврале 2018 г., готовится проведение очередной школы в 2024 г.

В период ректорства Владимира Николаевича (1970–1977 гг.), с окончанием строительства 8-го и 9-го корпусов СГУ, произошло существенное увеличение учебных и научных площадей для нужд физического и механико-математического факультетов. В 8-й корпус переехали физики, занимавшие с 1966 г. часть помещений 6-го корпуса. А кроме того здесь, выбравшись из подвала 5-го корпуса, разместились лаборатории Научно-исследовательского института механики и физики СГУ, которым Владимир Николаевич руководил с 1967 г. При его директорстве НИИМФ достиг наибольшего расцвета.

В 1967 г. В. Н. Шевчик был награжден орденом «Знак Почета», в 1971 г. – орденом Трудового Красного Знамени. В феврале 1976 г. он был удостоен высокого партийного отличия – избран делегатом на XXV съезд КПСС.

В. Н. Шевчик как личность

Внешне Владимир Николаевич был всегда аккуратен, носил хорошо сидевшие на нем костюмы прекрасного качества, предпочитал изящные и красивые вещи. Студенты в этом облике считали его импозантным и даже несколько вальяжным. Близкое знакомство с Владимиром Николаевичем более глубоко раскрывало черты его

личности и характера. «Большой, сильный, душевно щедрый, интеллигентный человек, ученый с поразительной интуицией и широким кругозором», «интеллектуально и физически мощная личность», «чрезвычайно жесткий в суждениях», целеустремленный, трудоголик, «любое дело старался выполнить хорошо, расстраивался, если что-то не получалось» – так характеризовал своего Учителя Н. И. Сеницын.

В. Н. Шевчик старался поддержать в учениках постоянный интерес к работе, обсуждал возможные перспективы исследований. Но больше всего ценил в учениках инициативу и самостоятельность.

К Владимиру Николаевичу постоянно обращались за консультациями и поддержкой разные люди – простые инженеры, ведущие научные сотрудники, генеральные директора предприятий электронной промышленности... Никому из них он не отказывал в своем содействии, помогая решать и личные дела, и производственные.

Владимир Николаевич любил бывать на природе: в лесу – собирать грибы и изящные букетики цветов, на Волге – заниматься рыбной ловлей (у него была своя моторная лодка). Любил путешествия. В Китае в служебной командировке за полгода (с июня 1959 по январь 1960 г.) наладил выпуск «китайских» ламп обратной волны. В кратких научных командировках побывал в Японии (сентябрь 1963 г.) и ФРГ (сентябрь 1966 г.). Туристические поездки совершил в Англию (в июле – августе 1961 г.), Канаду (в мае 1967 г.) и Францию (в феврале 1969 г.).

Владимир Николаевич обладал идеальным музыкальным слухом (в детстве он учился в музыкальной школе), что отмечали даже консерваторские преподаватели, любил классическую музыку, изобразительное искусство, литературу (прозаические произведения). Имел изысканную коллекцию музыкальных записей, прослушиванием которых мог одарить дома гостей. В домашней библиотеке у него имелась русская и зарубежная классика, причем, владея немецким, английским и французским языками, книги зарубежных авторов он предпочитал иметь на языке оригинала и делать аналогичные подарки друзьям.

Разбирался в технике. Свою машину «Волга» водил как заправский профессионал и иногда, подобно ремарковским «трем товарищам», разгонялся на трассе до предела, обгоняя всех автомобилистов!



Замечательным качеством В. Н. Шевчика было его умение ценить различные достоинства других людей. Вот, наверное, поэтому он очень уважал коллектив своей кафедры и называл его «ансамблем солистов». Любил расхваливать (за дело), например, своих аспирантов, шофера своей служебной машины.



Портрет В. Н. Шевчика работы профессора В. В. Петрова (1982, холст, масло)

Portrait of Vladimir N. Shevchik. Artist Professor Vladimir V. Petrov (1982, oil on canvas)

Однажды он очень внимательно рассматривал портрет М. А. Григорьева, который выполнил В. В. Петров к дню рождения Михаила Алексеевича. Интерес этот был, можно сказать, профессиональный – в школьные годы Владимир Николаевич учился живописи. Об этом стало известно от Владимира Григорьевича Федорова, выпускника физического факультета начала 1950-х годов и видного специалиста радиоэлектронной промышленности Саратова. Владимир Николаевич Шевчик учился в одном классе и дружил с Алексеем Николаевичем Протопоповым (впоследствии известным саратовским рентгенологом, доктором медицинских наук). В доме № 120 по проспекту Ленина, на втором этаже, кроме семьи Протопоповых, жил одинокий художник, у которого Шевчик и Протопопов брали

уроки живописи. В школьных конкурсах живописи побеждал Протопопов, Шевчик *брал уроки до тех пор, пока не выиграл конкурс*, после этого заниматься живописью прекратил⁴. Это говорит о боевом характере молодого Шевчика. Впоследствии Владимир Владимирович Петров написал портрет В. Н. Шевчика и подарил кафедре электроники на ее 30-летний юбилей. Висит картина в аудитории, носящей имя Владимира Николаевича...

11 февраля 2010 г., в канун 30-летия со дня смерти Владимира Николаевича Шевчика (12 февраля 1980 г.), при широком стечении народа состоялось открытие посвященной ему мемориальной доски на здании III корпуса Саратовского университета. На доске – барельеф и строгая надпись: «В этом здании работал заведующий кафедрой электроники (1958–1980 гг.), ректор Саратовского университета в 1970–1977 гг., профессор Шевчик Владимир Николаевич». На открытие мемориальной доски пришли представители ректората, сотрудники факультетов СГУ, Саратовского государственного технического университета, руководители предприятий электронной промышленности Саратова «Алмаз», «Тантал», «Контакт» и других организаций.



Доска памяти В. Н. Шевчика на стене 3-го корпуса СГУ
Plaque in memory of Vladimir N. Shevchik on the wall of the Third building of SSU

После церемонии открытия мемориальной доски на кафедре электроники, колебаний и волн

⁴Сообщения С. С. Аркадакского и В. В. Петрова.



состоялся научный семинар, посвященный памяти Владимира Николаевича. На семинаре выступили преемник В. Н. Шевчика на посту заведующего кафедрой, член-корреспондент РАН, профессор Д. И. Трубецков, профессора Н. И. Синицын, Ю. Д. Жарков, М. А. Григорьев, В. П. Степанчук, А. В. Хохлов, один из руководителей электронной промышленности Саратова О. М. Радюк, директор предприятия «Алмаз-Фазотрон» профессор Э. А. Семенов и другие. Для всех них Владимир Николаевич Шевчик играл важную роль в их жизни и деятельности.

В 2013 г., в канун 90-летия со дня рождения В. Н. Шевчика, Д. И. Трубецков отметил следующее:

«У И. Грековой (это псевдоним профессора Елены Сергеевны Вентцель – автора известного учебника по теории вероятностей) есть повесть “Кафедра”. Свои ситуации, свои герои, нет никаких аналогий с кафедрой Владимира Николаевича – нашей кафедрой... Но я цепляюсь за последнюю фразу книги: **“Казалось что, удаляясь, он становился не меньше, а больше”**. Владимира Николаевича нет давно, и чем больше проходит времени, тем крупнее вырисовывается фигура Учёного, Организатора и Учителя. Он один из создателей саратовской радиоэлектроники, создатель кафедры электроники, которую он называл ансамблем солистов (без сомнения лучшей в Союзе) и её заведующий, ректор университета, директор НИИ механики и физики, создатель научной школы по СВЧ электронике, автор книг, живущих и сейчас, просто Учитель»⁵.

Список литературы

1. Кафедра электроники, колебаний и волн. Прошлое, настоящее, будущее. Саратов : Издательство ГосУНЦ «Колледж», 2002. 162 с.
2. Усанов Д. А., Аникин В. М. Шестой съезд русских физиков в Саратове (15 августа 1928 г.) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Физика. 2019. Т. 19, вып. 2. С. 153–161. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-2-153-161>
3. Аникин В. М., Чурочкин Д. В., Чурочкина С. В. «Ах, что такое движется там по реке...». К 95-летию VI съезда Российской ассоциации физиков // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Физика. 2023. Т. 23, вып. 3. С. 265–280. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-3-265-280>, EDN:OLKYAO
4. Аникин В. М. «Приобретать умение делать физические измерения и исследования»: к 100-летию физического образования и физической науки в Саратове // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Физика. 2014. Т. 14, вып. 1. С. 53–58.

5. Салий И. Н. К 60-летию создания физического факультета Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского (страницы истории) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Физика. 2005. Т. 5, вып. 1. С. 5–38.
6. Трубецков Д. И. Владимир Николаевич Шевчик // «Воспоминаний свет, пронзающий года...». Саратов : ИЦ «Наука», 2011. С. 40–51.
7. Синицын Н. И. Мой главный учитель жизни // Очерки истории физико-математического образования в Саратовском университете / под ред. В. М. Аникина. Саратов : Издательство Саратовского университета, 2019. С. 87–101.
8. Жарков Ю. Д., Короновский А. А., Лёвин Ю. И., Храмов А. Е. Кафедра электроники, колебаний и волн Саратовского университета – 60 лет // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Физика. 2012. Т. 12, вып. 1. С. 78–90.
9. Григорьев М. А. Я учился и работал в СССР. Саратов : ИЦ «Наука», 2014. 130 с.
10. Гришин С. В., Ремпен И. С., Перченко М. И. К 70-летию кафедры электроники, колебаний и волн // Известия вузов. ПНД. 2022. Т. 30, № 6. С. 766–784. <https://doi.org/10.18500/0869-6632-003017>, EDN: СВУНЕР
11. Аникин В. М., Цой В. И. Исследования по физике лазеров на свободных электронах в Саратовском университете // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Физика. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 144–148. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2018-18-2-144-148>

References

1. Kafedra elektroniki, kolebaniy i voln. Proshloe, nastoyashcheye, budushcheye [Department of Electronics, Oscillations and Waves. Past, Present, Future]. Saratov, GosUNTs “Kolledzh” Publ., 2002. 162 p. (in Russian).
2. Usanov D. A., Anikin V. M. The Sixth Congress of Russian Physicists in Saratov (August 15, 1928). *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2019, vol. 19, iss. 2, pp. 153–161 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-2-153-161>
3. Anikin V. M., Churochkin D. V., Churochkina S. V. “Ah, what is moving there along the river...” To the 95th anniversary of the VI Congress of the Russian Association of Physicists. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2023, vol. 23, iss. 3, pp. 265–280 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-3-265-280>, EDN:OLKYAO
4. Anikin V. M. “To acquire the ability to make physical measurements and research”: To the 100th anniversary of physical education and physical science in Saratov. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2014, vol. 14, iss. 1, pp. 53–58 (in Russian).
5. Saliy I. N. To the 60th Anniversary of the creation of the Faculty of Physics of Saratov State University (pages of history). *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2005, vol. 5, iss. 1, pp. 53–58 (in Russian).

⁵ Трубецков Д. И. Об Учителе. URL: https://pda.vzsar.ru/blog.php?post_id=1170 (дата обращения: 10.10.2023).



6. Trubetskov D. I. Vladimir Nikolaevich Shevchik. "Vospominaniy svet, pronzayuscchiy goda..." ["Memories are the light that pierces the years..."]. Saratov, ITs "Nauka", 2011, pp. 40–51 (in Russian).
7. Sinitsyn N. I. My main teacher of life. In: *Ocherki istorii fiziko-matematicheskogo obrazovaniya v Saratovskom universitete* [Anikin V. M., ed. Essays on the history of physics and mathematics education at Saratov University]. Saratov State University Publ., 2019, pp. 87–101 (in Russian).
8. Zharkov Yu. D., Koronovsky A. A., Levin Yu. I., Hramov A. E. Department of Electronics, Oscillations and Waves of Saratov University – 60 years. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2012, vol. 12, iss. 1, pp. 78–90 (in Russian).
9. Grigoriev M. A. *Ya uchilsya i rabotal v SSSR* [I studied and worked in the USSR]. Saratov, ITs "Nauka", 2014. 130 p. (in Russian).
10. Grishin S. V., Rempen I. S., Perchenko M. I. To the 70th anniversary of the Department of Electronics, Oscillations and Waves. *Izvestiya VUZ. Applied Nonlinear Dynamics*, 2022, vol. 3, iss. 6, pp. 766–784 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/0869-6632-003017>, EDN: CBUHEP
11. Anikin V. M., Tsoy V. I. Physics of Free-electron Lasers in Saratov State University. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2018, vol. 18, iss. 2, pp. 144–148. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2018-18-2-144-148>

Поступила в редакцию 18.09.2023; одобрена после рецензирования 21.10.2023; принята к публикации 23.10.2023
The article was submitted 18.09.2023; approved after reviewing 21.10.2023; accepted for publication 23.10.2023



ISSN 1817-3020 (Print). ISSN 2542-193X (Online)
Известия Саратовского университета. Новая серия.
Серия: Физика. 2023. Том 23, выпуск 4

ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА Новая серия

- Серия: Акмеология образования. Психология развития
- Серия: История. Международные отношения
- Серия: Математика. Механика. Информатика
- Серия: Науки о Земле
- Серия: Социология. Политология
- Серия: Физика**
- Серия: Филология. Журналистика
- Серия: Философия. Психология. Педагогика
- Серия: Химия. Биология. Экология
- Серия: Экономика. Управление. Право

