

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

ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Новая серия

Серия: Физика

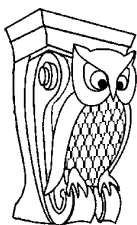
2023

Том 23

Выпуск 3



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 3

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

Короновский А. А., Куровская М. К., Москаленко О. И.

Синхронизация в сетях фазовых осцилляторов с топологиями связей «кольцо» и «малый мир» при различных видах зависимости частоты осциллятора от его положения в сети

198

Оптика и спектроскопия. Лазерная физика

Михайлов И. Н., Никулин Ю. В., Волчков С. С., Васильков М. Ю., Малофеева Н. А., Кособудский И. Д., Ушаков Н. М.

Оптическая спектроскопия нанопористых мембран на основе анодного оксида алюминия в газовом потоке аммиака

209

Морозов А. В., Ольховатов Д. В., Шаповалов В. Л., Кочур А. Г., Явна В. А.

ИК спектры гидратированного CaSO_4 в среднем инфракрасном диапазоне

221

Биофизика и медицинская физика

Ponomaryova T. S., Olomskaaya V. V., Novikova A. S., Goryacheva I. Yu.

Effect of pH and ionic strength on the photoluminescence of size-fractionated $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ quantum dots [Лонюмарева Т. С., Оломская В. В., Новикова А. С., Горячева И. Ю. Влияние pH и ионной силы на фотолюминесценцию фракционированных по размеру квантовых точек $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$]

238

Saveleva M. S., Demina P. A.

Composite hydrogel gellan gum-based materials with CaCO_3 vaterite particles [Савельева М. С., Демина П. А.] Композитные гидрогелевые материалы на основе желатиновой камеди и частиц ватерита CaCO_3

245

Нанотехнологии, наноматериалы и метаматериалы

Панферов А. Д., Новиков Н. А.

Характеристики индуцированного излучения в условиях действия на графен коротких высокочастотных импульсов

254

Университетская летопись

Из истории физики

Аникин В. М., Чурочкин Д. В., Чурочкина С. В.

«Ах, что такое движется там по реке...». К 95-летию VI съезда Российской ассоциации физиков

265

Приложения

Personalia

Скрипаль А. В.

Усанов Дмитрий Александрович – организатор науки и образования, выдающийся советский и российский учёный и изобретатель

281

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 (BAK: категория K1), 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 22.09.2023.

Подписано в свет 29.09.2023.

Формат 60 × 84 1/8.

Усл. печ. л. 11.2 (12.0).

Тираж 100 экз. Заказ 96-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

- Koronovskii A. A., Kurovskaya M. K., Moskalenko O. I.**
Synchronization in phase oscillator networks with “ring” and “small world” link topologies and different dependences of the oscillator frequency on its network location 198

Optics and Spectroscopy. Laser Physics

- Mikhailov I. N., Nikulin Y. V., Volchkov S. S., Vasilkov M. Yu., Malofeeva N. A., Kosobudsky I. D., Ushakov N. M.**
Optical spectroscopy of nanoporous membranes based on anodic alumina in an ammonia gas flow 209

- Morozov A. V., Olkhovator D. V., Shapovalov V. L., Kochur A. G., Yavna V. A.**
IR spectra of hydrated CaSO₄ in the mid-infrared range 221

Biophysics and Medical Physics

- Ponomaryova T. S., Olomskaia V. V., Novikova A. S., Goryacheva I. Yu.**
Effect of pH and ionic strength on the photoluminescence of size-fractionated AgInS₂/ZnS quantum dots 238

- Saveleva M. S., Demina P. A.**
Composite hydrogel gellan gum-based materials with CaCO₃ vaterite particles 245

Nanotechnologies, Nanomaterials and Metamaterials

- Panferov A. D., Novikov N. A.**
Characteristics of induced radiation under the action of short high-frequency pulses on graphene 254

University Chronicle

From the History of Physics

- 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 265

Appendices

Personalia

- Skripal A. V.**
Usanov Dmitriy Alexandrovich – organizer of science and education, outstanding Soviet and Russian scientist and inventor 281



**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)

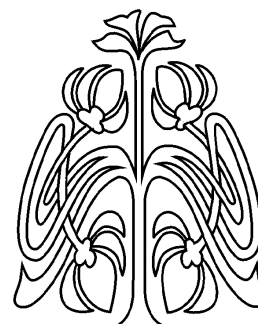
Alexander V. Skripal (Saratov, Russia)

Gleb B. Sukhorukov (London, UK)

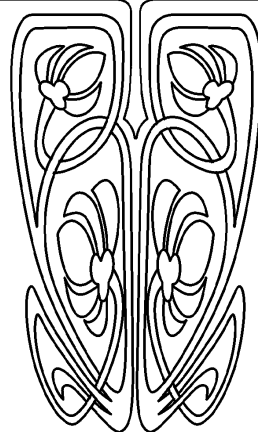
Tatyana E. Vadvasova (Saratov, Russia)

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. 3. С. 198–208
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2023, vol. 23, iss. 3, pp. 198–208
<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-3-198-208>, EDN: UMBUSL

Научная статья
УДК 517.9

Синхронизация в сетях фазовых осцилляторов с топологиями связей «кольцо» и «малый мир» при различных видах зависимости частоты осциллятора от его положения в сети

А. А. Короновский, М. К. Куровская, О. И. Москаленко 

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

Короновский Алексей Александрович, доктор физико-математических наук, профессор, проректор по научной работе и цифровому развитию, заведующий кафедрой физики открытых систем, alexey.koronovskii@sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3585-317X>

Куровская Мария Константиновна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики открытых систем, maria_kurovskaya@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2805-8402>

Москаленко Ольга Игоревна, доктор физико-математических наук, доцент, начальник управления научной деятельности, профессор кафедры физики открытых систем, o.i.moskalenko@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5727-5169>

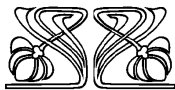
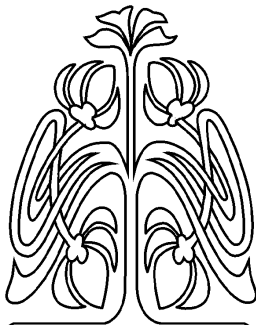
Аннотация. Теоретически и численно рассмотрен общий случай установления/разрушения полностью синхронного состояния сетей фазовых осцилляторов с топологиями межэлементных связей типа «кольцо» и «малый мир», парциальные частоты узловых элементов которых распределены вдоль сети по произвольному закону. В качестве исследуемой системы была рассмотрена сеть осцилляторов Курамото, состоящая из 1000 узловых элементов. Было изучено влияние пространственной зависимости частоты осциллятора от его номера на границу возникновения полностью синхронного состояния сети фазовых осцилляторов и характер перехода к полностью синхронному режиму. Получено аналитическое выражение для критического значения параметра связи, соответствующего установлению полностью синхронного режима в рассматриваемой сети. Для иллюстрации результатов теоретического анализа и численного моделирования были использованы квадратичная и экспоненциальная зависимости парциальных частот осцилляторов от пространственной координаты, однако приведенный в настоящей работе подход справедлив для любой произвольной функции, интегрируемой на рассматриваемом пространственном интервале.

Ключевые слова: синхронизация, осцилляторы Курамото, сети нелинейных элементов, парциальные частоты, малый мир, кольцо

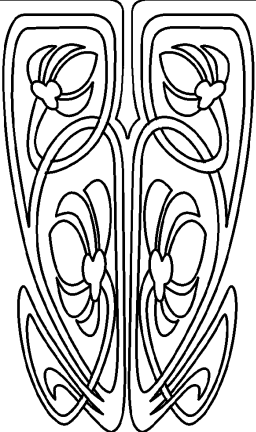
Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-12-00037).

Для цитирования: Короновский А. А., Куровская М. К., Москаленко О. И. Синхронизация в сетях фазовых осцилляторов с топологиями связей «кольцо» и «малый мир» при различных видах зависимости частоты осциллятора от его положения в сети // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 3. С. 198–208. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-3-198-208>, EDN: UMBUSL

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



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Article

Synchronization in phase oscillator networks with “ring” and “small world” link topologies and different dependences of the oscillator frequency on its network location

A. A. Koronovskii, M. K. Kurovskaya, O. I. Moskalenko✉

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

Alexey A. Koronovskii, alexey.koronovskii@sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3585-317X>

Maria K. Kurovskaya, mariakurovskaya@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2805-8402>

Olga I. Moskalenko, o.i.moskalenko@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5727-5169>

Abstract. Background and Objectives: In this paper, we consider the general case of the establishment/destruction of a completely synchronous state of phase oscillator networks with topologies of links such as “ring” and “small world”. The natural frequencies of the node oscillators are supposed to be distributed along the network according to an arbitrary law. **Materials and Methods:** The network of Kuramoto oscillators, consisting of 1000 node elements, was considered as the system under study theoretically and numerically. **Results:** The influence of quantitative characteristics of the dependence of natural frequencies on the number (spatial coordinate) of the oscillator on the onset of a completely synchronous state of the network of phase oscillators as well as the mechanism of the transition to a completely synchronous regime has been studied. An analytical expression for the critical value of the coupling parameter corresponding to the establishment of a fully synchronous regime within the network under consideration has been deduced. The theoretical results obtained have been compared with the results of the direct numerical simulation of the oscillator network behavior, with the excellent agreement being observed. **Conclusion:** It has been found that the dependence of the natural frequencies of oscillators on the spatial coordinate (or, on the number of the oscillator in the network) in the case of networks with the topology of links such as “ring” and “small world” determines completely the properties of such networks from the point of view of establishing the phase synchronization. Having based on the “ring” and “small world” network properties, it is possible to solve not only the problem of finding the critical value of the coupling parameter for the known frequency dependences on the coordinate, but also the problem of synthesizing such networks with the predetermined properties.

Keywords: phase synchronization, Kuramoto oscillators, network, natural frequency, small world, ring

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 19-12-00037).

For citation: Koronovskii A. A., Kurovskaya M. K., Moskalenko O. I. Synchronization in phase oscillator networks with “ring” and “small world” link topologies and different dependences of the oscillator frequency on its network location. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2023, vol. 23, iss. 3, pp. 198–208 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-3-198-208>, EDN: UMBUSL

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

Введение

Исследование динамики сложных сетей остается актуальной задачей, о чем свидетельствует, в частности, большое количество публикаций по данной тематике (см., например, [1, 2]). Среди множества направлений исследований в данной области можно отметить различные аспекты синхронной динамики узловых элементов, входящих в структуру сети, включая вопросы установления/разрушения полностью синхронного состояния сети, в том числе с учетом различных типов синхронной динамики связанных элементов [3, 4]. Одним из наиболее распространенных типов синхронной динамики связанных систем является режим фазовой синхронизации, когда имеет место совпадение частот взаимодействующих друг с другом осцилляторов, а их мгновенные фазы оказываются захваченными [5, 6].

Переход к полностью синхронному состоянию в сети фазовых осцилляторов в типичном случае происходит постепенно, по мере увеличения силы связи между элементами сети: с ростом величины параметра связи все больше и больше осцилляторов становятся синхронными пока,

при определенном пороговом (критическом) значении связи вся сеть не начинает демонстрировать полностью синхронное поведение [3, 7–9]. В то же самое время, при определенных условиях в сети нелинейных осцилляторов возможен резкий переход от слабо синхронного состояния к полностью синхронной динамике. Такой переход происходит внешне внезапно, сопровождается резким ростом числа синхронных элементов сети (от относительно небольшого значения до предельной величины, соответствующей полному числу элементов сети), в связи с чем получил название «взрывной синхронизации» [10–12]. Условия, при которых наблюдается такое явление, оказываются, как правило, весьма специфическими, сильно зависят от типа топологии межэлементных связей сети [13], при этом чрезвычайно важную роль играет распределение парциальных частот взаимодействующих элементов $g(\omega)$, которое определяет не только пороговое значение параметра связи, но и саму возможность взрывного резкого перехода к полностью синхронному состоянию.

Первоначально явление взрывной синхронизации было описано в регулярных («каждый



с каждым») сетях [13] и сетях со случайной [14] и масштабно-инвариантной [15,16] топологией межэлементных связей, а также в сетях с адаптивным характером связей [17]. Известны также другие разновидности сетей, для которых наблюдается явление взрывной синхронизации [18–20]. Несколько позднее [21] подобный взрывной переход к полностью синхронному состоянию фазовых осцилляторов был изучен в сетях с регулярной топологией связей типа «кольцо», а также в сетях с топологией связей «малый мир», построение которых опирается на метод Ваттса–Строгатца [22], при малой вероятности p переключения связей между отдельными элементами. Результаты исследований показали, что взрывной переход от слабосинхронного к полностью синхронному состоянию в этих сетях также наблюдается, но, в то же самое время, для сетей с топологией связей типа «кольцо» и «малый мир» есть ряд характерных особенностей. Одной из таких особенностей является тот факт, что определяющую роль в резком переходе к синхронному режиму играет не столько распределение парциальных частот $g(\omega)$, как в случаях сетей со случайной или масштабно-инвариантной топологиями связей, сколько зависимость парциальных частот от номера элемента, $\omega_n = \omega(n)$, или, что почти одно и то же, от пространственной координаты x , которую можно ввести в рассмотрение вдоль сети благодаря сильно регулярному характеру связей между элементами. В силу этой особенности, например, в таких сетях с одинаковым количеством элементов, характеризующихся одним и тем же распределением парциальных частот $g(\omega)$, но разными зависимостями этих частот от пространственной координаты $\omega(x)$, переход к полностью синхронному режиму происходит при различных значениях интенсивности связей между элементами [23].

В вышеупомянутых работах [21, 23] на примере сетей фазовых осцилляторов Курамото [24–26] взрывной характер перехода к полностью синхронному состоянию сетей с топологией межэлементных связей «кольцо» и «малый мир» был рассмотрен лишь для частных случаев линейного и гармонического характера зависимости парциальных частот осцилляторов от номера элемента сети. В настоящей работе изучается общий случай и проводится аналитическое рассмотрение и численное моделирование поведения сети, в которой собственные частоты узловых элементов подчиняются произвольной наперед заданной

функциональной зависимости от пространственной координаты, с единственным условием интегрируемости данной функции $\omega(x)$ на рассматриваемом пространственном интервале длиной $2L$, соответствующей длине рассматриваемой сети в веденной системе координат.

Настоящее исследование существенно расширяет класс сложных сетей, в которых возможно описать, спрогнозировать и даже сконструировать установление полностью синхронного состояния при различных значениях управляющих параметров, в частности, определить точное значение глобального параметра связи, при котором наступает переход от слабосинхронной динамики элементов сети к состоянию, в котором все узловые элементы сети будут составлять единый синхронный кластер, характеризующийся синхронной частотой колебаний Ω_s .

1. Модель и методы

В качестве исследуемой системы была рассмотрена сеть осцилляторов Курамото [24, 26], состоящая из N элементов (в настоящей работе N было выбрано равным 1000), с топологией межэлементных связей типа «кольцо», где каждый осциллятор связан с $2K$ ближайшими соседями

$$\dot{\varphi}_i = \omega_i + \lambda \sum_{j=1}^N a_{ij} \sin(\varphi_j - \varphi_i). \quad (1)$$

В соотношении (1) φ_i и ω_i – мгновенные фаза и частота i -го осциллятора в текущий момент времени. Изначально фазы φ_i взаимодействующих элементов были заданы случайно и распределены равномерно на интервале $[0; 2\pi]$. Управляющий параметр λ задает силу взаимодействия друг с другом осцилляторов в сети, a_{ij} являются элементами матрицы связи. В силу предположения о взаимном характере связей матрица является симметричной, при этом коэффициенты $a_{ij} = a_{ji}$ матрицы равны единице в случае наличия связи между i -тым и j -тым элементами сети и нулю в случае ее отсутствия. По аналогии с более ранними работами [21, 23] значение K было выбрано равным 8, иными словами, каждый элемент сети был связан с 16 соседними элементами.

Сеть фазовых осцилляторов Курамото с топологией межэлементных связей «малый мир» при численном моделировании формируется из сети с регулярной топологией связей между элементами типа «кольцо» с помощью подхода, предложенного Д. Ваттсом и С. Строгатцом [22]. Согласно данному подходу при построении сети каждый элемент сначала связывается с $2K$



ближайшими соседями, образуя «кольцо», а затем с малой вероятностью p осуществляется пере замыкание существующих связей на другие случайно выбранные узлы сети.

В силу ярко выраженной пространственно-протяженной структуры рассматриваемых сетей и при условии большого количества осцилляторов $N \gg 1$ для описания их поведения возможно ввести в рассмотрение (аналогично работам [21, 23]) ось координат x с началом отсчета, выбранным таким образом, чтобы нулевая отметка находилась вблизи элемента сети с номером $i = [N/2]$, и направленную «вдоль» элементов сети с последовательно возрастающими номерами i , ($i = 2, \dots, N$). Поскольку в исходной модели (1) нет заданного пространственного масштаба, то пространственное расстояние Δ между соседними узлами сети может быть постулировано произвольным и достаточно малым (в данной работе используется $\Delta = 10^{-3}$), и, соответственно, длина всей сети будет в этом случае составлять $2L$, где $L = N\Delta/2$ (в рассматриваемом случае $L = 0.5$), а значения пространственной координаты x ($x_i = (2i - N)\Delta/2$) будут находиться в диапазоне $x \in [-L; L]$. Парциальные частоты ω_i фазовых осцилляторов сети (1) будут представлены в данном случае в виде функциональной зависимости от пространственной координаты $\omega(x)$.

В рамках настоящей работы рассмотрим два достаточно произвольных вида зависимости парциальных частот осцилляторов от координаты x , а именно квадратичную

$$\omega(x) = \frac{ax^2}{2} + bx + c \quad (2)$$

и экспоненциальную

$$\omega(x) = ae^{bx} + c. \quad (3)$$

В рамках развитого подхода [21, 23] исходный оператор эволюции (1) может быть переписан в виде дифференциального уравнения в частных производных

$$\frac{\partial \phi(x, t)}{\partial t} = \omega(x) - \lambda \Delta \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x}, \quad (4)$$

где мгновенная фаза каждого осциллятора $\phi(x, t)$ зависит от времени и координаты, а

$$\Phi(x, t) = -\frac{1}{\Delta^2} \int_0^{K\Delta} \eta \sin \left(\frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} \eta \right) d\eta \quad (5)$$

является некоторой функцией, которую будем называть потенциальной (см. также [21, 23]).

Следует также отметить, что, в отличие от сетей с топологией межэлементных связей типа «кольцо», «длинные» связи, существующие в топологии сетей «малого мира» в силу построения, будут несколько искажать аналитические оценки, получаемые с помощью соотношений (4) и (5). В то же самое время, благодаря малым значениям вероятности пере замыкания связей p (при которых и возникает топология «малого мира» [22]), данные искажения носят несущественный характер, что в первом приближении позволяет использовать непрерывную пространственно-временную модель (4) – (5) и для сетей «малого мира».

2. Теоретическое описание

Для описания процессов разрушения/установления полностью синхронного режима в сети фазовых осцилляторов рассмотрим состояние сети вблизи, но несколько выше границы установления режима фазовой синхронизации всех элементов, $\lambda \gtrsim \lambda_c$. В этом случае все осцилляторы Курамото будут совершать колебания с одной общей синхронной частотой, которую можно оценить как

$$\Omega_s = \frac{1}{2L} \int_{-L}^L \omega(x) dx, \quad (6)$$

и, соответственно, можно полагать, что после завершения переходного процесса (данный момент времени мы можем принять за начало отсчета $t=0$) в модели (4) – (5) зависимость мгновенной фазы от времени и координаты будет иметь вид

$$\phi(x, t) = \phi(x, 0) + \Omega_s t = \phi_0(x) + \Omega_s t, \quad (7)$$

что при известном виде зависимости $\omega(x)$ позволяет с точностью до константы интегрирования C (зависящей от параметра связи λ) получить явный вид потенциальной функции $\Phi_s(x)$ для сети, находящейся в полностью синхронном состоянии

$$\Phi_s(x) = (\lambda) + \frac{1}{\lambda \Delta} \int_0^x (\omega(\eta) - \Omega_s) d\eta. \quad (8)$$

Как было показано в работе [23], в случае нахождения сети в полностью синхронном состоянии из соотношения (5) следует, что на рассматриваемом отрезке $x \in [-L; L]$ значения потенциальной функции $\Phi_s(x)$ должны удовлетворять требованию

$$|\Phi_s(x)| < \frac{K^2}{2} \quad (9)$$



и, соответственно, критерием разрушения полностью синхронного состояния сети является одновременное выполнение условий

$$\max \Phi_s(x) = \frac{K^2}{2} \quad (10)$$

и

$$\min \Phi_s(x) = -\frac{K^2}{2} \quad (11)$$

Из соотношений (8), (10), (11) можно найти критическое значение параметра связи, соответствующее моменту бифуркации, при которой в рассматриваемой сети осцилляторов Курамото происходит разрушение/установление полностью синхронного состояния

$$\lambda = \frac{\max \int_0^x (\omega(\eta) - \Omega_s) d\eta - \min \int_0^x (\omega(\eta) - \Omega_s) d\eta}{K^2 \Delta} \quad (12)$$

Аналогичным образом для критического значения параметра связи можно найти константу интегрирования (λ), входящую в соотношение (8), в виде

$$C(\lambda) = -\frac{\max \int_0^x (\omega(\eta) - \Omega_s) d\eta + \min \int_0^x (\omega(\eta) - \Omega_s) d\eta}{2\lambda \Delta} \quad (13)$$

Таким образом, из полученного соотношения (12) следует, что именно функция $\omega(x)$, описывающая зависимость парциальных частот осцилляторов от пространственной координаты, однозначно определяет границу перехода от слабосинхронного состояния сети к полностью синхронизованному. Как следует из соотношения (12), если две сети с топологиями межэлементных связей «кольцо» и «малый мир» состоят из одинакового количества осцилляторов и характеризуются одной и той же зависимостью $\omega(x)$, то резкий переход между слабо синхронным и полностью синхронным состояниями в этих сетях будет происходить при близких значениях параметра связи λ_c , однако наличие в сети «малого мира» небольшого количества «длинных» связей, возникших по построению в силу метода Ваттса–Строгатца, должно приводить к отклонению в меньшую сторону критического значения параметра связи λ^{sw} по сравнению с величиной λ , предписываемой соотношением (12).

3. Результаты численного моделирования

Для верификации и иллюстрации полученных в разделе 2 аналитических результатов рассмотрим несколько численных примеров установления полностью синхронного состояния (в смысле режима фазовой синхронизации)

в сетях осцилляторов Курамото с топологией межэлементных связей типа «кольцо» и «малый мир» и зависимостями парциальных частот от пространственной координаты, описанными в разделе 1 «Модель и методы» и заданными соотношениями (2) и (3). Очевидно, что если известен явный вид функции $\omega(x)$, то критическое значение параметра связи λ_c может быть найдено аналитически, так же, как может быть получен и явный вид потенциальной функции $\Phi_s(x)$. Полученная зависимость потенциальной функции может быть сопоставлена с дискретным аналогом [21, 23]

$$\tilde{\Phi}_s(x_j) = \sum_{i=1}^K i \sin(\varphi_{j-i} - \varphi_j), \quad (14)$$

найденным численно, тогда как критическое значение параметра связи λ_c может быть верифицировано с помощью зависимости размера максимального синхронного кластера сети, опять же полученной с помощью численного моделирования динамики исходной сети (1).

В качестве первого примера рассмотрим симметричный случай квадратичной зависимости парциальной частоты осцилляторов от пространственной координаты ($a = 8.0$, $b = 0.0$, $c = -0.5$). Для выбранных значений управляющих параметров можно получить, что $C = 0$, и, соответственно,

$$\Phi_s(x) = \frac{x(3bx + a(x^2 - \mathcal{L}^2))}{6\lambda \Delta}. \quad (15)$$

Критическое значение параметра связи, при котором в рассматриваемой сети с топологией межэлементных связей типа «кольцо» устанавливается полностью синхронное состояние, в симметричном случае задается соотношением

$$\lambda = \frac{1}{27a^2 K^2 \Delta^2} \left(3b + \sqrt{9b^2 + 3a^2 \mathcal{L}^2} \right) \times \left(2a^2 \mathcal{L}^2 + b \left(3b + \sqrt{9b^2 + 3a^2 \mathcal{L}^2} \right) \right) \quad (16)$$

и для выбранных значений управляющих параметров $\lambda \approx 2.005$. Для сети нелинейных элементов с топологией межэлементных связей «малый мир» критическое значение параметра связи λ^{sw} должно быть несколько меньше λ из-за наличия «длинных» связей.

На рис. 1 профили потенциальной функции $\Phi_s(x)$, задаваемые теоретической зависимостью (15), сопоставлены с соответствующими профилями $\tilde{\Phi}_s(x_j)$, полученными с помощью непосредственного численного моделирования поведения сети осцилляторов Курамото (1) для

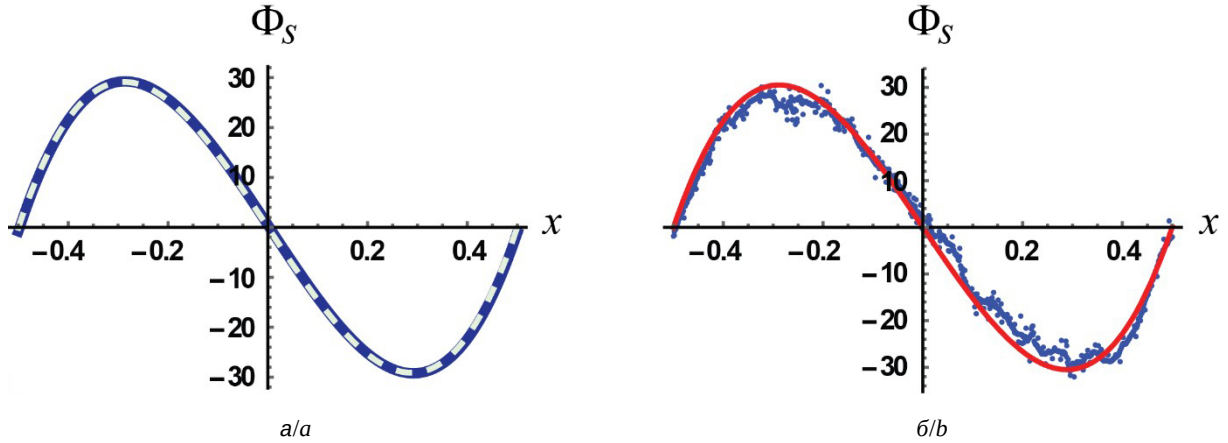


Рис. 1. Профиль потенциальной функции $\Phi_S(x)$, полученный для сети осцилляторов Курамото с топологиями межэлементных связей «кольцо» (а) и «малый мир» (б) и симметричной квадратичной зависимостью $\omega(x)$. Значения управляющих параметров $a = 8.0, b = 0.0, c = -0.5$. Теоретическая зависимость (15) показана белой пунктирной линией на рис. 1, а ($\lambda = 2.2$) и красной сплошной линией – на рис. 1, б ($\lambda = 2.1$). Потенциальная функция (14), полученная с помощью численного моделирования, показана синими точками (цвет онлайн)

Fig. 1. Potential function $\Phi_S(x)$ obtained for the network of Kuramoto oscillators with the “ring” (a) and “small world” (b) topologies and symmetric quadratic function $\omega(x)$. The control parameters values are $a = 8.0, b = 0.0, c = -0.5$. The theoretical relation (15) is shown by a white dotted line in Fig. 1, a ($\lambda = 2.2$) and a red solid line in Fig. 1, b ($\lambda = 2.1$). Potential function (14) obtained by numerical simulation is shown by blue dots (color online)

сетей с топологией связей «кольцо» (рис. 1, а) и «малый мир» (рис. 1, б) в случае симметричной квадратичной зависимости ($a = 8.0, b = 0.0, c = -0.5$) парциальных частот осцилляторов от координаты (2). Значение управляющего параметра связи выбрано чуть выше границы установления полностью синхронного состояния сети, $\lambda = 2.2$ для сети с топологией межэлементных связей типа «кольцо» (рис. 1, а) и $\lambda = 2.1$ для сети «малого мира» (рис. 1, б). Видно хорошее соответствие результатов численного моделирования и теоретических соотношений. Видно также, что максимальное и минимальное значения потенциальной функции находятся вблизи величин $K^2/2$, при достижении которых происходит разрушение полностью синхронного состояния.

Аналогичные зависимости приведены на рис. 2 для асимметричной зависимости $\omega(x)$. В данном случае значения управляющих параметров выбраны следующими: $a = 8.0, b = 2.0, c = -0.5$. Значение параметра связи выбрано также слегка выше границы установления/разрушения полностью синхронного состояния сети $\lambda \approx 4.274, \lambda = 4.5$ для сети с топологией межэлементных связей типа «кольцо» (рис. 2, а) и $\lambda = 4.4$ для сети «малого мира» (рис. 2, б). Видно, что и в случае асимметричного характера функции $\omega(x)$ наблюдается хорошее соответствие теоретических и численных данных, хотя сам вид потенциальной функции $\Phi_S(x)$

сильно отличается от предыдущего случая, показанного на рис. 1.

Для рассматриваемой асимметричной квадратичной зависимости $\omega(x)$ и выбранных значений управляющих параметров вид потенциальной функции вблизи (чуть выше) точки перехода будет определяться соотношением

$$\Phi_S(x) \approx \frac{K^2}{2} + \frac{(x^2 - L^2)(3b + ax)}{6\Delta\lambda}, \quad (17)$$

тогда как критическое значение параметра связи будет определяться как

$$\lambda = \frac{9b(a^2L^2 - b^2) + (3b^2 + a^2L^2)\sqrt{9b^2 + 3a^2L^2}}{27a^2K^2\Delta}. \quad (18)$$

Наконец, в качестве третьего примера рассмотрим случай экспоненциальной зависимости парциальной частоты осцилляторов от пространственной координаты (3). Значения управляющих параметров были выбраны $a = 0.1, b = 5.0, c = -0.5$. В этом случае профиль потенциальной функции вблизи (чуть выше) точки бифуркации и критическое значение параметра связи будут определяться соотношениями

$$\Phi_S(x) \approx \frac{2ae^{bx}L + bK^2L\lambda\Delta - 2aL\text{ch}(bL) - 2ax\text{sh}(bL)}{2bL\lambda\Delta} \quad (19)$$

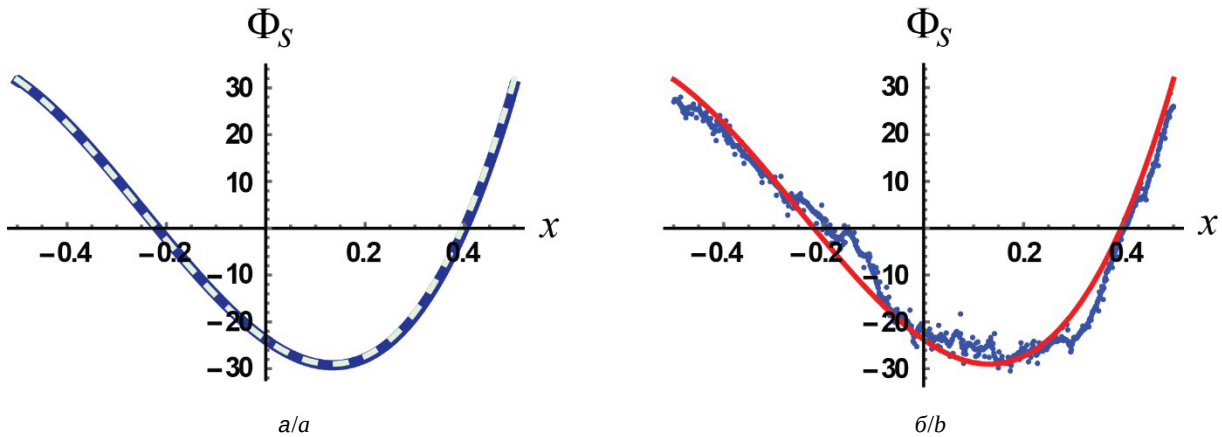


Рис. 2. Профиль потенциальной функции $\Phi_S(x)$, полученный для сети осцилляторов Курамото с топологиями межэлементных связей «кольцо» (а) и «малый мир» (б) и асимметричной квадратичной зависимостью $\omega(x)$. Значения управляющих параметров $a = 8.0$, $b = 2.0$, $c = -0.5$. Теоретическая зависимость (17) показана белой пунктирной линией на рис. 2, а ($\lambda = 4.5$) и красной сплошной кладкой линией – на рис. 2, б ($\lambda = 4.4$). Потенциальная функция (14), полученная с помощью численного моделирования, показана синими точками (цвет онлайн)

Fig. 2. Potential function $\Phi_S(x)$ obtained for the network of Kuramoto oscillators with the “ring” (a) and “small world” (b) topologies and asymmetric quadratic function $\omega(x)$. The control parameters values are $a = 8.0$, $b = 2.0$, $c = -0.5$. The theoretical relation (17) is shown by a white dotted line in Fig. 2, a ($\lambda = 4.5$) and a red solid line in Fig. 2, b ($\lambda = 4.4$). Potential function (14) obtained by numerical simulation is shown by blue dots (color online)

и

$$\lambda = \frac{a \left(bL \left\langle (bL) + \left(\ln \left(\frac{\text{sh}(bL)}{bL} \right) - 1 \right) \text{sh}(bL) \right\rangle \right)}{b^2 K^2 L \Delta}. \quad (20)$$

При указанных значениях управляющих параметров $\lambda \approx 1.828$. Профиль потенциальной функции, соответствующий параметру связи,

слегка превышающему критический, приведен на рис. 3 вместе с данными численного моделирования динамики сетей с топологией связей типа «кольцо» (рис. 3, а) и «малый мир» (рис. 3, б). Снова наблюдается хорошее соответствие результатов численного моделирования $\tilde{\Phi}_S(x_j)$ и теоретической зависимости $\Phi_S(x)$. Интересно также отметить схожесть профилей по-

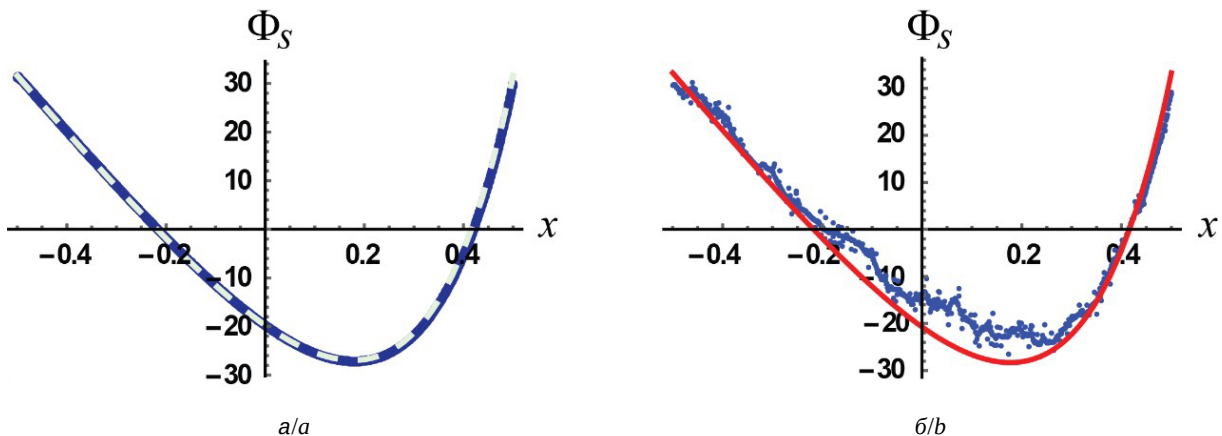


Рис. 3. Профиль потенциальной функции $\Phi_S(x)$, полученный для сети осцилляторов Курамото с топологиями межэлементных связей «кольцо» (а) и «малый мир» (б) и экспоненциальной зависимости $\omega(x)$. Значения управляющих параметров $a = 0.1$, $b = 5.0$, $c = -0.5$. Теоретическая зависимость (19) показана белой пунктирной линией на рис. 3, а ($\lambda = 2.0$) и красной сплошной кладкой линией – на рис. 3, б ($\lambda = 1.9$). Потенциальная функция (14), полученная с помощью численного моделирования, показана синими точками (цвет онлайн)

Fig. 3. Potential function $\Phi_S(x)$ obtained for the network of Kuramoto oscillators with the “ring” (a) and “small world” (b) topologies and exponential function $\omega(x)$. The control parameters values are $a = 0.1$, $b = 5.0$, $c = -0.5$. The theoretical relation (19) is shown by a white dotted line in Fig. 3, a ($\lambda = 2.0$) and a red solid line in Fig. 3, b ($\lambda = 1.9$). Potential function (14) obtained by numerical simulation is shown by blue dots (color online)

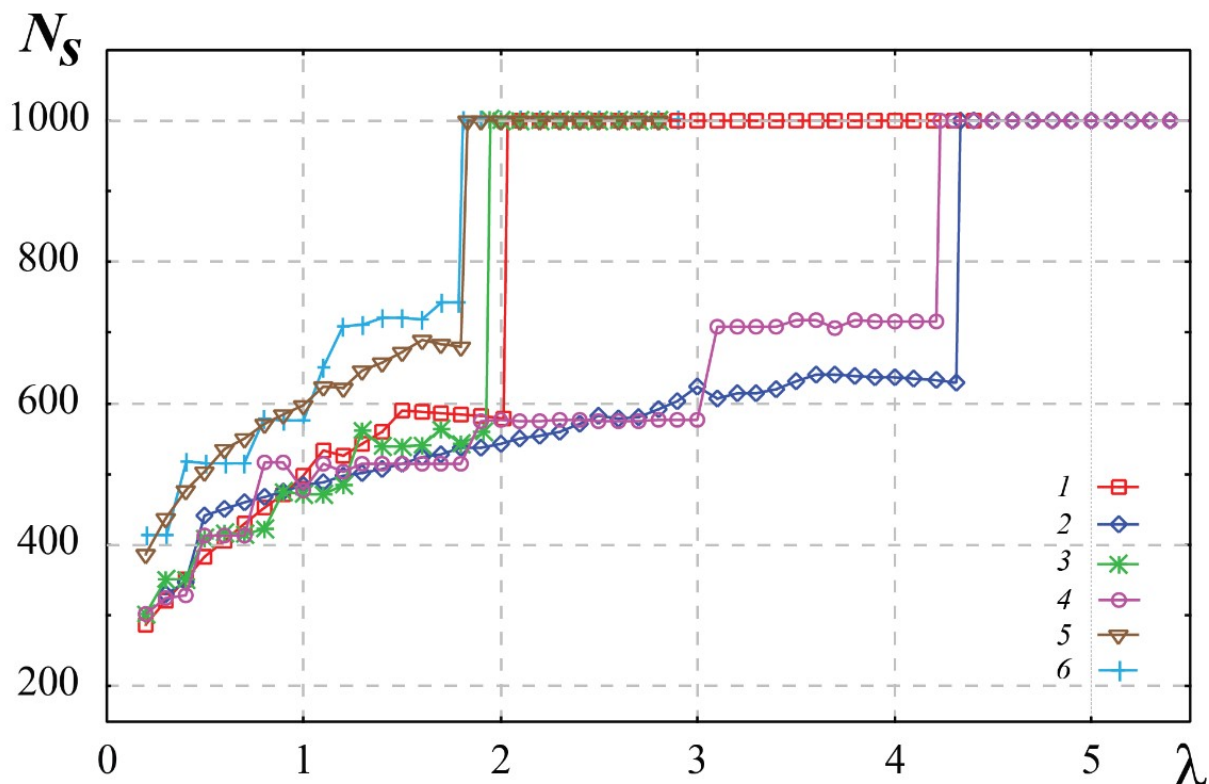


Рис. 4. Зависимость числа осцилляторов в наибольшем синхронном кластере N_s от параметра связи λ в сети осцилляторов Курамото (1) с топологиями межэлементных связей типа «кольцо» (кривые 1, 2, 5) и «малый мир» (кривые 3, 4 и 6). Кривые получены при увеличении значения параметра λ . Кривые 1 и 3 соответствуют симметричной квадратичной зависимости (2), $a = 8.0, b = 0.0, c = -0.5$, кривые 2 и 4 – асимметричной зависимости (2), $a = 8.0, b = 2.0, c = -0.5$, кривые 5 и 6 – экспоненциальной зависимости (3) и значениям управляющих параметров $a = 0.1, b = 5.0, c = -0.5$ (цвет онлайн)

Fig. 4. Dependence of the number of oscillators in the largest synchronous cluster N_s on the coupling parameter λ in the Kuramoto network (1) with the topologies of links of the “ring” type (curves 1, 2, 5) and the “small world” type (curves 3, 4, 6). Curves 1 and 3 correspond to symmetrical quadratic function (2), $a = 8.0, b = 0.0, c = -0.5$, curves 2 and 4 correspond to asymmetric function (2), $a = 8.0, b = 2.0, c = -0.5$, curves 5 and 6 correspond to exponential function (3), $a = 0.1, b = 5.0, c = -0.5$ (color online)

тенциальной функции для асимметричной квадратичной и экспоненциальной зависимостей (ср. рис. 2 и рис. 3), что обусловлено некоторым сходством профилей зависимости (2) и (3) при выбранных значениях управляющих параметров.

Найденные критические значения параметра связи (16), (18) и (20) также хорошо соответствуют моментам резкого перехода к полностью синхронному состоянию сети, отчетливо видимым на зависимостях числа осцилляторов в максимальном синхронном кластере сети от величины связи, полученных численно (см. рис. 4). Зависимости $N_s(\lambda)$, приведенные на рис. 4, соответствуют трем рассмотренным выше случаям для двух вариантов топологии связей взаимодействующих элементов сети – «кольцо» и «малый мир» (с вероятностью перезамыкания связей $p=0.01$). Видно, что при численном моделиро-

вании динамики сетей осцилляторов Курамото переход к полностью синхронному состоянию происходит при значениях параметра связи, близких к тем, которые были найдены теоретически: $\lambda \approx 2.005$ для симметричной квадратичной зависимости $\omega(x)$, $\lambda \approx 4.274$ для асимметричной квадратичной зависимости частоты от пространственной координаты осциллятора и $\lambda \approx 1.828$ для экспоненциальной зависимости $\omega(x)$.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе были рассмотрены различные функциональные зависимости частоты от пространственной координаты (номера) осциллятора в сетях фазовых осцилляторов с топологиями межэлементных связей типа «кольцо» и «малый мир», выявлены основные закономерности в поведении таких



сетей с точки зрения установления синхронного режима. Изучено влияние количественных характеристик зависимостей частот от пространственных координат осцилляторов на границу возникновения полностью синхронного состояния сети фазовых осцилляторов и характер перехода к синхронному режиму. В работе установлено, что зависимость парциальных частот осцилляторов от пространственной координаты (или от номера осциллятора в изначальной системе (1)) в случае сетей с топологией межэлементных связей типа «кольцо» и «малый мир» полностью определяет свойства таких сетей с точки зрения установления режима фазовой синхронизации. Кроме того, в отличие от сетей со случайной топологией связей или масштабно-инвариантных сетей, внешне проявляющийся взрывной характер перехода к синхронному состоянию является фактически типичным случаем и для его реализации в системе не требуется предъявлять каких-либо (подчас весьма специфических) требований к распределению парциальных частот осцилляторов $g(\omega)$. Более того, опираясь на вышеописанные свойства сетей с топологией связей «кольцо» и «малый мир», можно решать не только задачу нахождения критического значения параметра связи для известных зависимостей частоты от координаты, но и задачу синтеза таких сетей, обладающих наперед заданными свойствами. В частности, подбирая характер зависимости $\omega(x)$, можно обеспечить установление полностью синхронного состояния сети для наперед заданного критического значения интенсивности связи λ_c .

Список литературы

1. Boccaletti S., Latora V., Moreno Y., Chavez M., Hwang D. Complex networks: Structure and dynamics // Phys. Rep. 2006. Vol. 424, № 4–5. P. 175–308. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2005.10.009>
2. Dey A., Tian Y., Gel Y. Community detection in complex networks: From statistical foundations to data science applications // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Stat. 2021. Vol. 14, № 2. P. e1566. <https://doi.org/10.1002/wics.1566>
3. Arenas A., Díaz-Guilera A., Kurths J., Moreno Y., Zhou C. Synchronization in complex networks // Phys. Rep. 2008. Vol. 469, № 3. P. 93–153. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2008.09.002>
4. Dörfler F., Bullo F. Synchronization in complex networks of phase oscillators: A survey // Automatica. 2014. Vol. 50, № 6. P. 1539–1564. <https://doi.org/10.1016/j.automatica.2014.04.012>
5. Анищенко В. С., Вадивасова Т. Е. Взаимосвязь частотных и фазовых характеристик хаоса. Два критерия синхронизации // Радиотехника и электроника. 2004. Т. 49, № 1. С. 77–83.
6. Пиковский А. С., Розенблюм М. Г., Куртс Ю. Синхронизация. Фундаментальное нелинейное явление. М.: Техносфера, 2003. 496 с.
7. Arenas A., Díaz-Guilera A., Pérez-Vicente C. J. Synchronization reveals topological scales in complex networks // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 96, № 11. P. 114102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.114102>
8. Peron T., Messias F. De Resende B., Mata A. S., Rodrigues F. A., Moreno Y. Onset of synchronization of Kuramoto oscillators in scale-free networks // Phys. Rev. E. 2019. Vol. 100, № 4. P. 042302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.100.042302>
9. Moreno Y., Pacheco A. F. Synchronization of Kuramoto oscillators in scale-free networks // Europhys. Lett. 2004. Vol. 68, № 4. P. 603–609. <https://doi.org/10.1209/epl/i2004-10238-x>
10. Boccaletti S., Almendral J. A., Guan S., Leyva I., Liu Z., Sendiña-Nadal I., Wang Z., Zou Y. Explosive transitions in complex networks' structure and dynamics: Percolation and synchronization // Phys. Rep. 2016. Vol. 660. P. 1–94. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2016.10.004>
11. Leyva I., Sevilla-Escoboza R., Buldú J. M., Sendiña-Nadal I., Gómez-Gardeñes J., Arenas A., Moreno Y., Gómez S., Jaimes-Reátegui R., Boccaletti S. Explosive First-Order Transition to Synchrony in Networked Chaotic Oscillators // Phys. Rev. Lett. 2012. Vol. 108, № 16. P. 168702. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.168702>
12. Leyva I., Navas A., Sendiña-Nadal I., Almendral J. A., Buldú J. M., Zanin M., Papo D., Boccaletti S. Explosive transitions to synchronization in networks of phase oscillators // Sci. Rep. 2013. Vol. 3, № 1. P. 1281. <https://doi.org/10.1038/srep01281>
13. Pazó D. Thermodynamic limit of the first-order phase transition in the Kuramoto model // Phys. Rev. E. 2005. Vol. 72, № 4. P. 046211. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.72.046211>
14. Koronovskii A. A., Kurovskaya M. K., Moskalenko O. I., Hramov A. E., Boccaletti S. Self-similarity in explosive synchronization of complex networks // Phys. Rev. E. 2017. Vol. 96, № 6. P. 062312. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.96.062312>
15. Zou Y., Pereira T., Small M., Liu Z., Kurths J. Basin of Attraction Determines Hysteresis in Explosive Synchronization // Phys. Rev. Lett. 2014. Vol. 112, № 11. P. 114102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.114102>
16. Peron T. K. D., Rodrigues F. A. Determination of the critical coupling of explosive synchronization transitions in scale-free networks by mean-field approximations // Phys. Rev. E. 2012. Vol. 86, № 5. P. 056108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.86.056108>
17. Danziger M. M., Moskalenko O. I., Kurkin S. A., Zhang X., Havlin S., Boccaletti S. Explosive synchronization coexists with classical synchronization in the Kuramoto model // Chaos Interdiscip. J. Nonlinear



- Sci. 2016. Vol. 26, № 6. P. 065307. <https://doi.org/10.1063/1.4953345>
18. Su G., Ruan Z., Guan S., Liu Z. Explosive synchronization on co-evolving networks // *Europhys. Lett.* 2013. Vol. 103, № 4. P. 48004. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/103/48004>
 19. Peron T. K. D., Rodrigues F. A. Explosive synchronization enhanced by time-delayed coupling // *Phys. Rev. E*. 2012. Vol. 86, № 1. P. 016102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.86.016102>
 20. Leyva I., Sendiña-Nadal I., Almendral J. A., Navas A., Olmi S., Boccaletti S. Explosive synchronization in weighted complex networks // *Phys. Rev. E*. 2013. Vol. 88, № 4. P. 042808. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.88.042808>
 21. Короновски А. А., Куровская М. К., Москаленко О. И. О возможности явления взрывной синхронизации в сетях малого мира // *Известия вузов. Прикладная нелинейная динамика*. 2021. Т. 29, № 4. С. 467–479. <https://doi.org/10.18500/0869-6632-2021-29-4-467-479>
 22. Watts D. J., Strogatz S. H. Collective dynamics of ‘small-world’ networks // *Nature*. 1998. Vol. 393, № 6684. P. 440–442. <https://doi.org/10.1038/30918>
 23. Короновский А. А., Куровская М. К., Москаленко О. И. О типичности явления взрывной синхронизации в сетях осцилляторов с топологиями связей типа «кольцо» и «малый мир» // *Известия вузов. Прикладная нелинейная динамика*. 2023. Т. 31, № 1. С. 32–44. <https://doi.org/10.18500/0869-6632-003027>
 24. Kuramoto Y. Self-entrainment of a population of coupled non-linear oscillators // *International Symposium on Mathematical Problems in Theoretical Physics*. Berlin ; Heidelberg : Springer, 1975. P. 420–422 (Lecture Notes in Physics). <https://doi.org/10.1007/BFb0013365>
 25. Kuramoto Y. *Chemical Oscillations, Waves, and Turbulence*. Berlin ; Heidelberg : Springer, 1984. Vol. 19. 176 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-69689-3>
 26. Acebrón J. A., Bonilla L. L., Pérez Vicente C. J., Ritort F., Spigler R. The Kuramoto model: A simple paradigm for synchronization phenomena // *Rev. Mod. Phys.* 2005. Vol. 77, № 1. P. 137–185. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.77.137>
 - vol. 50, no. 6, pp. 1539–1564. <https://doi.org/10.1016/j.automatica.2014.04.012>
 5. Vadivasova T. E., Anishchenko V. S. Relationship between frequency and phase characteristics of chaos: Two criteria of synchronization. *Journal of Communications Technology and Electronics*, 2004, vol. 49, no. 1, pp. 69–75 (in Russian).
 6. Pikovsky A., Rosenblum M., Kurths J. *Synchronization: A universal concept in nonlinear sciences*. Cambridge, Cambridge University Press, 2003. 432 p.
 7. Arenas A., Díaz-Guilera A., Pérez-Vicente C. J. Synchronization reveals topological scales in complex networks. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, vol. 96, no. 11, pp. 114102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.114102>
 8. Peron T., Messias F. De Resende B., Mata A. S., Rodrigues F. A., Moreno Y. Onset of synchronization of Kuramoto oscillators in scale-free networks. *Phys. Rev. E*, 2019, vol. 100, no. 4, pp. 042302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.100.042302>
 9. Moreno Y., Pacheco A. F. Synchronization of Kuramoto oscillators in scale-free networks. *Europhys. Lett.*, 2004, vol. 68, no. 4, pp. 603–609. <https://doi.org/10.1209/epl/i2004-10238-x>
 10. Boccaletti S., Almendral J. A., Guan S., Leyva I., Liu Z., Sendiña-Nadal I., Wang Z., Zou Y. Explosive transitions in complex networks’ structure and dynamics: Percolation and synchronization. *Phys. Rep.*, 2016, vol. 660, pp. 1–94. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2016.10.004>
 11. Leyva I., Sevilla-Escoboza R., Buldú J. M., Sendiña-Nadal I., Gómez-Gardeñes J., Arenas A., Moreno Y., Gómez S., Jaimes-Reátegui R., Boccaletti S. Explosive First-Order Transition to Synchrony in Networked Chaotic Oscillators. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, vol. 108, no. 16, pp. 168702. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.168702>
 12. Leyva I., Navas A., Sendiña-Nadal I., Almendral J. A., Buldú J. M., Zanin M., Papo D., Boccaletti S. Explosive transitions to synchronization in networks of phase oscillators. *Sci. Rep.*, 2013, vol. 3, no. 1, pp. 1281. <https://doi.org/10.1038/srep01281>
 13. Pazó D. Thermodynamic limit of the first-order phase transition in the Kuramoto model. *Phys. Rev. E*, 2005. Vol. 72, no. 4. pp. 046211. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.72.046211>
 14. Koronovskii A. A., Kurovskaya M. K., Moskalenko O. I., Hramov A. E., Boccaletti S. Self-similarity in explosive synchronization of complex networks. *Phys. Rev. E*, 2017, vol. 96, no. 6, pp. 062312. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.96.062312>
 15. Zou Y., Pereira T., Small M., Liu Z., Kurths J. Basin of Attraction Determines Hysteresis in Explosive Synchronization. *Phys. Rev. Lett.*, 2014, vol. 112, no. 11, pp. 114102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.114102>
 16. Peron T. K. D., Rodrigues F. A. Determination of the critical coupling of explosive synchronization transitions in scale-free networks by mean-field approximations. *Phys. Rev. E*, 2012, vol. 86, no. 5, pp. 056108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.86.056108>

References

1. Boccaletti S., Latora V., Moreno Y., Chavez M., Hwang D. Complex networks: Structure and dynamics. *Phys. Rep.*, 2006, vol. 424, no. 4–5, pp. 175–308. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2005.10.009>
2. Dey A., Tian Y., Gel Y. Community detection in complex networks: From statistical foundations to data science applications. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Stat.*, 2021, vol. 14, no. 2, pp. e1566. <https://doi.org/10.1002/wics.1566>
3. Arenas A., Díaz-Guilera A., Kurths J., Moreno Y., Zhou C. Synchronization in complex networks. *Phys. Rep.*, 2008, vol. 469, no. 3, pp. 93–153. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2008.09.002>
4. Dörfler F., Bullo F. Synchronization in complex networks of phase oscillators: A survey. *Automatica*, 2014,



17. Danziger M. M., Moskalenko O. I., Kurkin S. A., Zhang X., Havlin S., Boccaletti S. Explosive synchronization coexists with classical synchronization in the Kuramoto model. *Chaos Interdiscip. J. Nonlinear Sci.*, 2016, vol. 26, no. 6, pp. 065307. <https://doi.org/10.1063/1.4953345>
18. Su G., Ruan Z., Guan S., Liu Z. Explosive synchronization on co-evolving networks. *Europhys. Lett.*, 2013, vol. 103, no. 4, pp. 48004. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/103/48004>
19. Peron T. K. D., Rodrigues F. A. Explosive synchronization enhanced by time-delayed coupling. *Phys. Rev. E*, 2012, vol. 86, no. 1, pp. 016102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.86.016102>
20. Leyva I., Sendiña-Nadal I., Almendral J. A., Navas A., Olmi S., Boccaletti S. Explosive synchronization in weighted complex networks. *Phys. Rev. E*, 2013, vol. 88, no. 4, pp. 042808. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.88.042808>
21. Koronovskii A. A., Kurovskaya M. K., Moskalenko O. I. On the possibility of explosive synchronization in small world networks. *Izvestiya VUZ. Applied Nonlinear Dynamics*, 2021, vol. 29, no. 4, pp. 467–479 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/0869-6632-2021-29-4-467-479>
22. Watts D. J., Strogatz S. H. Collective dynamics of ‘small-world’ networks. *Nature*, 1998, vol. 393, no. 6684, pp. 440–442. <https://doi.org/10.1038/30918>
23. Koronovskii A. A., Kurovskaya M. K., Moskalenko O. I. On the typicality of the explosive synchronization phenomenon in oscillator networks with the link topology of the “ring” and “small world” types. *Izvestiya VUZ. Applied Nonlinear Dynamics*, 2023, vol. 31, no. 1, pp. 32–44 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/0869-6632-003027>
24. Kuramoto Y. Self-entrainment of a population of coupled non-linear oscillators. *International Symposium on Mathematical Problems in Theoretical Physics*. Lecture Notes in Physics. Berlin, Heidelberg, Springer, 1975, pp. 420–422. <https://doi.org/10.1007/BFb0013365>
25. Kuramoto Y. *Chemical Oscillations, Waves, and Turbulence*. Berlin, Heidelberg, Springer, 1984, vol. 19. 176 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-69689-3>
26. Acebrón J. A., Bonilla L. L., Pérez Vicente C. J., Ritort F., Spigler R. The Kuramoto model: A simple paradigm for synchronization phenomena. *Rev. Mod. Phys.*, 2005, vol. 77, no. 1, pp. 137–185. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.77.137>

Поступила в редакцию 01.04.2023; одобрена после рецензирования 20.05.2023; принята к публикации 15.06.2023
The article was submitted 01.04.2023; approved after reviewing 20.05.2023; accepted for publication 15.06.2023



ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ. ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 3. С. 209–220
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2023, vol. 23, iss. 3, pp. 209–220
<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-3-209-220>, EDN: WONCTK

Научная статья
УДК 541.11

Оптическая спектроскопия нанопористых мембран на основе анодного оксида алюминия в газовом потоке аммиака

И. Н. Михайлов^{1,3}, Ю. В. Никулин¹, С. С. Волчков³, М. Ю. Васильков^{1,2},
Н. А. Малофеева³, И. Д. Кособудский^{1,3}, Н. М. Ушаков^{1,2}✉

¹Саратовский филиал Института радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН, Россия, 410019, г. Саратов, ул. Зеленая, д. 38

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

³Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А., Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77

Михайлов Илья Николаевич, ¹младший научный сотрудник лаборатории субмикронной электроники; ³аспирант кафедры физики, ilya98mih@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4231-0130>

Никулин Юрий Васильевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории магнитоэлектроники СВЧ, yvnikulin@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2957-5468>

Волчков Сергей Сергеевич, кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник кафедры физики, volchkov93@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3928-8836>

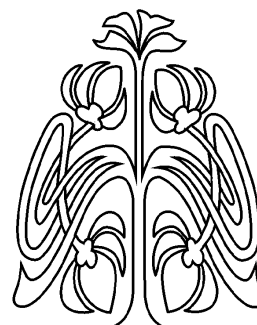
Васильков Михаил Юрьевич, кандидат технических наук, ¹старший научный сотрудник лаборатории субмикронной электроники; ²доцент кафедры физической химии Института химии, vasilk.mikhail@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1579-1194>

Малофеева Наталья Алексеевна, магистрант кафедры химии и химической технологии материалов Физико-технического института, natkammalofeeva@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0004-2094-7856>

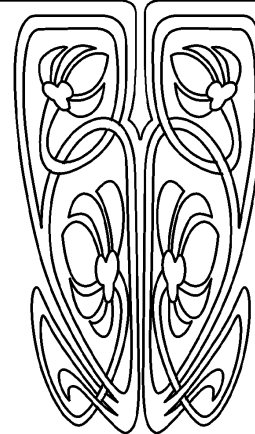
Кособудский Игорь Донатович, доктор химических наук, ¹ведущий научный сотрудник лаборатории субмикронной электроники; ³профессор кафедры химии и химической технологии материалов Физико-технического института, ikosobudskiy@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5970-3857>

Ушаков Николай Михайлович, доктор физико-математических наук, ¹главный научный сотрудник лаборатории субмикронной электроники; ²профессор кафедры физики твёрдого тела, ntmu@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1647-2726>

Аннотация. Методом электрохимического анодирования получены мембраны в виде высокоупорядоченных наноструктур пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) с настраиваемыми свойствами пор. Наноструктуры ПАОА готовили в электролите щавелевой кислоты при постоянном токе и электрохимическом потенциале 30–60 В. Готовые нанопористые мембраны были модифицированы тонкими плёнками серебра толщиной 1.8, 3.6 и 5.4 нм. Сканирующая электронная микроскопия поверхности мембран показала, что нанопористые мембраны имеют гексагонально расположенные и высокоупорядоченные массивы пор диаметром (30 ± 4) нм. Оптические интерференционные спектры ПАОА регистрировались в диапазоне длин волн 300–900 нм. Оптические свойства нанопористых мембран со свободной и модифицированной серебром поверхностью менялись в зависимости от времени взаимодействия поверхности мембраны с газовым потоком аммиака, что приводило к изменениям интерференционной картины и, в свою очередь, к изменениям эффективной оптической толщины мембран. Обнаружены особенности влияния модифицированной серебром поверхности мембраны на форму и чувствительность оптического сигнала.



**НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ**





Ключевые слова: пористый анодный оксид алюминия, мембрана, пленка серебра, интерференция света, газовый поток аммиака, эффективная оптическая толщина, аффинные взаимодействия

Благодарности: Работа выполнена в рамках проекта Минобрнауки РФ (госзадание ИРЭ имени В. А. Котельникова РАН № FFWZ-2022-0002).

Для цитирования: Михайлов И. Н., Никулин Ю. В., Волчков С. С., Васильков М. Ю., Малофеева Н. А., Кособудский И. Д., Ушаков Н. М. Оптическая спектроскопия нанопористых мембран на основе анодного оксида алюминия в газовом потоке аммиака // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 3. С. 209–220. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-3-209-220>, EDN: WONCTK

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

Article

Optical spectroscopy of nanoporous membranes based on anodic alumina in an ammonia gas flow

I. N. Mikhailov^{1,3}, Y. V. Nikulin¹, S. S. Volchkov³, M. Yu. Vasilkov^{1,2}, N. A. Malofeeva³, I. D. Kosobudsky^{1,3}, N. M. Ushakov^{1,2}✉

¹Saratov Branch of the Institute of RadioEngineering and Electronics of Russian Academy of Sciences, 38 Zelyonaya St., Saratov 410019, Russia

²Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

³Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, 77 Politechnicheskaya St., Saratov 410054, Russia

Ilya N. Mikhailov, ilya98mih@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4231-0130>

Yuri V. Nikulin, yvnikulin@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2957-5468>

Sergei S. Volchkov, volchkov93@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3928-8836>

Mikhail Yu. Vasilkov, vasilk.mikhail@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1579-1194>

Natalya A. Malofeeva, natkammalofeeva@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0004-2094-7856>

Igor D. Kosobudsky, ikosobudsky@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5970-3857>

Nickolai M. Ushakov, nmu@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1647-2726>

Abstract. Background and Objectives: Membranes in the form of highly ordered nanostructures of porous anodic aluminum oxide (PAAO) with adjustable pore properties were obtained by electrochemical anodizing. PAAO nanostructures were prepared in an oxalic acid electrolyte at a direct current electrochemical potential of 30–60 V. The ready-made nanoporous membranes were modified with thin silver films 1.8, 3.6 and 5.4 nm thick. The study of the membrane surface by scanning electron microscopy has shown that nanoporous membranes have hexagonally arranged and highly ordered arrays of pores with a diameter of (30 ± 4) nm and a packing density of about $1.8 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Optical interference spectra of PAAO were recorded in the wavelength range of 300–900 nm. The optical properties of nanoporous membranes with a free and silver-modified surface changed depending on the time of interaction of the membrane surface with the ammonia gas flow, which led to changes in the interference pattern and, in turn, to changes in the effective optical thickness (EOT) of the membranes. Features of the influence of the membrane surface modified with silver on the shape and sensitivity of the optical signal of the sensor have been revealed. The aim of this work was to experimentally study the temporal characteristics of the optical spectral response of nanoporous anodic alumina membranes with a free pore surface and modified with thin silver films in an ammonia gas flow. **Materials and Methods:** The thickness of the PAAO membrane, determined profilometrically, did not exceed 1.0 μm . The average inner diameter of Al_2O_3 nanopores is (30 ± 4) nm. The silver films were deposited by magnetron sputtering at direct current. Changes in the effective optical thickness are used to quantify changes in the optical properties of the membrane. Changes in the effective optical thickness will be mainly determined by the effective refractive index of the PAAO-Ag molecular film of the adsorbed gas structure. The effective refractive index of the membrane was determined from the measured position of the interference maxima and the given membrane thickness. **Results:** Association processes have been considered, i.e. binding of analyte molecules to the surface of the PAAO nanoporous membrane. A stream of gaseous ammonia was chosen as the analyte. According to the Langmuir isotherm model, the sensor response during real-time measurements should follow a negative exponential trend. It has been shown that the shape of the sensor's optical signal qualitatively repeats the shape of the theoretical curve of real-time optical probing in the regions of molecular binding and equilibrium. The molecular association time of the free surface of the PAAO nanoporous membrane was 7 ± 1 minutes. The deposition of thin silver films on the surface of a nanoporous PAAO membrane leads to a change in the shape of the optical signal and a decrease in its magnitude. **Conclusion:** On the basis of the synthesized nanoporous PAAO membranes with a free surface and modified with ultrathin silver films, experimental studies of the effect of ammonia flow on multibeam light interference in such membranes have been carried out. It has been found that the surface roughness and size effect of the silver film thickness have a significant effect on the transmission spectra and sensory sensitivity of the membranes. It has been shown that the largest relative change in the refractive index of the membrane in an ammonia flow is observed for the thinnest silver film 1.8 nm thick. It has been noted that there is a threshold value of the thickness of a silver film deposited on the surface of a nanoporous PAAO membrane, above which the use of such films in optical sensors with the mechanism of multipath light interference is not advisable, and the use of a different mechanism is required, for example, the mechanism of localized surface plasmon resonance.

Keywords: porous anodic alumina, membrane, silver film, light interference, ammonia gas flow, effective optical thickness, affine interactions

Acknowledgements: The work was carried out within the framework of the project of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (State Assignment of the V. A. Kotelnikov IRE of RAS No. FFWZ-2022-0002).

For citation: Mikhailov I. N., Nikulin Y. V., Volchkov S. S., Vasilkov M. Yu., Malofeeva N. A., Kosobudsky I. D., Ushakov N. M. Optical spectroscopy of nanoporous membranes based on anodic alumina in an ammonia gas flow. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2023, vol. 23, iss. 3, pp. 209–220 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-3-209-220>, EDN: WONCTK

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



Введение

Разработке сверхчувствительных сенсорных и биосенсорных устройств с использованием наноматериалов в последние годы уделяется большое внимание из-за их уникальных физических и химических свойств. В частности, нанопористые материалы, полученные методом самоупорядоченного синтеза на основе электрохимического анодирования, имеют огромный потенциал для создания таких устройств [1–3]. Этот процесс позволяет успешно синтезировать высокоупорядоченные, вертикально ориентированные нанопористые и нанотрубчатые структуры с четко определенной и контролируемой геометрией. Двумя яркими примерами являются мембраны на основе пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) и нанотрубок диоксида титана [4, 5]. В частности, ПАОА обладает уникальным набором химических, оптических, механических, транспортных и электрических свойств, которые включают химическую стойкость, термическую стабильность, механическую твердость, биосовместимость и большую площадь поверхности. Структуры нанопор таких мембран демонстрируют резкое увеличение отношения площади поверхности к объему, что усиливает сигналы, соответствующие взаимодействию между аналитом и поверхностью, включая биомолекулярную реакцию и взаимодействие оптического излучения с нанопористой мембраной.

Благодаря своим размерам, геометрии и химическому составу ПАОА-структуры проявляют характерные реакции при взаимодействии со светом. Это делает такие структуры привлекательным материалом для разработки оптически активных устройств [6, 7]. ПАОА является платформой для разработки сенсорных устройств с эксклюзивным набором оптических свойств, включая отражение, пропускание, абсорбцию, фотолюминесценцию и хемилюминесценцию [8, 9].

В конце 1980-х годов Gauglitz и Krause-Bonte сообщили об использовании интерференционной рефрактометрии для разработки высокоэффективных датчиков жидкостной хроматографии [10]. В их статье объясняются теоретические основы интерференционной рефрактометрии, а измерения дисперсии показателя преломления воды в реальном времени показали возможность измерения изменений единиц показателя преломления (RIU) ниже 0.00008 RIU.

Сильная адсорбция молекул газа на границе раздела ПАОА / воздух способна изменить оп-

тические свойства пористого слоя и вызвать фазовый сдвиг интерференционного сигнала. Для достижения этого условия можно sensibilizировать поверхность пор ПАОА тонкими металлическими пленками, которые обладают хорошим сродством к адсорбции определенных молекул газа. Для демонстрации этой концепции в работе [11] были нанесены на ПАОА две различные металлические пленки (Au и Pt) и показано обнаружение с их помощью водорода (H_2) и сероводорода (H_2S). В подтверждение этой концепции необходим выбор пары металлическая тонкая пленка – газ с высоким сродством к адсорбции молекул газа на поверхности металла.

Использование оптических сенсоров жидкостных или газовых потоков направлено на решение прямой задачи определения характеристик самих потоков (скорость потока, его температура, распределение плотности потока по сечению и т. д.) [12–14] и обратной задачи, связанной с влиянием самого потока на кинетические процессы молекулярного связывания потокового аналита с поверхностью сенсора [15, 16]. Если основная масса опубликованных работ направлена на решение прямой задачи, то работы, связанные с решением обратной задачи, относительно малочисленны и носят в основном теоретический характер.

Целью данной работы явилось экспериментальное исследование временных характеристик оптического спектрального отклика нанопористых мембран анодного оксида алюминия со свободной поверхностью пор и модифицированной тонкими пленками серебра в газовом потоке аммиака.

1. Материалы и методы

Нанопористые мембраны ПАОА были изготовлены методом двухстадийного анодирования, как описано в наших предыдущих сообщениях [4, 17]. В качестве подложек для приготовления ПАОА использовали алюминиевую фольгу высокой чистоты. На электроды, расстояние между которыми составляло 20 мм, подавалось постоянное напряжение в диапазоне (30–60) В и выдерживалось в течение 15–20 часов. Полученный после первичного анодирования тонкий слой Al_2O_3 на поверхности металла имел неупорядоченную пористую структуру («жертвенный слой») и подвергался удалению с помощью химического травления при 85–90°C в водном растворе CrO_3 (puriss) и H_3PO_4 (80%) с концентрацией компонентов 20 г/л и 35 мг/л соответственно.

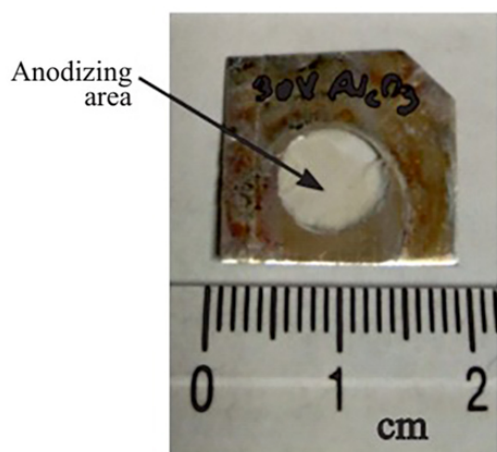


Подготовленный после химического травления металл подвергался второму анодированию в течение 1 ч в условиях, аналогичных первичному анодному окислению, в результате чего была сформирована упорядоченная пористая структура Al_2O_3 на поверхности Al. Для придания образцу ПАОА оптической прозрачности металлический подслоя при комнатной температуре растворялся в смеси, содержащей 45 мг/л HCl (38%) с добавкой 67.5 г/л CuCl_2 . Для формирования матрицы полых каналов сплошной оксидный слой растворялся в 5%-ном растворе H_3PO_4 (80%). Толщина мембраны ПАОА, измеренная методом профилометрии, не превышала 1.0 мкм. Средний внутренний диаметр нанопор Al_2O_3 составлял (30 ± 4) нм с плотностью упаковки структур $1.8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Морфологию поверхности образцов ПАОА наблюдали в автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Ultra 55 SEM (Carl Zeiss, Йена, Германия).

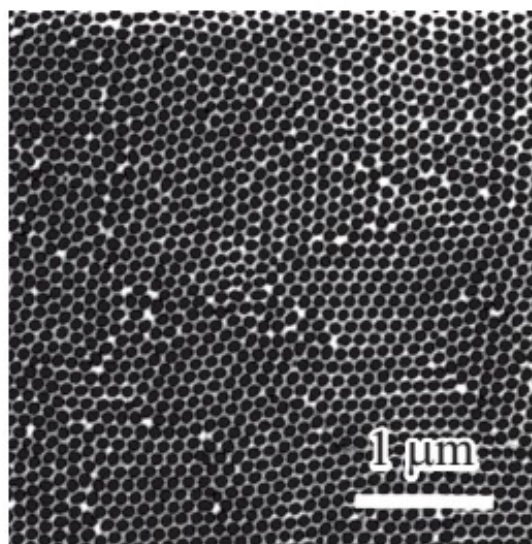
Внешний вид и СЭМ-микрофотография поверхности мембраны ПАОА приведены на рис. 1. Для нанесения серебра применялся метод магнетронного распыления на постоянном токе при следующих рабочих параметрах: $U = 364 \text{ В}$, $I = 100 \text{ мА}$, $L = 60 \text{ мм}$, $P_{\text{база}} \sim 4 \cdot 10^{-6} \text{ Торр}$, $P_{\text{Ag}} \sim 10^{-3} \text{ Торр}$, скорость осаждения Ag $\sim 20 \text{ нм/мин}$. Толщины серебряного слоя в ходе экспериментов

составляли 1.8, 3.6 и 5.4 нм. Процесс напыления длился приблизительно от 5 до 16 с при скорости осаждения около 20 нм/мин. Значение скорости осаждения 20 нм/мин с точностью около 5% определялось из времени осаждения и значений толщин «калибровочных» пленок серебра ($d = 30\text{--}70 \text{ нм}$). Измерение толщин пленок осуществлялось методом профилометрии (Dektak 150, Veeco). Толщины пленок серебра ($d = 1.8, 3.6$ и 5.4 нм) рассчитывались по времени напыления. Непосредственного физического контроля толщины тонких ($d = 1.8, 3.6$ и 5.4 нм) пленок серебра, осаждаемых на поверхность пористого оксида алюминия, не проводилось.

На рис. 2 приведены структура (рис. 2, а) и профиль сотового фрагмента мембраны ПАОА (рис. 2, б). Здесь введены обозначения: d_p – диаметр поры, d_{int} – расстояние между центрами пор, d_w – межпоровое расстояние, L_p – толщина оксидного слоя. Внутренний слой поры состоит из «чистого оксида алюминия», а внешний слой загрязнен анионами. При оптимальных режимах самоупорядочения отношение толщины слоя «чистого оксида алюминия» на стенке поры (τ_{in}) к толщине внешнего оксидного слоя стенки поры (τ_{out}) оставалось постоянным и не зависело от приложенного напряжения или типа электролита. Величина этого отношения была равна $\tau_{in}/\tau_{out} = 0.2 \pm 0.02$ [18].



а/а



б/б

Рис. 1. Внешний вид (а) и СЭМ-микрофотография (б) поверхности мембраны ПАОА, полученной анодированием в 0.3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при температуре 2–4°C и напряжении 30 В

Fig. 1. External view (а) and SEM micrograph (б) of the surface of a PAAO membrane obtained by anodizing in 0.3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ at a temperature of 2–4°C and a voltage of 30 V

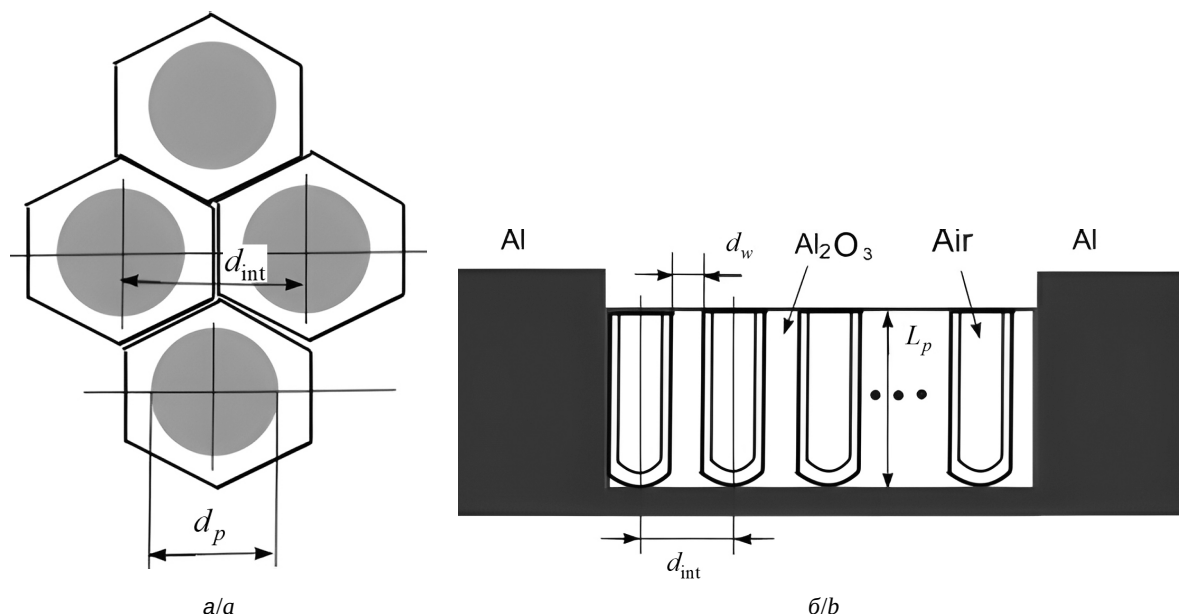


Рис. 2. Структура мембраны ПАОА. Вид сверху фрагмента поверхности мембраны (а) и профиль мембраны (б)
 Fig.2. Structure of the PAAO membrane. Top view of a fragment of the membrane surface (a) and the membrane profile (b)

Газочувствительные свойства ПАОА-Ag были изучены на измерительной установке, состоящей из камеры с образцом, газосмесительной и оптической части. Схема оптической части измерительной установки показана на рис. 3. Камера для образца была изготовлена из инертного материала (фторопласт) и представляла собой герметичную емкость объемом ~ 500 мл, в стенках которой перпендикулярно друг другу располагались попарно 4 отверстия для подачи и отвода газа и прохождения излучения. В камере находился держатель для образцов (кюветодержатель CUV-UV, Ocean Optics), в который ортогонально излучению помещался плоский образец ПАОА, и вдоль поверхности образца задавался газовый поток. Для обеспечения газового потока использовался электрический газовый компрессор Omron NE-C28, который постоянным потоком лабораторного воздуха через тройной кран подключался к скоростному барботеру Рихтера, заполненному насыщенным водным раствором аммиака. Регулирование скорости подачи газовой смеси (воздух с насыщенными парами аммиака) проводилось с помощью тройного крана, один выход которого был соединен с барботером Рихтера, а другой – выходил в атмосферу. Подбирая определенную степень открывания выхода в атмосферу, добивались барботирования воздуха через склянку Рихтера с частотой ~ 100 мин $^{-1}$, что соответствовало скорости поступления газовой смеси в измерительную камеру

с образцом ~ 180 – 200 мл/мин. Концентрация паров аммиака в подаваемой газовой смеси составляла ~ 440 кррт, давление паров аммиака при 20°C составляло 101.3 кПа (25%-ный водный раствор NH_3).

Оптические интерференционные измерения оптически прозрачной мембраны ПАОА-Ag были выполнены на спектрометре Ocean Optics QE65000B с галоген-дейтериевой лампой DH-2000-BAL (Ocean Optics) с использованием управляющей программы Spectrasuite при времени интегрирования 100 мс. Скорость спектральной развертки равнялась 7.5 нм/с.

Метод интерференционной спектроскопии основан на взаимодействии света с оптическими структурами, при котором отраженный или проходящий свет усиливается на определенных длинах волн, создавая характерные интерференционные спектры за счет двухлучевой интерференции проходящего света в тонких пленках.

В мембранах ПАОА-Ag двухлучевую интерференцию проходящего света можно описать уравнением:

$$L_{\text{eff}} = 2n_{\text{eff}}L_p \cos \theta = m\lambda, \quad (1)$$

где L_{eff} – эффективная оптическая толщина мембраны ПАОА-Ag, n_{eff} – эффективный показатель преломления, L_p – физическая толщина мембраны, θ – угол преломления света, m – порядок интерференционных полос, λ – длина волны света. Для нормального падения света в нашем

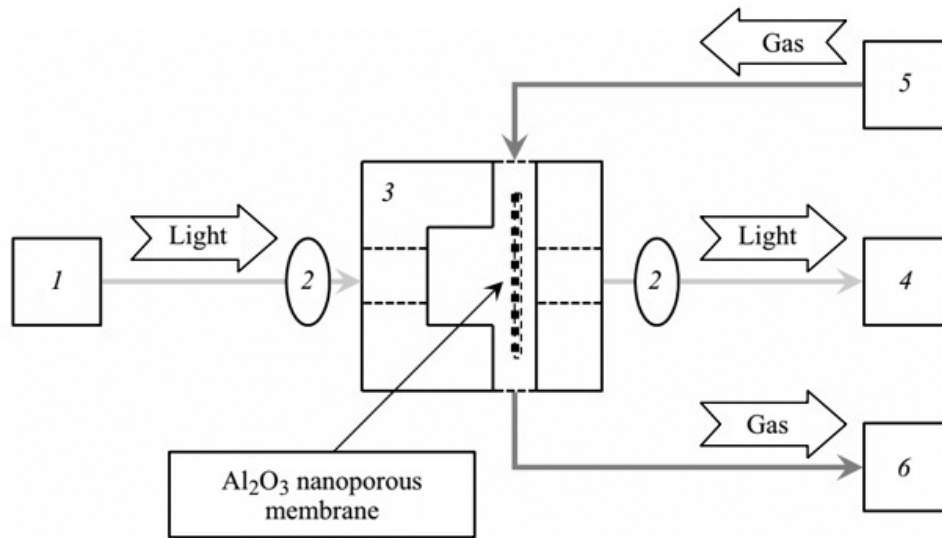


Рис. 3. Схема измерительного стенда для изучения оптических характеристик ПАОА-Аг при воздействии газовой смеси с насыщенными парами аммиака: 1 – источник излучения, 2 – коллиматор, 3 – рабочая камера с образцом ПАОА-Аг, 4 – спектрометр, 5 – газосмесительная часть, 6 – выход в атмосферу. Свет падает нормально на образец в камере
 Fig. 3. Scheme of the measuring stand for studying the optical characteristics of PAAO-Ag when exposed to a gas mixture with saturated ammonia vapor: 1 – radiation source (lamp), 2 – collimator, 3 – working chamber with a PAAO-Ag sample, 4 – spectrometer, 5 – gas mixing part, 6 – outlet to the atmosphere (in air). Light falls normally on the sample in the chamber

случае $\cos(\theta) = 1$. Выражение (1) можно использовать для количественной оценки изменений в оптических свойствах мембраны, используя изменения эффективной оптической толщины (ΔL_{eff}) в качестве параметра измерения. Величина ΔL_{eff} зависит от изменения толщины мембраны за счет адсорбции молекулярной пленки на ее поверхности и зависимости эффективного показателя преломления мембраны от длины волны падающего света за счет его дисперсии:

$$\Delta L_{eff}(t, \lambda) = 2 \cos \theta (\Delta d(t) n_{eff}(\lambda) + d(t) \Delta n_{eff}(\lambda)). \quad (2)$$

Если предположить, что $\Delta d(t) n_{eff}(\lambda) \ll d(t) \Delta n_{eff}(\lambda)$, то изменения эффективной оптической толщины ΔL_{eff} будут в основном определяться изменением эффективного показателя преломления структуры ПАОА-Аг-молекулярная пленка адсорбированного газа.

Для соседних интерференционных максимумов соотношение (1) можно записать как

$$2 n_{eff} L_p \cos \theta = m \lambda_m, \quad (3.1)$$

$$2 n_{eff} L_p \cos \theta = (m + 1) \lambda_{m+1}, \quad (3.2)$$

где λ_m и λ_{m+1} – длины волн интерференционных максимумов.

Если известны положения интерференционных максимумов и толщина мембраны, то из

соотношений (3) нетрудно определить эффективный показатель преломления мембраны n_{eff} :

$$2 n_{eff} L_p \cos \theta \left(\frac{1}{\lambda_{m+1}} - \frac{1}{\lambda_m} \right) = 1. \quad (4)$$

В отличие от нормального падения света на поверхность мембраны, когда угол преломления не известен, эффективный показатель преломления удобно выражать через угол падения света на мембрану θ_0 :

$$n_{eff} = \sqrt{\sin^2 \theta_0 + \left[2 L_p \left(\frac{\lambda_m - \lambda_{m+1}}{\lambda_{m+1} \lambda_m} \right) \right]^2}.$$

Помимо экспериментального метода эффективный показатель преломления мембраны можно определить из уравнения Бруггемана [19, 20], если известны показатели преломления объемного оксида алюминия (n_b) и материала, заполняющего поры (n_m):

$$(1 - P) \frac{n_b^2 - n_{eff}^2}{n_b^2 + 2 n_{eff}^2} + P \frac{n_m^2 - n_{eff}^2}{n_m^2 + 2 n_{eff}^2} = 0, \quad (5)$$

где P – пористость мембраны.

Линейная аппроксимация зависимости эффективного показателя мембраны в уравнении (5) от ее пористости показывает, что на воздухе при нулевой пористости мембраны объемный



показатель преломления оксида алюминия $n_b = 1.67 \pm 0.03$.

Оптические сенсоры на основе интерференционной спектроскопии могут контролировать захват аналита с использованием трех основных подходов: непосредственное отслеживание спектрального положения одной из полос, построение графика зависимости интерференционных максимумов от положения, обратного длине волны, и выполнение быстрого преобразования Фурье (БПФ) интерференционного спектра [21–23]. БПФ состоит в выполнении преобразования Фурье интерференционного спектра для преобразования нескольких колебаний в один пик. Полученный пик легко проследить, и его положение соответствует эффективной оптической толщине пористой пленки.

2. Результаты и их обсуждение

Обнаружение аналитов в реальном времени с помощью аффинных химических взаимодействий регулируется в основном двумя процессами: процессом ассоциации и процессом диссоциации. Во время процесса ассоциации интересующий аналит связывается с рецептором, присутствующим на сенсорной поверхности. Это связывание происходит посредством нековалентных межмолекулярных взаимодействий, таких как водородные связи, электростатические взаимодействия и силы Ван-дер-Ваальса. В процессе диссоциации аналит полностью удаляется с сенсорной поверхности. Скорость, с которой аналит будет отделяться от рецептора, зависит от сродства между двумя аналитами и рецептором [24–27].

На рис. 4 показано идеальное измерение аффинной химической реакции в реальном времени в виде оптического зондирования в реальном времени. Мониторинг в реальном времени состоит из четырех отдельных областей: базовой линии (рис. 4, область I), кривой ассоциации (рис. 4, область II), области стабильного равновесия (рис. 4, область III) и кривой диссоциации (рис. 4, область IV).

Рассмотрим процессы ассоциации, т. е. связывания молекул аналита с поверхностью нанопористой мембраны ПАОА. В качестве аналита в наших экспериментах выбран поток газообразного аммиака. Согласно модели изотермы Ленгмюра отклик сенсора во время измерений в реальном времени должен следовать отрицательному экспоненциальному тренду, как показана

но в уравнении (6) [24]:

$$R = \frac{R_{\max}[A]}{K_D + [A]} (1 - e^{-k_{on}t}), \quad (6)$$

где R – отклик сенсора в момент времени t , R_{\max} – отклик сенсора в условиях насыщения, K_D – константа диссоциации, $[A]$ – концентрация аналита, k_{on} – скорость включения сенсора.

В реакции аффинности равновесие может быть достигнуто либо путем заполнения всех доступных участков связывания, либо путем уравнивания количества связывания аналита и количества несвязывания аналита в зависимости от концентрации. Скорость включения сенсора k_{on} можно представить, как $k_{on} = k_{ass}[A] - k_{diss}$, где k_{ass} и k_{diss} – скорости ассоциации (скорости связывания) и диссоциации (скорости развязки) химической реакции соответственно.

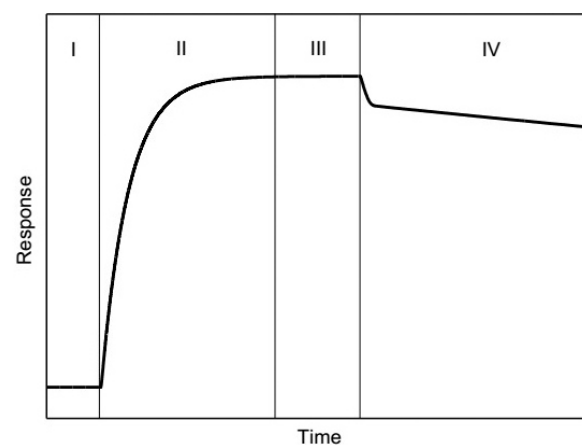


Рис. 4. Теоретическая кривая оптического зондирования в реальном времени: область I представляет собой базовую линию, область II – событие связывания, область III – область равновесия, область IV – диссоциацию аналита
Fig. 4. Theoretical real-time optoprobe curve: I represents the baseline, II represents the binding event, III represents the region of equilibrium, and IV represents the dissociation of the analyte

Несмотря на то, что теория молекулярного связывания объясняет кинетику сенсорики, эти уравнения не соответствуют реальным экспериментальным данным во время ассоциативных экспериментов. На самом деле наилучшее соответствие достигается путем наложения двух отрицательных экспонент вместо одной, предсказанной теоретической моделью. Эта вторая экспонента связана со способностью переносить аналит на чувствительную поверхность (т. е. со скоростью потока раствора аналита):

$$R = \frac{R_{\max}[A]}{K_D + [A]} (1 - e^{-k_{on1}t}) + C_1 (1 - e^{-k_{on2}t}), \quad (7)$$



где C_1 – константа, зависящая от массопереноса аналита, а k_{on1} и k_{on2} – скорость сенсора, первая из которых коррелирует со сродством молекул, а вторая – с массопереносом.

На рис. 5 показаны спектры оптического пропускания нанопористых мембран ПАОА со свободной и модифицированной серебром поверхностью в начальном состоянии без напуска газа в камеру. Здесь введены обозначения: кривая 1 – мембрана без пленки Ag; кривая 2 – с пленкой Ag толщиной 1.8 нм; кривая 3 – с пленкой Ag толщиной 3.6 нм; кривая 4 – с пленкой Ag толщиной 5.4 нм.

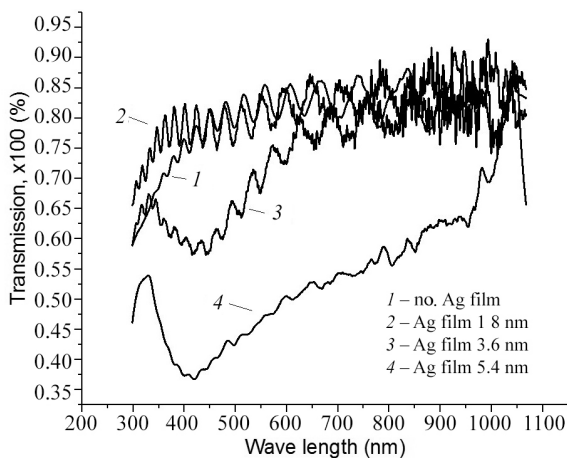


Рис. 5. Спектры оптического пропускания нанопористых мембран ПАОА без напуска газа в камеру: кривая 1 – мембрана без пленки Ag; кривая 2 – с пленкой Ag толщиной 1.8 нм; кривая 3 – с пленкой Ag толщиной 3.6 нм; кривая 4 – с пленкой Ag толщиной 5.4 нм

Fig. 5. Optical transmission spectra of PAAO nanoporous membranes without gas puffing into the chamber: curve 1 – membrane without Ag film; curve 2 – with an Ag film 1.8 nm thick; curve 3 – with an Ag film 3.6 nm thick; curve 4 – with an Ag film 5.4 nm thick

Отметим оптические особенности начального состояния мембран без напуска аммиака в измерительную камеру. Напыление тонких пленок серебра на поверхность нанопористой мембраны ПАОА приводит к изменению формы оптического сигнала. В спектре оптического пропускания появляется провал в области 430 нм, связанный с появлением поверхностного плазмонного резонанса в серебряных пленках [28]. Наиболее ярко этот резонанс проявляется в пленке с толщиной 5.4 нм. По сравнению со свободной поверхностью мембраны наличие тонкой пленки серебра толщиной 1.8 нм способствует увеличению оптической прозрачности мембраны в области длин волн 300–450 нм [29]. В области длин волн больше 600 нм оптические сигналы на мембранах

с пленками серебра 1.8 и 3.6 нм сопоставимы с сигналом свободной поверхности мембраны.

В нашей работе нанопористые мембраны ПАОА модифицированы ультратонкими пленками серебра толщиной менее 10 нм, которые обладают рядом особенностей. В работах [30, 31] показано, что для таких толщин характерна кластерно-островковая структура пленок с очень большим удельным сопротивлением по длине пленки. Для таких малых толщин характерны малое количество свободных электронов с малой величиной свободного пробега, ограниченной поверхностями пленки, кластерами и островками на пленке, что и приводит к малым значениям продольной проводимости пленки. С увеличением толщины пленки удельная проводимость пленки начинает резко возрастать. Для пленок серебра рост удельной проводимости наблюдается в диапазоне толщин 3–40 нм, а затем достигает своего насыщения. Для пленок серебра удельная проводимость в состоянии насыщения составляет около $2 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$. Поведение кривых 3 и 4 на рис. 5 подтверждает вышесказанное. Концентрация свободных электронов в пленке с толщиной 5.4 нм выше (кривая 4), чем для 3.6 нм (кривая 3), что приводит к смещению резонансной частоты локализованного поверхностного плазмонного резонанса на $20 \pm 1 \text{ нм}$ в область коротких длин волн.

В работе [32] исследовалась шероховатость тонких металлических пленок. Были получены нелинейные зависимости шероховатости поверхности, средних размеров зерна серебряных пленок от их толщины. Было отмечено, что по мере роста толщины пленок субмикронного диапазона сила и энергия их адгезии к подложке становится больше энергии взаимодействия осажденных атомов между собой, что приводит к изменению шероховатости поверхности пленок. С ростом толщины пленки шероховатость ее уменьшается. В ультратонких пленках толщиной менее 40 нм преобладает зернограничный механизм проводимости, обусловленный размерным эффектом. Такая особенность ультратонких пленок серебра отразилась и на аффинных взаимодействиях газового аналита с поверхностью нанопористой мембраны.

На рис. 6 приведены временные зависимости относительного изменения показателя преломления мембраны в газовом потоке аммиака от толщины серебряной пленки.

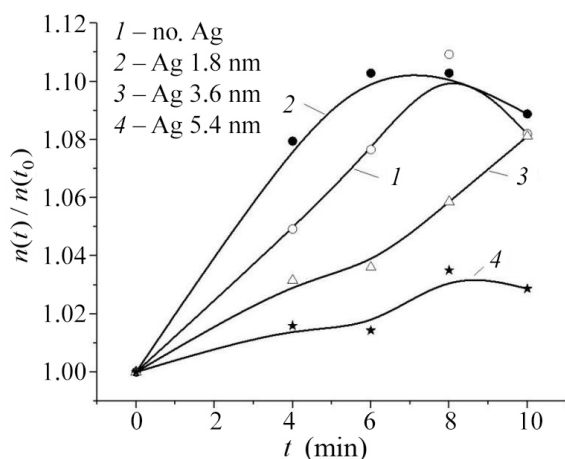


Рис. 6. Временные зависимости относительного изменения показателя преломления мембраны в газовом потоке аммиака от толщины серебряной пленки: кривая 1 – свободная поверхность мембраны; кривая 2 – пленка серебра толщиной 1.8 нм; кривая 3 – пленка серебра толщиной 3.6 нм; кривая 4 – пленка серебра толщиной 5.4 нм

Fig. 6. Time dependences of the relative change in the refractive index of the membrane in the ammonia gas flow on the thickness of the silver film: curve 1 – free surface of the membrane; curve 2 – silver film 1.8 nm; curve 3 – silver film 3.6 nm; curve 4 – silver film 5.4 nm

Наибольшее относительное изменение показателя преломления $n(t)/n(t_0)$ мембраны в потоке аммиака, где $n(t_0)$ – значение показателя преломления мембраны до напуска газа в камеру, отмечается для самой тонкой пленки серебра толщиной 1.8 нм (кривая 2). Состояние максимального относительного изменения показателя преломления наступает спустя 6–8 мин пребывания в газовом потоке. Стационарное состояние процессов молекулярного связывания аналита на поверхности мембраны и, соответственно, оптического сигнала может продолжаться достаточно долго до принятия специальных мер по очистке поверхности к следующему рабочему циклу (рис. 4, область IV). Мембрана со свободной поверхностью (кривая 1) показала меньшую сенсорную чувствительность на пары аммиака. На наш взгляд, это связано с тем, что шероховатость поверхности тонкой пленки выше, чем для свободной поверхности мембраны. Чем выше шероховатость поверхности мембраны, тем выше вероятность закрепления молекул газа на ее поверхности. Для пленок толщиной выше 3 нм металлизация поверхности приводит к уменьшению ее шероховатости. И чем больше толщина металлической пленки, тем сильнее «заглаживание» неровностей на поверхности мембраны.

Таким образом, существует пороговое значение толщины серебряной пленки, нанесенной

на поверхность нанопористой мембраны ПАОА, выше которого применение таких пленок в оптических сенсорах с механизмом многолучевой интерференции света не целесообразно.

Заключение

На основе синтезированных нанопористых мембран ПАОА со свободной и модифицированной поверхностью ультратонкими пленками серебра проведены экспериментальные исследования влияния потока аммиака на многолучевую интерференцию света в таких мембранах. Выявлено, что существенное влияние на спектры пропускания и сенсорную чувствительность мембран оказывает шероховатость поверхности и размерный эффект толщины серебряной пленки. Показано, что наибольшее относительное изменение показателя преломления мембраны в потоке аммиака наблюдается для самой тонкой пленки серебра толщиной 1.8 нм. Отмечается, что существует пороговое значение толщины серебряной пленки, нанесенной на поверхность нанопористой мембраны ПАОА, выше которого применение таких пленок в оптических сенсорах с механизмом многолучевой интерференции света, не целесообразно, а требуется использование иного механизма, например, механизма локализованного поверхностного плазмонного резонанса.

Список литературы

1. Ferré-Borrull J., Pallarès J., Macías G., Marsal L. F. Nanostructural Engineering of Nanoporous Anodic Alumina for Biosensing Applications // *Materials*. 2014. Vol. 7. P. 5225–5253. <https://doi.org/10.3390/ma7075225>
2. Shi L., Endres T., Jeffries J. B., Dreier T., Schulz C. A Compact Fiber-Coupled NIR/MIR Laser Absorption Instrument for the Simultaneous Measurement of Gas-Phase Temperature and CO, CO₂, and H₂O Concentration // *Sensors*. 2022. Vol. 22, iss. 1. P. 1286–1308. <https://doi.org/10.3390/s22031286>
3. Tang Y., Guo J., Chen Y., Huang J. Optical Interferometric Force Sensor Based on a Buckled Beam // *IEEE Sensors Journal*. 2022. Vol. 22, № 2. P. 1301–1308.
4. Васильков М. Ю., Михайлов И. Н., Исаев А. Е., Сафошкин Д. З., Кособудский И. Д., Ушаков Н. М. Синтез и изучение композиционного материала на основе пористого анодного оксида алюминия, модифицированного нанонитями серебра // *РЭНСИТ*. 2021. Т. 13, № 1. С. 39–44. <https://doi.org/10.17725/rensit.2021.13.039>
5. Fedorov F. S., Goldt A. E., Zamansky K., Vasilkov M. Yu., Gaev A., Lantsberg A. V., Zaytsev V., Aslyamov T., Nasibulin A. G. Bi-hierarchical porous Pt microspheres grown on Ti wire with TiO₂ nanotubes layer for



- selective alcohol sensing // *Oxford Open Energy*. 2022. Vol. 1. Article number oiac004. <https://doi.org/10.1093/oenergy/oiac004>
6. *Srimathi I. R., Pung A. J., Li Y., Rumpf R. C., Johnson E. G.* Fabrication of metal-oxide nano-hairs for effective index optical elements // *Optics Express*. 2013. Vol. 21, № 16. P. 18733–18741. <https://doi.org/10.1364/OE.21.018733>
 7. *Memon S. F., Wang R., Strunz B., Chowdhry B. S., Pembroke J. T., Lewis E.* A Review of Optical Fibre Ethanol Sensors: Current State and Future Prospects // *Sensors*. 2022. Vol. 22, № 3. Article number 950. <https://doi.org/10.3390/s22030950>
 8. *Santos A., Kumeria T., Losic D.* Nanoporous anodic aluminum oxide for chemical sensing and biosensors // *TrAC – Trends in Analytical Chemistry*. 2013. Vol. 44. P. 25–38. <https://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2012.11.007>
 9. *Duan W., Yan F., Wang Y., Zhang H., Ma L., Wen D., Wang W., Sheng G., Wang Q.* A Laser-Based Multipass Absorption Sensor for Sub-ppm Detection of Methane, Acetylene and Ammonia // *Sensors*. 2022. Vol. 22. P. 556–570. <https://doi.org/10.3390/s22020556>
 10. *Gauglitz G., Krause-Bonte J.* Spectral Interference Refractometry by Diode Array Spectrometry // *Anal. Chem.* 1988. Vol. 60. P. 2609–2612.
 11. *Kumeria T., Losic D.* Reflective interferometric gas sensing using nanoporous anodic aluminium oxide (AAO) // *Phys. Stat. Sol. Rapid Res. Lett.* 2011. Vol. 5, iss. 10–11. P. 406–408. <https://doi.org/10.1002/pssr.201105425>
 12. *Bellancini M., Cercenelli L., Severi S., Comai G., Marcell E.* Development of a CO₂ Sensor for Extracorporeal Life Support Applications // *Sensors*. 2020. Vol. 20. P. 3613–3631. <https://doi.org/10.3390/s20133613>
 13. *D'Amato F., Viciani S., Montori A., Barucci M., Morreale C., Bertagna S., Migliavacca G.* Spectroscopic Techniques versus Pitot Tube for the Measurement of Flow Velocity in Narrow Ducts // *Sensors*. 2020. Vol. 20. P. 7349–7368. <https://doi.org/10.3390/s20247349>
 14. *Tao J., Zhang Q., Xiao Y., Li X., Yao P., Pang W., Zhang H., Duan X., Zhang D., Liu J.* A Microfluidic-Based Fabry-Pérot Gas Sensor // *Micromachines*. 2016. Vol. 7. P. 36–46. <https://doi.org/10.3390/mi7030036>
 15. *Chang T.-C., Sun A. Y., Huang Yu.-C., Wang Ch.-H., Wang Sh.-Ch., Chau L.-K.* Integration of Power-Free and Self-Contained Microfluidic Chip with Fiber Optic Particle Plasmon Resonance Aptasensor for Rapid Detection of SARS-CoV-2 // *Nucleocapsid Protein. Biosensors*. 2022. Vol. 12, № 10. Article number 785. <https://doi.org/10.3390/bios12100785>
 16. *Evans R. M., Edwards D. A.* Receptor heterogeneity in optical biosensors // *J. Math. Biol.* 2018. Vol. 76. P. 795–816. <https://doi.org/10.1007/s00285-017-1158-x>
 17. *Васильков М. Ю., Михайлов И. Н., Никулин Ю. В., Волчков С. С., Зимняков Д. А., Ушаков Н. М.* Спектральные оптические свойства нанокерамических пористых мембран на основе анодного оксида алюминия и покрытия из серебра в парах аммиака // *Оптика и спектроскопия*. 2022. Т. 130, вып. 2. С. 305–310. <https://doi.org/10.21883/OS.2022.02.52000.2244-21>
 18. *Nielsch K., Choi J., Schwim K., Wehrspohn R. B., Gösele U.* Self-ordering regimes of porous alumina: The 10% Porosity Rule // *Nano Lett.* 2002. Vol. 2. P. 677–680.
 19. *Santos A., Balderrama V. S., Alba M., Formentín P., Ferré-Borrull J., Pallarès J., Marsal L. F.* Nanoporous Anodic Alumina Barcodes: Toward Smart Optical Biosensors // *Adv. Mater.* 2012. Vol. 24. P. 1050–1054.
 20. *Moiseev S. G.* Optical properties of a Maxwell–Garnett composite medium with nonspherical silver inclusions // *Russian Physics Journal*. 2009. Vol. 52, № 11. P. 1121–1127. <https://doi.org/1064-8887/09/5211-1121>
 21. *Sundararajan Ann., Pericas Pep C., Wiegierink R. J., Lötters J. C.* Silicon rich silicon nitride microchannels to determine fluid composition by near infrared absorbance // *Proc. of IEEE 35th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems Conference (MEMS)*. Tokyo, 2022. P. 676–679. <https://doi.org/10.1109/MEMS51670.2022.9699647>
 22. *Beganovic A., Krzysztof B., Henn R., Huck C. W.* Handling of uncertainty due to interference fringe in FT-NIR transmittance spectroscopy – Performance comparison of interference elimination techniques using glucose-water system // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2018. Vol. 197. P. 208–215. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.01.069>
 23. *Mun K.-S., Alvarez S. D., Choi W.-Y., Sailor M. J.* A Stable Optical Interferometric Biosensor Base don TiO₂ Nanotube Arrays // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4. P. 2070–2076.
 24. *Edwards P., Leatherbarrow R. J.* Determination of Association Rate Constants by an Optical Biosensor Using Initial Rate Analysis // *Anal. Biochem.* 1997. Vol. 246. P. 1–6.
 25. *Chang T.-C., Wu C.-C., Wang S.-C., Chau L.-K., Hsieh W.-H.* Using A Fiber Optic Particle Plasmon Resonance Biosensor To Determine Kinetic Constants of Antigen – Antibody Binding Reaction // *Anal. Chem.* 2013. Vol. 85, № 1. P. 245–250. <https://doi.org/10.1021/ac302590n>
 26. *Evans R. M., Edwards D. A.* Receptor heterogeneity in optical biosensors // *Bulletin of Mathematical Biology*. 2018. Vol. 76. P. 795–816. <https://doi.org/10.1007/s00285-017-1158-x>
 27. *Evans R. M., Edwards D. A.* Transport Effects on Multiple-Component Reactions in Optical Biosensors // *Bull. Math. Biol.* 2017. Vol. 79. P. 2215–2241. <https://doi.org/10.1007/s11538-017-0327-9>
 28. *Shalabney A., Abdulhalim I.* Sensitivity-enhancement methods for surface plasmon sensors // *Laser Photonics Rev.* 2011. Vol. 5, № 4. P. 571–606. <https://doi.org/10.1002/lpor.201000009>
 29. *Moiseev S. G.* Composite medium with silver nanoparticles as an anti-reflection optical coating // *App. Phys. A*. 2011. Vol. 103. P. 619–622. <https://doi.org/10.1007/s00339-010-6193-z>



30. Maréchal N., Quesnel E., Pauleau Y. Silver thin films deposited by magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. 1994. Vol. 241, iss. 1–2. P. 34–38.
 31. Полонянкин Д. А., Блесман А. И., Постников Д. В. Влияние микроструктуры и шероховатости поверхности на электропроводность тонких пленок из меди и серебра, полученных методом магнетронного распыления // *Динамика систем, механизмов и машин*. 2017. Т. 5, № 2. С. 204–208. <https://doi.org/10.25206/2310-9793-2017-5-2-204-208>
 32. Ke Y., Zahid F., Timoshevskii V., Xia K., Gall D., Guo H. Resistivity of thin Cu films with surface roughness // *Physical Review B*. 2009. Vol. 79. Article number 155406.
- ### References
1. Josep Ferré-Borrull, Josep Pallarès, Gerard Macías, Lluís F. Marsal Nanostructural Engineering of Nanoporous Anodic Alumina for Biosensing Applications. *Materials*, 2014, vol. 7, pp. 5225–5253. <https://doi.org/10.3390/ma7075225>
 2. Lin Shi, Torsten Endres, Jay B. Jeffries, Thomas Dreier, Christof Schulz. A Compact Fiber-Coupled NIR / MIR Laser Absorption Instrument for the Simultaneous Measurement of Gas-Phase Temperature and CO, CO₂, and H₂O Concentration. *Sensors*, 2022, vol. 22, iss. 3, pp. 1286–1308. <https://doi.org/10.3390/s22031286>
 3. Yan Tang, Jing Guo, Yizheng Chen, Jie Huang. Optical Interferometric Force Sensor Based on a Buckled Beam. *IEEE Sensors Journal*, 2022, vol. 22, no. 2, pp. 1301–1308.
 4. Vasilkov M. Y., Mikhailov I. N., Isaev A. E., Safoshkin D. Z., Kosobudskii I. D., Ushakov N. M. Composite material based on porous anodic aluminum oxide modified with silver nanowires. *RENSIT*, 2021, vol. 13, no. 1, pp. 39–44 (in Russian). <https://doi.org/10.17725/rensit.2021.13.039>
 5. Fedorov F. S., Goldt A. E., Zamansky K., Vasilkov M. Yu., Gaev A., Lantsberg A. V., Zaytsev V., Aslyamov T., Nasibulin A. G. Bi-hierarchical porous Pt microspheres grown on Ti wire with TiO₂ nanotubes layer for selective alcohol sensing. *Oxford Open Energy*, 2022, vol. 1, article no. oiac004. <https://doi.org/10.1093/ooenergy/oiac004>
 6. Indumathi Raghu Srimathi, Aaron J. Pung, Yuan Li, Raymond C. Rumpf, Eric G. Johnson. Fabrication of metal-oxide nano-hairs for effective index optical elements. *Optics Express*, 2013, vol. 21, no. 16, pp. 18733–18741. <https://doi.org/10.1364/OE.21.018733>
 7. Sanobar Farheen Memon, Ruoning Wang, Bob Strunz, Bhawani Shankar Chowdhry, J. Tony Pembroke, Elfed Lewis. A Review of Optical Fibre Ethanol Sensors: Current State and Future Prospects. *Sensors*, 2022, vol. 22, no. 3, article no. 950. <https://doi.org/10.3390/s22030950>
 8. Santos A. Tushar Kumeria T., Dusan Losic. Nanoporous anodic aluminum oxide for chemical sensing and biosensors. *TrAC – Trends in Analytical Chemistry*, 2013, vol. 44, pp. 25–38. <https://dx.doi.org/10.1016/j.trac.~2012.11.007>
 9. Wei Duan, Fuwu Yan, Yu Wang, Hui Zhang, Liuha Ma, Daxin Wen, Wei Wang, Gang Sheng, Qiang Wang. A Laser-Based Multipass Absorption Sensor for Sub-ppm Detection of Methane, Acetylene and Ammonia. *Sensors*, 2022, vol. 22, pp. 556–570. <https://doi.org/10.3390/s22020556>
 10. Gauglitz G., Krause-Bonte J. Spectral Interference Refractometry by Diode Array Spectrometry. *Anal. Chem.*, 1988, vol. 60, pp. 2609–2612.
 11. Kumeria T., Losic D. Reflective interferometric gas sensing using nanoporous anodic aluminium oxide (AAO). *Phys. Stat. Sol. Rapid Res. Lett.*, 2011, vol. 5, iss. 10–11, pp. 406–408. <https://doi.org/10.1002/pssr.201105425>
 12. Michele Bellancini, Laura Cercenelli, Stefano Severi, Guido Comai, Emanuela Marcell. Development of a CO₂ Sensor for Extracorporeal Life Support Applications. *Sensors*, 2020, vol. 20, pp. 3613–3631. <https://doi.org/10.3390/s20133613>
 13. Francesco D’Amato, Silvia Viciani, Alessio Montori, Marco Barucci, Carmen Morreale, Silvia Bertagna, Gabriele Migliavacca. Spectroscopic Techniques versus Pitot Tube for the Measurement of Flow Velocity in Narrow Ducts. *Sensors*, 2020, vol. 20, pp. 7349–7368. <https://doi.org/10.3390/s20247349>
 14. Jin Tao, Qiankun Zhang, Yunfeng Xiao, Xiaoying Li, Pei Yao, Wei Pang, Hao Zhang, Xuexin Duan, Daihua Zhang, Jing Liu. A Microfluidic-Based Fabry-Pérot Gas Senso. *Micromachines*, 2016, vol. 7, pp. 36–46. <https://doi.org/10.3390/mi7030036>
 15. Ting-Chou Chang, Aileen Y. Sun, Yu-Chung Huang, Chih-Hui Wang, Shau-Chun Wang, Lai-Kwan Chau. Integration of Power-Free and Self-Contained Microfluidic Chip with Fiber Optic Particle Plasmon Resonance Aptasensor for Rapid Detection of SARS-CoV-2. *Nucleocapsid Protein. Biosensors*, 2022, vol. 12, no. 10, article no. 785. <https://doi.org/10.3390/bios12100785>
 16. Ryan M. Evans, David A. Edwards. Receptor heterogeneity in optical biosensors. *J. Math. Biol.*, 2018, vol. 76, pp. 795–816. <https://doi.org/10.1007/s00285-017-1158-x>
 17. Vasilkov M. Y., Mikhailov I. N., Nikulin Y. V., Volchkov S. S., Zimnyakov D. A., Ushakov N. M. Spectral optical properties of ceramic nanoporous membranes based on anodic aluminium oxide coated silver in ammonia vapors. *Optics and Spectroscopy*, 2022, vol. 130, iss. 2, pp. 276–281 (in Russian). <https://doi.org/10.21883/EOS.2022.02.53223.2244-21>
 18. Nielsch K., Choi J., Schwim K., Wehrspohn R. B., Gösele U. Self-ordering regimes of porous alumina: The 10% Porosity Rule. *Nano Lett.*, 2002, vol. 2, pp. 677–680.
 19. Santos A., Balderrama V. S., Alba M., Formentín P., Ferré-Borrull J., Pallarès J., Marsal L. F. Nanoporous Anodic Alumina Barcodes: Toward Smart Optical Biosensors. *Adv. Mater.*, 2012, vol. 24, pp. 1050–1054.
 20. Moiseev S. G. Optical properties of a Maxwell–Garnett composite medium with nonspherical silver inclusions. *Russian Physics Journal*, 2009, vol. 52, no. 11, pp. 1121–1127. <https://doi.org/1064-8887/09/5211-1121>



21. Anneirudh Sundararajan, Pep Canyelles Pericas, Remco J. Wiegerink, Joost C. Lötters. Silicon rich silicon nitride microchannels to determine fluid composition by near infrared absorbance. *Proc. of IEEE 35th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems Conference (MEMS)*. Tokyo, 2022, pp. 676–679. <https://doi.org/10.1109/MEMS51670.2022.9699647>
22. Anel Beganovic, Krzysztof B., Raphael Henn, Christian W. Huck Handling of uncertainty due to interference fringe in FT-NIR transmittance spectroscopy – Performance comparison of interference elimination techniques using glucose-water system. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, vol. 197, pp. 208–215. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.01.069>
23. Mun K.-S., Alvarez S. D., Choi W.-Y., Sailor M. J. A Stable, Label-free Optical Interferometric Biosensor Base don TiO₂ Nanotube Arrays. *ACS Nano*, 2010, vol. 4, pp. 2070–2076.
24. Edwards P. R., Leatherbarrow R. J. Determination of Association Rate Constants by an Optical Biosensor Using Initial Rate Analysis. *Anal. Biochem.*, 1997, vol. 246, pp. 1–6.
25. Ting-Chou Chang, Chao-Ching Wu, Shau-Chun Wang, Lai-Kwan Cha, Wen-Hsin Hsieh. Using A Fiber Optic Particle Plasmon Resonance Biosensor To Determine Kinetic Constants of Antigen – Antibody Binding Reaction. *Anal. Chem.*, 2013, vol. 85, no. 1, pp. 245–250. <https://doi.org/10.1021/ac302590n>
26. Ryan M. Evans, David A. Edwards. Receptor heterogeneity in optical biosensors. *J. Math. Biol.*, 2018, vol. 76, pp. 795–816. <https://doi.org/10.1007/s00285-017-1158-x>
27. Ryan M. Evans, David A. Edwards. Transport Effects on Multiple-Component Reactions in Optical Biosensors. *Bulletin of Mathematical Biology*, 2017, vol. 79, pp. 2215–2241. <https://doi.org/10.1007/s11538-017-0327-9>
28. Shalabney A., Abdulhalim I. Sensitivity-enhancement methods for surface plasmon sensors. *Laser Photonics Rev.*, 2011, vol. 5, no. 4, pp. 571–606. <https://doi.org/10.1002/lpor.201000009>
29. Moiseev S. G. Composite medium with silver nanoparticles as an anti-reflection optical coating. *Appl. Phys. A*, 2011, vol. 103, pp. 619–622. <https://doi.org/10.1007/s00339-010-6193-z>
30. Maréchal N., Quesnel E., Pauleau Y. Silver thin films deposited by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 1994, vol. 241, iss. 1–2, pp. 34–38.
31. Polonyankin D. A., Blesman A. I., Postnikov D. V. Influence of microstructure and surface roughness on the electrical conductivity of thin films of copper and silver obtained by magnetron sputtering. *Dinamika system, mekhanizmov i mashin* [Dynamics of Systems, Mechanisms and Machines], 2017, vol. 5, no. 2, pp. 204–208 (in Russian). <https://doi.org/10.25206/2310-9793-2017-5-2-204-208>
32. Ke Y., Zahid F., Timoshevskii V., Xia K., Gall D., Guo H. Resistivity of thin Cu films with surface roughness. *Physical Review B*, 2009, vol. 79, article no. 155406.

Поступила в редакцию 06.04.2023; одобрена после рецензирования 30.05.2023; принята к публикации 15.06.2023
The article was submitted 06.04.2023; approved after reviewing 30.05.2023; accepted for publication 15.06.2023



Научная статья
УДК 539.194



ИК спектры гидратированного CaSO_4 в среднем инфракрасном диапазоне

А. В. Морозов[✉], Д. В. Ольховатов, В. Л. Шаповалов, А. Г. Кочур, В. А. Явна

Ростовский государственный университет путей сообщения, Россия, 344038, г. Ростов-на-Дону, пл. Ростовского Стрелкового Полка Народного Ополчения, д. 2

Морозов Андрей Владимирович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Физика», cpd@rgups.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3351-940X>
Ольховатов Дмитрий Викторович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Тяговый подвижной состав», olkhovatovdmitry@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3723-5375>

Шаповалов Владимир Леонидович, доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Путь и путевое хозяйство», imgtc@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5791-0337>

Кочур Андрей Григорьевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой «Физика», agk@rgups.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2063-9691>

Явна Виктор Анатольевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Физика», vay@rgups.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2189-8345>

Аннотация. Статья посвящена исследованию влияния влажности образцов алебаstra (строительного гипса) на форму их ИК спектров в диапазоне волновых чисел $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Для этого экспериментальными методами нарушенного полного внутреннего отражения исследованы ИК спектры дистиллированной воды и образцов алебаstra с влажностью 0, 26, 106, 132, 159, 185 и 212% при температуре 23°C . Методами, базирующимися на использовании теории функционала плотности с обменно-корреляционным потенциалом ХЛРР, рассчитаны волновые числа и интенсивности компонентов ИК спектров кластеров $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ для $0 < n < 16$. С помощью гауссовых кривых с ширинами, оцененными из эксперимента, определены формы полос валентных колебаний воды. При расчете структуры $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ выполнена оптимизация положений атомов в различных структурных модификациях кластеров. В качестве критерия выбора оптимальной структуры кластера служило минимальное значение полной энергии, а для кластеров с большим числом атомов этот критерий применялся к изначально выбранному изомеру. На основе результатов расчетов объяснены трансформации измеренных спектров (изменения волновых чисел и интенсивностей) при изменении влажности образцов. Сравнение экспериментальных и теоретических спектров в диапазоне волновых чисел $3500\text{--}3900\text{ см}^{-1}$ позволило отнести исследованный порошок алебаstra к совокупности кластеров разного размера: $2(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5})$, $2(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5} + 0.5\text{H})$, $4(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5})$, включая и кластер кристаллического гипса: $2(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2)$. Достигнутое согласие в положении и форме экспериментальных и теоретических полос воды в спектрах образцов разной влажности обосновывает адекватность теоретического описания гидратации CaSO_4 .

Ключевые слова: ИК спектр, метод НПВО, гидратация CaSO_4 , кластерный метод, электронная и пространственная структуры, метод DFT

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-20005) (Повышение эксплуатационной надежности особо опасных и технически сложных транспортных грунтовых инженерных сооружений в процессе их жизненного цикла).

Для цитирования: Морозов А. В., Ольховатов Д. В., Шаповалов В. Л., Кочур А. Г., Явна В. А. ИК спектры гидратированного CaSO_4 в среднем инфракрасном диапазоне // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 3. С. 221–237. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-3-221-237>, EDN: DTJJSN

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

Article

IR spectra of hydrated CaSO_4 in the mid-infrared range

A. V. Morozov[✉], D. V. Olkhovатов, V. L. Shapovalov, A. G. Kochur, V. A. Yavna

Rostov State Transport University, 2 Rostovskogo Strelkovogo Polka Narodnogo Opolcheniya Sq., Rostov-on-Don 344038, Russia

Andrey V. Morozov, cpd@rgups.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3351-940X>

Dmitry V. Olkhovатов, olkhovatovdmitry@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3723-5375>

Vladimir L. Shapovalov, imgtc@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5791-0337>

Andrei G. Kochur, agk@rgups.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2063-9691>

Victor A. Yavna, vay@rgups.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2189-8345>



Abstract. Background and Objectives: This work is devoted to the study of the influence of moisture of alabaster (building plaster) samples on the profiles of their IR spectra in the wave number range of 500–4000 cm^{-1} . **Materials and Methods:** IR spectra of distilled water and alabaster samples with the moisture of 0, 26, 106, 132, 159, 185 and 212% at 23°C were investigated by experimental methods of disturbed total internal reflection. Wave numbers and intensities of components of IR spectra of $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ clusters for $0 < n < 16$ were calculated by the methods based on density functional theory with exchange-correlation potential XLYP. Using Gaussian curves with the widths estimated from experiment, the profiles of water valence oscillation bands were determined. When calculating the structure of $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$, the positions of atoms in various structural modifications of clusters were optimized. The minimum total energy served as a criterion for choosing the optimal cluster structure, and for the clusters with a large number of atoms, this criterion was applied to an initially selected isomer. **Conclusion:** On the basis of the calculation results the transformations of the measured spectra (changes of wave numbers and intensities) with changes in the moisture content of the samples have been explained. Comparison of experimental and theoretical spectra in the 3500–3900 cm^{-1} range allowed to attribute the investigated alabaster powder to a combination of clusters of different sizes: $2(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5})$, $2(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5}+0.5\text{H})$, $4(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5})$, including a cluster of crystalline gypsum: $2(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2)$. The achieved agreement in the the positions and profiles of the experimental and theoretical water bands in the spectra of samples of different moisture justifies the adequacy of the theoretical description of hydration of CaSO_4 . **Keywords:** IR spectrum, NPVO method, CaSO_4 hydration, cluster method, electronic and spatial structures, TFP method

Acknowledgments: This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 21-79-20005) (Improving the operational reliability of especially hazardous and technically complex transportation ground engineering structures during their life cycle).

For citation: Morozov A. V., Olkhovatov D. V., Shapovalov V. L., Kochur A. G., Yavna V. A. IR spectra of hydrated CaSO_4 in the mid-infrared range. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2023, vol. 23, iss. 3, pp. 221–237 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-3-221-237>, EDN: DTJJSN

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

Введение

Изучение процессов гидратации простых соединений остается актуальной задачей экспериментальных и теоретических исследований, что объясняется применением результатов в приложениях. Особенности гидратации изучаются различными экспериментальными и теоретическими методами. В работе [1] измерен коэффициент поглощения воды в ближней инфракрасной области спектра поглощения и установлена его зависимость от температуры и концентрации растворенного соединения. В работе [2] методом инфракрасной спектроскопии изучены спектры водных растворов бинарных неорганических солей NaI , NaCl , CaCl_2 и BaCl_2 . Рассмотрены концентрации, при которых соли полностью гидролизуются в водных растворах. Диссоциированные ионы, взаимодействуя с молекулами воды, изменяют ее спектр. Факторный анализ спектров показал, что все солевые растворы состоят из двух типов кластеров: чистой воды и гидратированных ионов солей. В работах [2, 3] отмечено, что относительный размер ионов влияет на число молекул воды, вовлеченных в процесс гидратации.

В работе [4] изучены изменения ИК спектров комплексов $\text{NaCl}(\text{H}_2\text{O})_n$. Комплексы формировались и исследовались в нанокляпях жидкого гелия, и ИК спектры регистрировались при $n = 1-4$. В результате исследований показано, что для $n = 1-3$ ИК спектры формируются

в комплексах, обладающих минимумом потенциальной энергии. Для $n = 4$ интерпретация спектров затруднена, поскольку они могут формироваться несколькими изомерами. В работе отмечено, что различные взаимодействия между молекулами NaCl и KCl с водой могут вызывать сдвиги пиков в спектрах поглощения, зависящие от свойств ионов солей.

Изучение вращательных спектров $\text{NaCl}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-3$), выполненное в работе [5], показало, что ионы Na^+ и Cl^- сильно взаимодействуют с атомами O и H молекул растворителя соответственно, и расстояние Na-Cl заметно увеличивается при последовательном добавлении в кластер молекул воды. Расчеты микросольватированного NaCl с количеством молекул воды до 10, проведенное методом Хартри–Фока в [6], показали, что по мере роста числа молекул воды длина связи $\text{Na} - \text{Cl}$ увеличивается от 2.397 до 3.167 Å.

Диссоциация галогенидов натрия молекулами воды изучена теоретическими методами в работе [7]. Были исследованы структура, энергия связи, электронные свойства и особенности ИК спектров с использованием теории функционала плотности, теории возмущений Møller–Plesset. Получено, что молекула NaCl в кластерах с шестью молекулами воды находится в полудиссоциированном состоянии. Переход контактной ионной пары (CIP) в разделенную молекулами растворителя ионную пару (SSIP) в кластерах $\text{NaCl}(\text{H}_2\text{O})_n$ исследован в работе [8] методами фотоэлектронной



спектроскопии и ab initio расчетов. Установлено, что структуры типа CIP доминируют при $n < 9$. При $n = 9-12$ структуры CIP и SSIP в $\text{NaCl}(\text{H}_2\text{O})_n$ почти вырождены по энергии и могут сосуществовать в концентрированных растворах. В работе [9] методом ab initio молекулярной динамики установлено, что минимальный размер кластера, необходимый для стабилизации конфигурации SSIP в $\text{NaCl}(\text{H}_2\text{O})_n$, зависит от температуры. Для $n = 6$ обе конфигурации отражаются в виде двух различных локальных минимумов на профиле свободной энергии при 100 К, тогда как SSIP нестабильна при 300 К.

Таким образом, обсуждение особенностей гидратации простых солей в научной литературе позволило установить, что солевые растворы состоят из двух типов кластеров: чистой воды и гидратированных ионов солей, а длина связи увеличивается по мере роста числа молекул воды, приходящихся на молекулу соли. Свойства растворенных ионов влияют на число молекул воды, вовлеченных в процесс гидратации. В кластерах $\text{NaCl}(\text{H}_2\text{O})_n$ с шестью молекулами воды молекула NaCl находится в полудиссоциированном состоянии. С ростом числа молекул воды, приходящимися на одну молекулу соли, взаимодействие между ионами уменьшается, и сольватные оболочки не взаимодействуют между собой. Кроме этого установлено, что концентрация и химический состав растворенных соединений оказывают влияние на ИК полосы воды. При этом уже для $n = 4$ интерпретация спектров кластеров $\text{NaCl}(\text{H}_2\text{O})_n$ затруднена, поскольку они могут формироваться несколькими изомерами.

Данная работа посвящена исследованию свойств кластеров $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$, а также влияния образующихся сольватных оболочек и их взаимодействия на форму полос ИК спектров (тонкую структуру, относительную интенсивность компонентов и спектральное положение) в диапазоне волновых чисел $2500-4000 \text{ см}^{-1}$, отражающем валентные колебания молекул воды. Для этого в работе ИК спектры растворов алебаstra исследованы экспериментально и теоретическими методами. Экспериментальные ИК спектры получены методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), а теоретические исследования выполнены в рамках теории функционала плотности (ТФП).

Методы

Измерение ИК спектров воды и растворов алебаstra

Исследование инфракрасных спектров алебаstra (строительного гипса) при влажностях 0, 26, 106, 132, 159, 185 и 212% и температуре 23°C выполнено методом НПВО с применением ИК Фурье спектрометра Alpha (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Германия).

Инфракрасные спектры измерены в среднем инфракрасном диапазоне от 500 до 4000 см^{-1} с использованием программного обеспечения OPUS (Bruker Optics GmbH, Ettlingen, Германия). Съемка инфракрасных спектров выполнена с использованием модуля Alpha-E. Режим съемки: усреднение по 50 сканам, разрешение -2 см^{-1} . Исследована естественная поверхность образца, размещенного на кристалле ZnSe , площадью 19.6 мм^2 .

Измерение массы дистиллированной воды и сухого алебаstra проводилось с использованием аналитических весов АВ 1200-1 (ОКБ ВЕСТА, Россия), позволяющих проводить измерения с точностью 0.001 г .

Расчет пространственного положения атомов и ИК спектров кластеров $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$

Для моделирования атомной структуры кластеров использован метод ТФП. Для расчетов электронных состояний и корреляций в кластерах растворов использован трижды «вырожденный» базисный набор Маклина-Чандлера (МС), дополненный поляризационными функциями: тремя функциями p -симметрии, двумя функциями d -симметрии, одной функцией f -симметрии и одной диффузной функцией на атомах тяжелее водорода, исключая атом кальция.

Оптимизация положения атомов и расчеты свойств кластеров выполнены с использованием пакета Firefly v.8.2.0 [10], который частично основан на исходном коде GAMESS [11]. Выбор используемого обменно-корреляционного функционала из числа предлагаемых программой Firefly v.8.2.0 основан на получении минимального значения полной энергии и лучшем согласии значений волновых чисел нормальных колебаний молекулы H_2O . В результате анализа соответствующих величин в дальнейших теоретических исследованиях использован обменно-корреляционный функционал XLYP.

Визуализация структуры кластеров выполнена с использованием программного пакета



MacMolPlt v 7.7 [12]. Учет корреляций выполнен в приближении XLYP, которое использовано в работе [13] как оптимальное при расчете спектральных характеристик в объектах, близких по атомному составу.

При реализации численной процедуры пороги сходимости электронной плотности и энергии самосогласованного поля выбраны равными 0.00001. При оптимизации пространственного положения итерации прекращались, когда изменение значений компонентов вектора градиента энергии становилось меньше 0.000003.

При такой степени оптимизации погрешность в определении волновых чисел колебательных состояний аналитическими методами обычно ниже 10 см^{-1} . Однако выбор используемого обменно-корреляционного функционала привел к необходимости использовать численные процедуры при реализации гармонического приближения при расчете волновых чисел и интенсивностей колебаний в ИК спектрах кластеров. Для улучшения точности использована возможность пакета Firefly v.8.2.0 удваивать количество расчетных точек в каждом направлении декартовых переменных (параметр NVIB), что может повысить точность расчета спектрального положения до аналитических методов. Так, для молекулы H_2O теоретические значения волновых чисел валентных и деформационных ко-

лебаний отличаются от экспериментальных менее чем на 0.3%. Переход к ангармоническому приближению изменяет величины волновых чисел менее чем на 0.2%, интенсивности – менее чем на 10%. Переход от гармонического приближения к ангармоническому приближению при расчете волновых чисел и интенсивностей колебаний в молекуле CaSO_4 приводит к изменению величин соответственно на 1 и 5%.

Экспериментальные ширины полос, оцененные по обзорному спектру алебаstra (рис. 1), близки к 20 см^{-1} . Таким образом, результаты расчетов компонентов спектров, отличающихся по волновому числу от эксперимента не более чем на 30 см^{-1} , можно использовать для интерпретации физических процессов.

Построение формы валентных полос воды в спектрах, увлажненных образцов алебаstra

При построении формы полосы валентных колебаний молекул воды в образцах алебаstra разной влажности предположено, что отдельные колебательные состояния проявляются в ИК спектрах в виде линий, имеющих гауссову форму. Форма валентных полос воды получена суммированием гауссовых кривых, имеющих соответствующие полосам волновые числа.

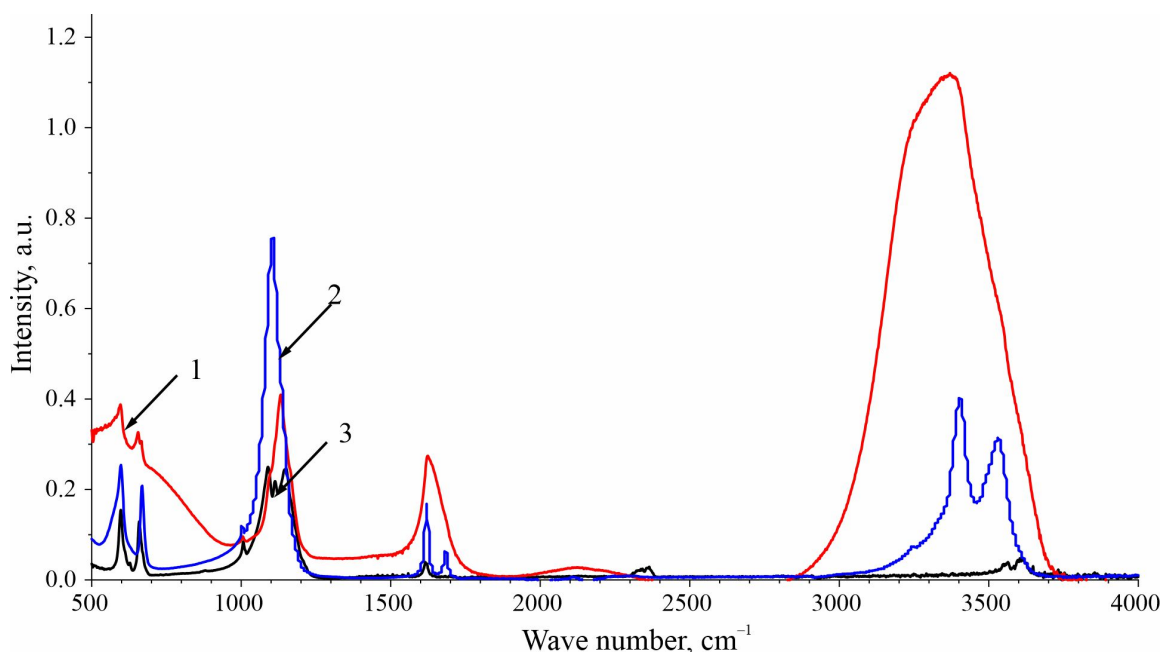


Рис. 1. Обзорные ИК спектры: 1 – алебастр с влажностью 106% (красная линия), 2 – гипс ([14], RRUFF ID:R040029.1, синяя линия), 3 – сухой алебастр (черная линия) (цвет онлайн)

Fig. 1. Overview IR spectra: 1 – alabaster with moisture 106% (red line), 2 – gypsum ([14], RRUFF ID:R040029.1, blue line), 3 – dry alabaster (black line) (color online)



Материалы

В качестве образцов для спектральных исследований использован сухой строительный гипс (алебастр, $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$), обзорный ИК спектр которого приведен на рис. 1 совместно со спектрами кристаллического гипса ([14], RRUFF ID:R040029.1) и алебаstra с влажностью 106% ($n = 8$). Спектральные положения характерных областей спектров этих образцов, а также спектра молекулы воды приведены в табл. 1.

Анализ волновых чисел полос в диапазоне $3000 - 4000 \text{ см}^{-1}$ позволяет отметить, что в спектре алебаstra наблюдаются полосы с волновыми числами, превышающими 3600 см^{-1} (табл. 1, строка 1), в то время как у влажного алебаstra и кристаллического гипса спектральное положение полос и элементов их тонкой структуры ограничены этим значением сверху (табл. 1, строки 2, 3).

Волновые числа полос отдельных молекул воды, измеренные экспериментальными методами, приведены в табл. 1, строка 4. Сравнение приведенных в табл. 1 волновых чисел ν_3 позволяет отметить, что рост числа молекул воды, приходящихся на одну молекулу CaSO_4 (табл. 1, строки 1, 2), приводит к сдвигу полосы ν_3 колебаний в сторону меньших значений волновых чисел. В связи с этим можно предположить, что число молекул воды в высушенном алебастре $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ меньше, чем в кристаллическом гипсе (табл. 1, строки 1, 3), где это число равно двум. Сравнение данных (табл. 1, строки 1, 4) позволяет отметить близость волновых чисел полосы ν_3 колебаний в спектрах высушенного алебаstra и изолированной молекулы воды. Это может быть связано со слабым взаимодействием молекул CaSO_4 и H_2O в алебастре.

Оптимизация положения атомов в кластерах $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$

Для интерпретации спектральных положений полос алебаstra рассчитаны волновые числа колебательных состояний молекулы воды и кластеров $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ с $n = 2, 1$ и 0.5 . Результаты расчета представлены в табл. 2. Оптимизированные положения атомов в различных структурных модификациях кластеров $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ показаны в последнем столбце таблицы.

Структуры кластеров с $n = 2$ представлены в табл. 2 под номерами 2–4. Кластер 2 характеризуется тем, что кислороды двух молекул воды в основном взаимодействуют с атомом кальция. Это приводит к потере одной из молекул воды иона водорода, который перемещается к группе SO_4 и взаимодействует с серой и одним из четырех атомов кислорода. Кластер 3 характеризуется взаимодействием двух молекул воды между собой и образованием связей как с атомом кальция, так и атомами серы и кислорода группы SO_4 . Кластер 4 отличается от кластера 3 увеличенным расстоянием между молекулами воды до значительного, при которых между ними рвутся химические связи.

Структуры кластеров с $n = 1$ представлены в табл. 2 под номерами 5–7. В кластере 5 кислород молекулы воды взаимодействует с атомом кальция, а один из водородов – с атомами серы и кислорода группы SO_4 . В кластере 6 кислород молекулы воды взаимодействует с атомом кальция, а один из водородов – только с атомом кислорода группы SO_4 . В кластере 7 молекула воды теряет один атом водорода. Кислород молекулы воды взаимодействует с атомом кальция, а потерянный водород взаимодействует с двумя атомами кислорода группы SO_4 .

Таблица 1 / Table 1

Спектральные положения наиболее интенсивных максимумов поглощения полос воды
Spectral positions of the most intense absorption maxima of water bands

№ / No.	Образец / Sample	Источник / Source	ν_2^* , см^{-1}	X, см^{-1}	ν_1^* , см^{-1}	ν_3^* , см^{-1}
1	Алебастр, сухой / Alabaster, dry	Наст. работа / This work	1616	2367 2130	3607 3557	3735
2	Алебастр с влажностью 106% / Alabaster with a moisture of 106%	Наст. работа / This work	1623		3239	3370
3	Гипс, RRUFF ID:R040029.1 / Gypsum, RRUFF ID:R040029.1	[14]	1620 1685		3400	3540
4	H_2O	[15, 16]	1594.59		3656.65	3755.79

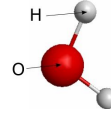
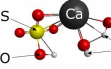
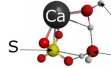

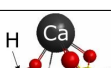
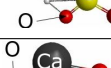
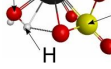
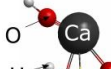
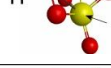
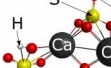
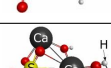
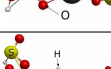
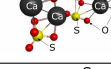
* Для идентификации использованы нормальные колебания молекулы воды.

* The normal vibrations of the water molecule are used for identification.



Таблица 2 / Table 2

Теоретические волновые числа наиболее интенсивных максимумов полос воды
Theoretical wave numbers of the most intense maxima of the water bands

№ / No.	Образец / Sample	Полная энергия, ат.ед. / Total energy, a.u.	ν_2^* , cm^{-1}	X , cm^{-1}	ν_1^* , cm^{-1}	ν_3^* , cm^{-1}	Оптимизированная структура / Optimized structure**
1	H ₂ O	-76.501	1598		3665	3766	
2	CaSO ₄ (H ₂ O) ₂	-1530.394	1550 1362	2646	3195	3766 3742	
3	CaSO ₄ (H ₂ O) ₂	-1529.993	1610 1616	2432 1969	3690	3742	
4	CaSO ₄ (H ₂ O) ₂	-1530.390	1590 1637	2029	2988	3758 3742	
5	CaSO ₄ (H ₂ O) ₁	-1453.847	1752		-	3750	
6	CaSO ₄ (H ₂ O) ₁	-1453.842	1607		2745	3728	
7	CaSO ₄ (H ₂ O) ₁	-1453.854			3113	3830	
8	2(CaSO ₄ (H ₂ O) _{0.5})	-2756.024			3700	3820	
9	2(CaSO ₄ (H ₂ O) _{0.5})	-2831.663			3580	3722 3693	
10	4(CaSO ₄ (H ₂ O) _{0.5})	-5512.100			3665.55	3695.24 3750.14 3764.60	
11	4(CaSO ₄ (H ₂ O) _{0.5})	-5512.220			3458 3650	3713 3767	
12	2(CaSO ₄ (H ₂ O) ₂)	-3060.905	1677 1638 1613	2713 3148	3521 3597 3631	3703 3752 3753	
13	2(CaSO ₄ (H ₂ O) ₂)	-3060.895	1664 1664 1612	3324 3147 3003	3643 3572	3748 3715 3704	

* Для идентификации использованы нормальные колебания молекулы воды.

** Для обозначения атомов использованы следующие символы: ● – O, ● – H, ● – Ca, ● – S.

* The normal vibrations of the water molecule are used for identification.

** The following symbols are used to designate the atoms: ● – O, ● – H, ● – Ca, ● – S.



Структуры кластеров с $n = 0.5$ представлены в табл. 2 под номерами 8–9. Видно, что молекула воды теряет один атом водорода. Атомы водорода располагаются вблизи атомов кислорода, связывающих атомы кальция и формирующих окружение серы. Кластер 9 отличается от кластера 8 дополнительным атомом водорода, моделирующим взаимодействие между соседними кластерами в образце.

Выбор оптимального кластера для расчета свойств алебастра

Во введении отмечено, что возможная изомерия существенно осложняет выделение оптимального кластера из числа возможных. При малом числе атомов в кластере (и, следовательно, малом количестве возможных изомеров) в качестве критерия выбора оптимального кластера может служить минимальное значение полной энергии. Для кластеров с большим числом атомов этот критерий применяется к изначально выбранному изомеру. Выбор изомера осуществляется заданием нулевых приближений координат атомов в кластере перед началом процедуры оптимизации геометрии. В этом случае выбор теоретического спектра кластера той или иной изомерии для

сравнения с экспериментом значительно менее формализован.

Как видно из табл. 2, разброс волновых чисел для полосы ν_3 в спектрах рассмотренных кластеров лежит в пределах $3550\text{--}3820\text{ см}^{-1}$. На рис. 2 спектральное положение и относительные интенсивности полос валентных колебаний воды, рассчитанные для кластеров из табл. 2 сопоставлены с экспериментом. Наблюдаемое согласие теории и эксперимента позволяет отметить, что наиболее интенсивные полосы интерпретируются наличием в материале кластеров алебастра разного размера: $2(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5})$, $2(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5} + 0.5\text{H})$, $4(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5})$ и кластера кристаллического гипса: $2(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2)$.

Экспериментальные исследования ИК полос при увлажнении алебастра

Получены экспериментальные спектры алебастра с влажностями 0, 26, 106, 132, 159, 185 и 212%. Соответствующие образцы получены добавлением к сухому алебастру дистиллированной воды из расчета на одну молекулярную структуру кластера $\text{CaSO}_4 + 0.5\text{H}_2\text{O}$, соответственно 0, 2, 8, 10, 12, 14 и 16 молекул H_2O . Расчет влажности (W)

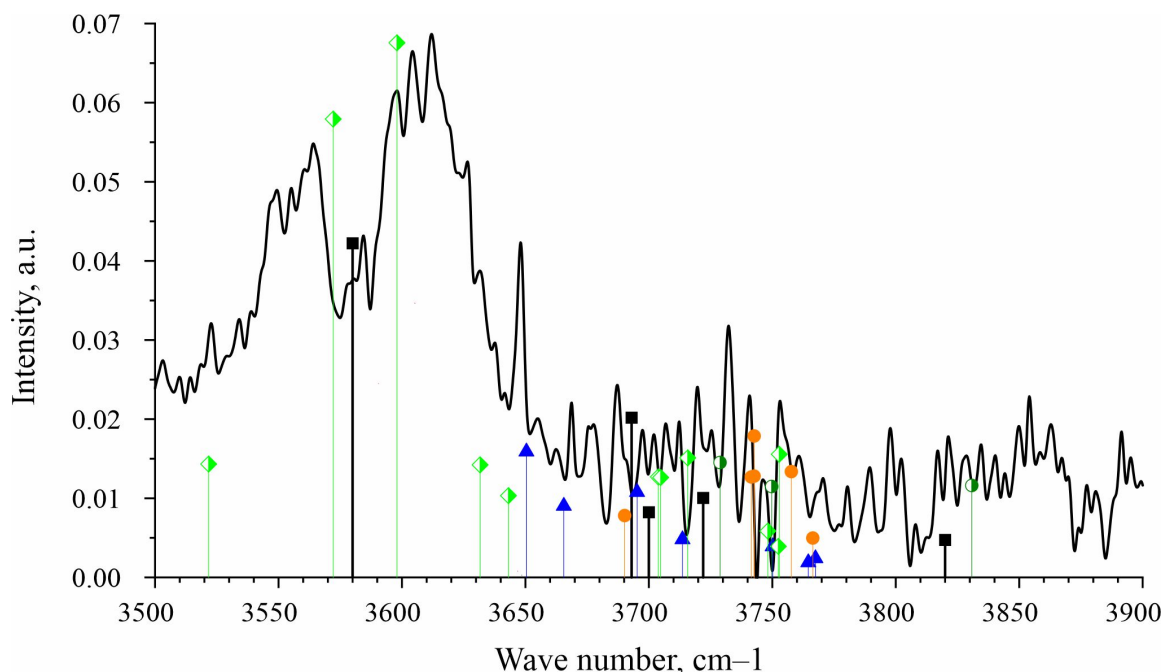


Рис. 2. Фрагмент спектра сухого алебастра (сплошная черная линия). Черные отрезки (■) – кластеры 8 и 9, синие отрезки (▲) – кластеры 10 и 11, зеленые отрезки (◆) – кластеры 12 и 13, оливковые отрезки (◐) – кластеры 5–7, оранжевые отрезки (●) – кластеры 2–4 (цвет онлайн)

Fig. 2. Fragment of the spectrum of dry alabaster (solid black line). Black segments (■) are clusters 8 and 9, blue segments (▲) are clusters 10 and 11, green segments (◆) are clusters 12 and 13, olive segments (◐) are clusters 5–7, and orange segments (●) are clusters 2–4 (color online)



выполнен по формуле

$$W = \frac{nm_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{CaSO}_4}}, \quad (1)$$

где m_{CaSO_4} – масса CaSO_4 , n – число молекул воды массой $m_{\text{H}_2\text{O}}$.

Из [17] известно, что полоса деформационных колебаний ν_2 достаточно стабильна по отношению к широкому перечню внешних факторов и поэтому подходит для нормировки спектров при анализе относительных интенсивностей полос. Исходя из этого, спектры образцов нормированы так, что полосы деформационных колебаний молекул воды имеют одинаковую интенсивность, как показано на рис. 3. На рис. 4–6 представлены другие наиболее интенсивные полосы колебаний в спектрах увлажненных образцов алебаstra для разных диапазонов волновых чисел после нормировки по интенсивности полосы ν_2 .

На рис. 3–6 видно, что процесс увлажнения алебаstra сопровождается изменением тонкой структуры, формы и спектрального положения полос ИК спектров исследованных образцов.

Теоретические исследования сольватных оболочек

Данный раздел посвящен расчету оптимального пространственного положения атомов в кластерах $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ при $1 < n < 16$. В качестве критерия оптимизации использовано достижение минимума полной энергии кластера. На рис. 7 приведено пространственное расположение атомов в кластерах с $n = 6$ и 16 .

Результаты расчета полной энергии кластеров $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ в зависимости от числа молекул воды в кластере приведены на рис. 8 (красные кружки). Аппроксимирующая эти результаты прямая (формула (2)) также приведена на этом рисунке. Для исследования изменения характера взаимодействия атомов внутри группы CaSO_4 при гидратации были рассчитаны полные энергии этой группы при фиксированных положениях атомов, полученных при оптимизации геометрии кластеров $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$. Рассчитанные энергии взаимодействия внутри группы CaSO_4 приведены на рис. 8 черными квадратами относительно значения полной энергии изолированной молекулы CaSO_4 (-1377.2892 ат.ед.). Для аппроксимации результатов расчета использована экспоненциальная

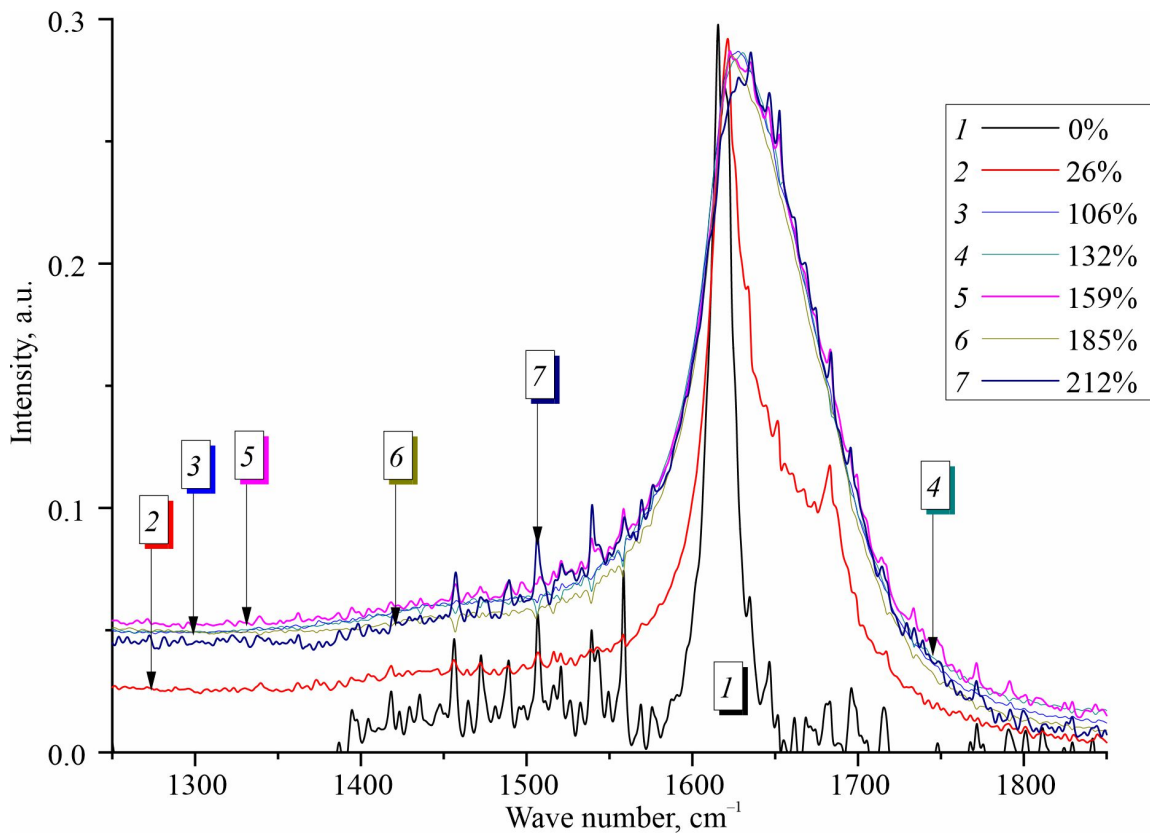


Рис. 3. Полосы деформационных колебаний H_2O после нормировки для образцов алебаstra различной влажности (цвет онлайн)

Fig. 3. Strain bands of H_2O after normalization for alabaster samples of different moisture content (color online)

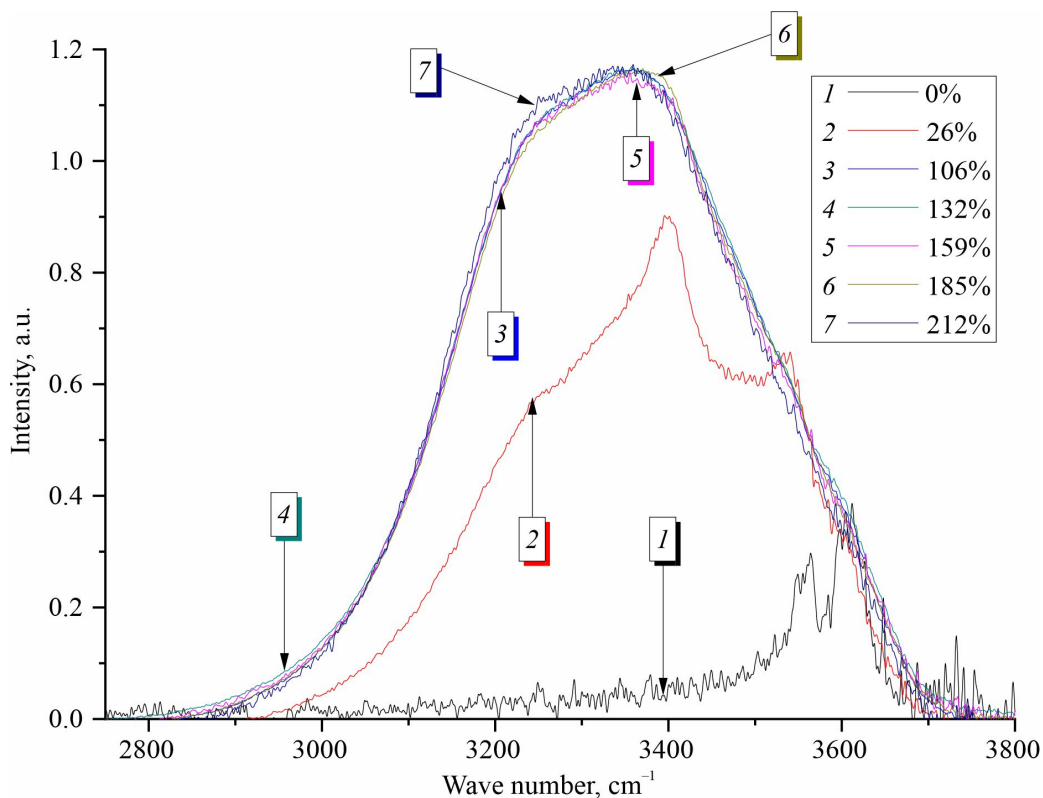


Рис. 4. Полосы валентных колебаний H₂O для образцов алебаstra различной влажности (цвет онлайн)
 Fig. 4. H₂O valence bands for alabaster samples of different moisture content (color online)

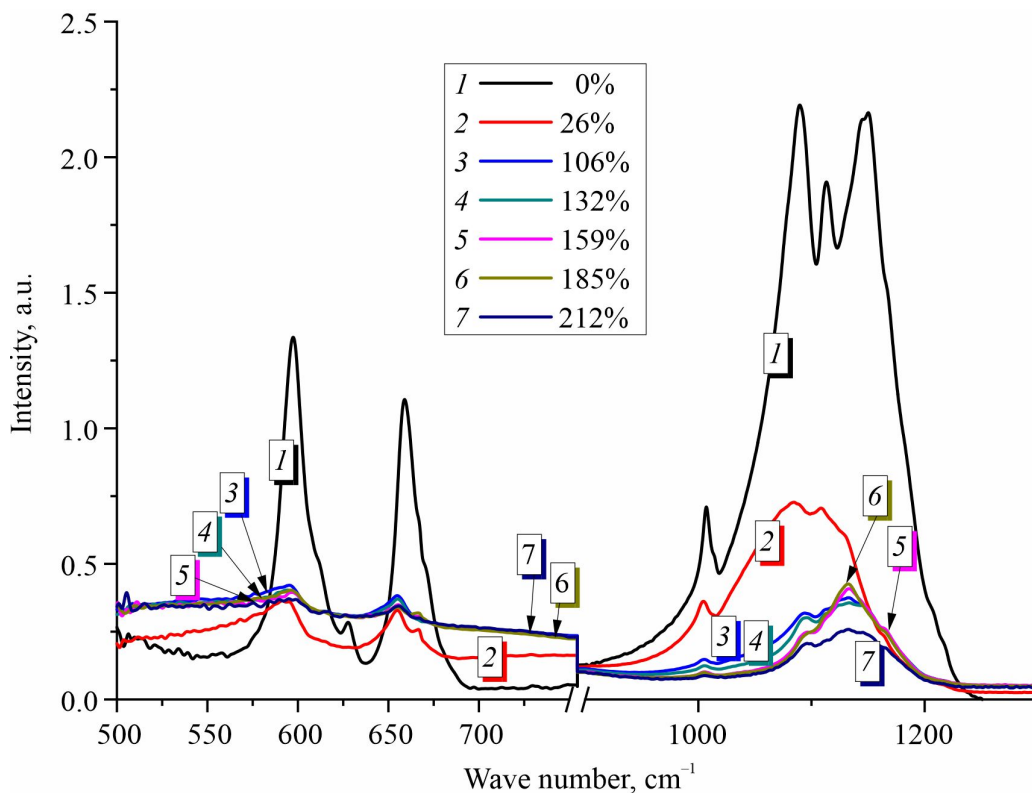


Рис. 5. Тонкая структура, форма и спектральное положение полос для образцов алебаstra различной влажности (цвет онлайн)
 Fig. 5. Fine structure, shape and spectral position of bands for alabaster samples of different moisture (color online)

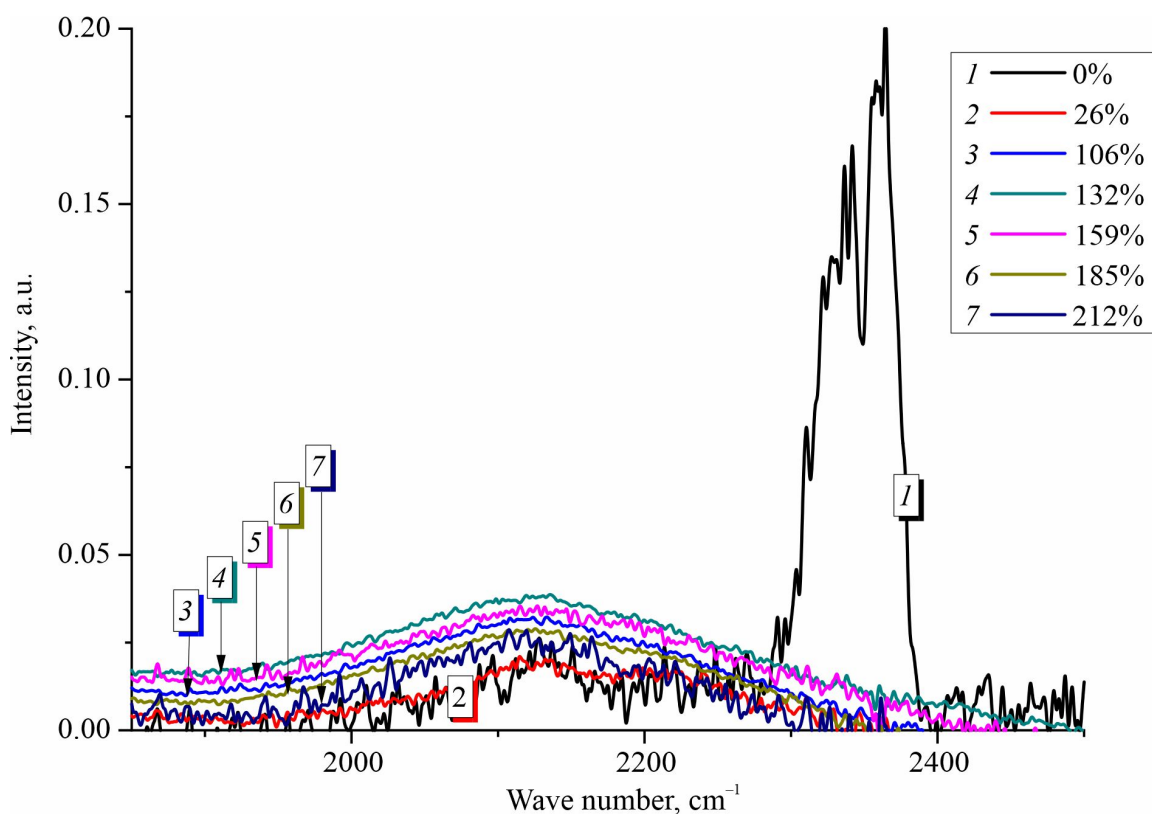


Рис. 6. Формирование либрационной полосы H_2O в спектрах, увлажненных образцов алебаstra при росте влажности (цвет онлайн)

Fig. 6. Formation of the H_2O librational band in the spectra of moistened alabaster samples with increasing moisture (color online)

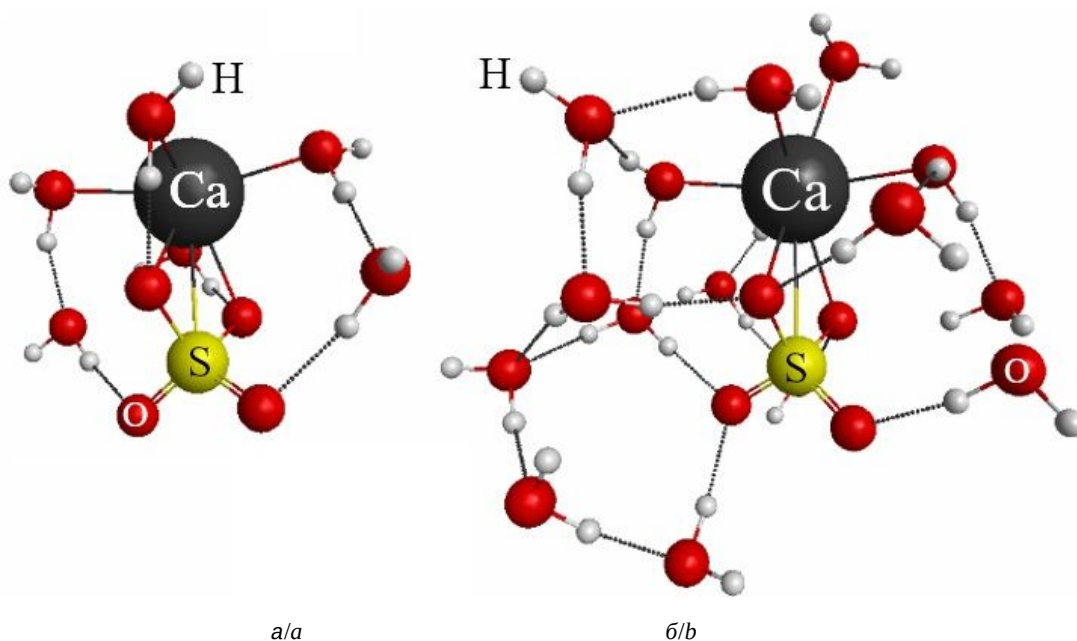


Рис. 7. Оптимизированные пространственные расположения атомов в кластерах $CaSO_4(H_2O)_6$ (а) и $CaSO_4(H_2O)_{16}$ (б) (цвет онлайн)

Fig. 7. Optimized spatial arrangements of atoms in the $CaSO_4(H_2O)_6$ (a) and $CaSO_4(H_2O)_{16}$ (b) clusters (color online)

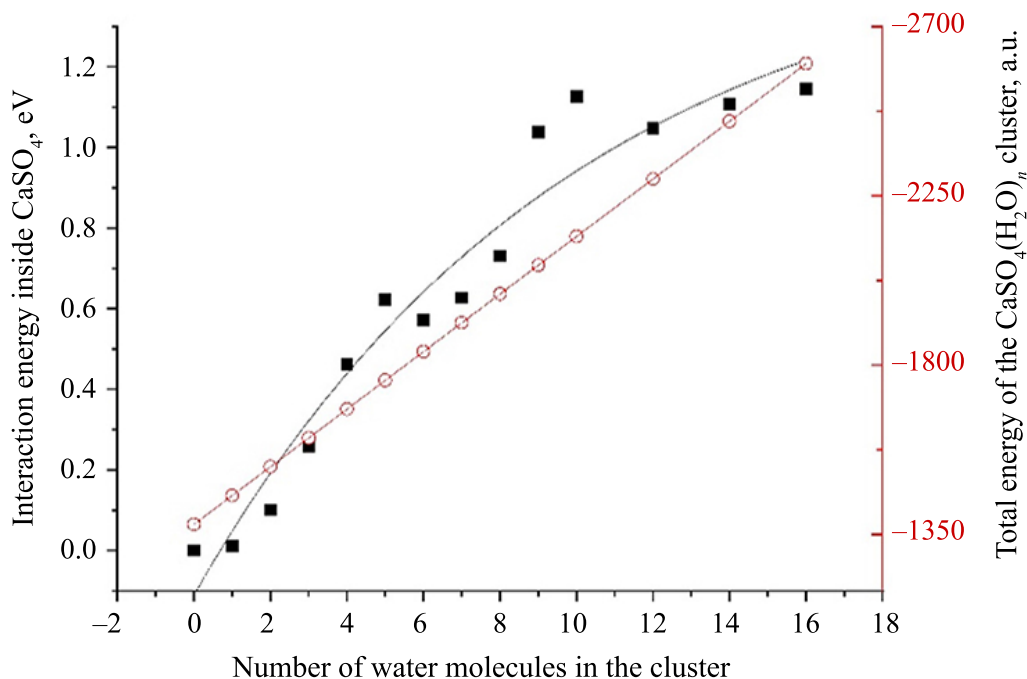


Рис. 8. Полные энергии кластеров CaSO₄(H₂O)_n (красный цвет) и энергии взаимодействия внутри группы атомов CaSO₄ (черный цвет) относительно энергии их взаимодействия в изолированной молекуле CaSO₄. Сплошными линиями соответствующего цвета приведены результаты расчета по формулам (2) и (3) соответственно (цвет онлайн)

Fig. 8. Total energies of CaSO₄(H₂O)_n clusters (red color) and interaction energies within a group of CaSO₄ atoms (black color) relative to the energy of their interaction in an isolated CaSO₄ molecule. The solid lines of corresponding color show the results of calculations by formulas (2) and (3), respectively (color online)

зависимость (формула (3)), приведенная на рисунке черным цветом:

$$E = -46.524n - 1377.217, \quad (2)$$

$$\Delta E = -1.658 \exp\left(-\frac{n}{9.929}\right) + 1.548. \quad (3)$$

Выбор экспоненциальной зависимости для аппроксимации объясняется нелинейной зависимостью ΔE от n , которая стремится к стабилизации с ростом n . Формула (3) обеспечивает коэффициент детерминации, равный 0.939, что по шкале Чеддока соответствует силе связи между расчетными значениями ΔE и аппроксимацией как «весьма высокая».

Обсуждение полученных результатов

Влияние влажности на форму полос ИК спектра

Экспериментально исследованные ИК полосы образцов разной влажности приведены на рис. 3–6.

На рис. 3 видно, что увеличение влажности образцов практически не приводит к сдвигу полосы деформационных колебаний молекул воды, но существенно нелинейно влияет на ее интегральную интенсивность. Это влияние формируется

в диапазоне влажностей 0% – 100% и сводится к увеличению относительно интенсивности компонент в диапазоне волновых чисел 1650 – 1750 см⁻¹. В диапазоне влажностей 100% – 200% изменение формы полосы минимально.

На рис. 4 приведены полосы, связанные с валентными колебаниями молекул воды в образцах разной влажности. Как видно, увеличение влажности образцов приводит к росту интегральной интенсивности полосы, что связано с ростом относительной концентрации молекул воды. Этот эффект наиболее ярко можно наблюдать в диапазоне влажностей 0% – 100%. При росте влажности в этом диапазоне наблюдается рост относительной интенсивности полосы за счет роста интенсивности компонент с волновыми числами в диапазоне 3000–3500 см⁻¹. Дальнейшее увеличение влажности не приводит к заметным спектральным эффектам.

Использованный способ нормировки для сравнения спектров приводит к большой интенсивности полос алебаstra в спектрах образцов с влажностью, близкой к нулю (см. рис. 5, 6).

Диапазоны волновых чисел (Δk) экспериментальных полос CaSO₄(H₂O)_n (см. рис. 5) приве-



дены в табл. 3 совместно с результатами расчета волновых чисел колебаний для $n = 0, 5$ и 16 . Буквами А–Е обозначены моды колебаний, приведенные на рис. 9 и определяющие основные элементы структуры полос.

Фрагмент ИК спектра, приведенный на рис. 6, демонстрирует формирование малоинтенсивной полосы, которая в работе [18] интерпретирована обертонами либрационной моды ($3\nu_L$) или изгибно-либрационной модой ($\nu_L + \nu_2$). На рис. 6 видно, что либрационная полоса формируется уже при влажности, близкой к нулю. С ростом влажности интенсивность либрационной полосы возрастает до значения, характерного жидкой фазе воды.

Контроль влажности образцов алебастра

Влияние влажности на спектральные особенности образцов проиллюстрируем на примере интенсивности измеренной полосы, имеющей волновое число 1006 см^{-1} в сухом состоянии. Зависимость формы полосы от влажности приведена на рис. 10.

Видно, что рост влажности алебастра приводит к уменьшению пиковой интенсивности полосы с волновым числом 1006 см^{-1} , в случае когда

спектры нормированы на интенсивность полосы деформационных колебаний H_2O (см. рис. 3).

Это позволит связать влажность образца (W) с интенсивностью максимума полосы (I) и интенсивностью фона (I_0) эмпирическим соотношением

$$W = \frac{5}{I - I_0}, \quad (4)$$

где $I_0 = 0.067$ пр.ед. и I определяются по данным, приведенным на рис. 10.

Влажности образцов, рассчитанные по эмпирической формуле (4), приведены на рис. 11 кружками красного цвета. На этом же рисунке красным цветом приведена прямая, аппроксимирующая расчетные значения влажности (4) с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.87658$. Уравнение этой прямой имеет вид:

$$W = -13.8822 + 0.985 \cdot (I - I_0). \quad (5)$$

Черными прямоугольниками на рис. 11 показаны влажности (см. формулу (1)), ИК спектры которых были исследованы. Вертикальные отрезки показывают разброс влажностей величиной 20%. На рис. 11 видно, что аппроксимирующая прямая передает влажность образцов с точностью

Таблица 3 / Table 3

Моды колебаний ИК спектров $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ в диапазоне волновых чисел $550\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$
Oscillation modes of the IR spectra of $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ in the wave number range $550\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$

$\Delta k, \text{ см}^{-1}$	Мода колебаний / Mode oscillations	$n = 0$	$n = 5$	$n = 16$
550–640	A	611	550, 555, 582	552, 559, 579, 581, 589, 596, 605, 607, 617, 625
	B	635		
640–675	C	719	707	644, 663, 667, 671
1000–1100	D	1053	1048	1013, 1016, 1063, 1072
1100–1200	E	1184	1175	1103

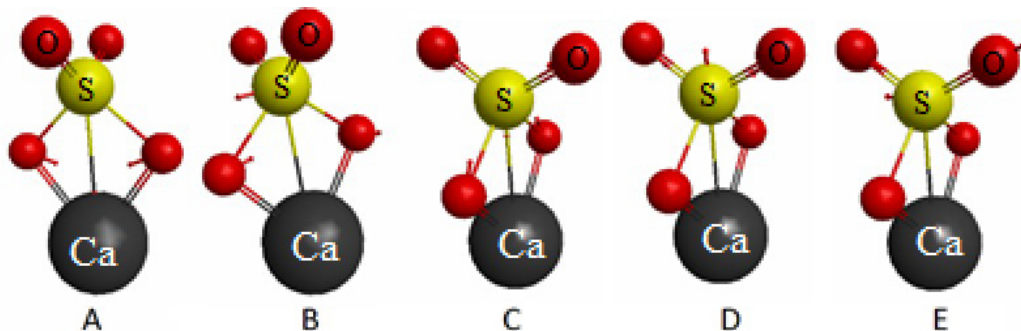


Рис. 9. Моды колебаний CaSO_4 , формирующие структуру ИК спектра алебастра в диапазоне волновых чисел $550\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$: А – деформационные колебания, В–Е – валентные колебания (цвет онлайн)

Fig. 9. Modes of CaSO_4 vibrations that form the fine structure of the IR spectrum of alabaster in the wave number range $550\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$: А – strain vibrations, В–Е – valence vibration (color online)

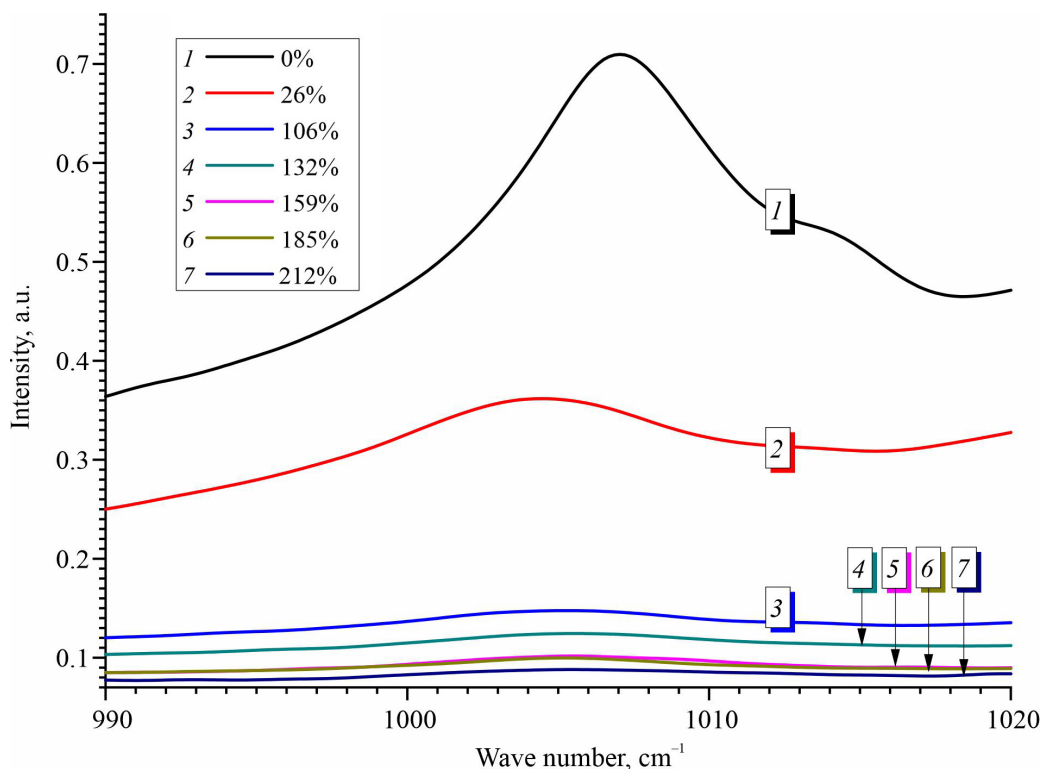


Рис. 10. Форма и спектральное положение полосы алебастра с волновым числом 1006 cm^{-1} в зависимости от влажности образца (цвет онлайн)

Fig. 10. Shape and spectral position of the alabaster band with a wave number of 1006 cm^{-1} depending on sample moisture (color online)

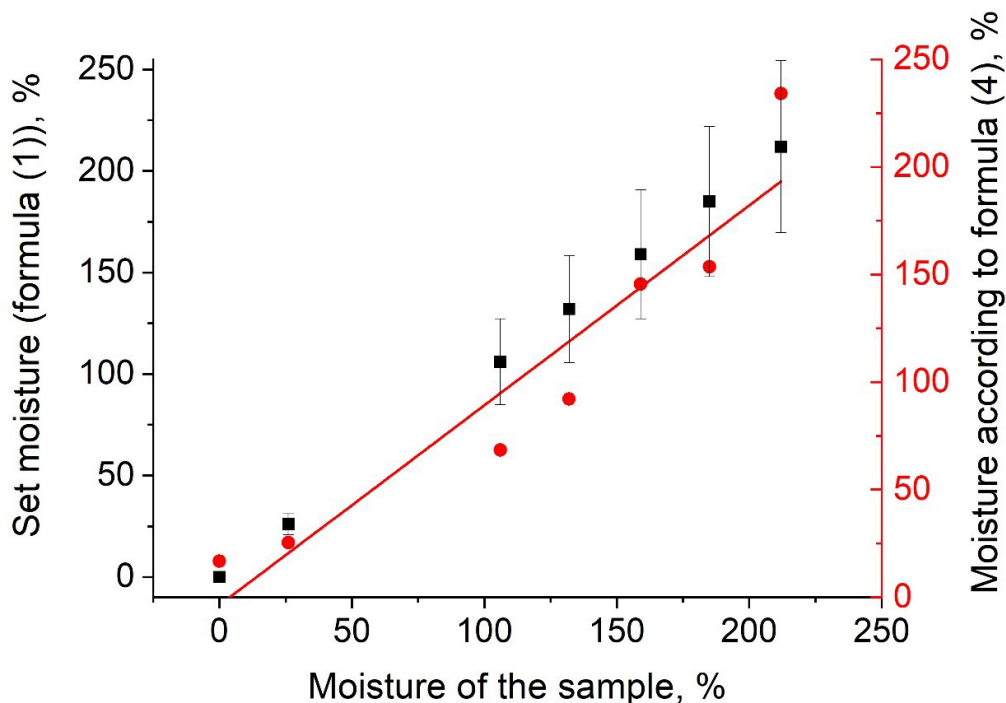


Рис. 11. Тарировка интенсивности полосы с волновым числом 1006 cm^{-1} на определение влажности алебастра методом ИК спектроскопии (формула (4)). Вертикальными отрезками показаны погрешности 20% (цвет онлайн)

Fig. 11. Adjustment of the band intensity with a wave number of 1006 cm^{-1} to determine the moisture content of alabaster by infrared spectroscopy (formula (4)). The vertical bars show the errors of 20% (color online)



в среднем порядка 20%, причем точность с ростом влажности возрастает.

Для повышения точности расчетов при малых влажностях можно использовать иной спектроскопический признак, например интенсивность полосы валентных колебаний H_2O в сочетании со своими выражениями типа (см. формулы (5)–(6)).

Взаимодействие сольватных оболочек

Согласно современным представлениям наличие водородных связей между молекулами воды и молекулярными включениями (в данной работе CaSO_4) приводит к возникновению водных кластеров. Оптимизация положения атомов в кластерах $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ позволяет исследовать особенности образования сольватных оболочек при гидратации алебаstra, исследовать взаимодействие сольватных оболочек и определить межатомные Ca-S расстояния.

На рис. 8 видно, что с ростом числа молекул воды n в кластере значение полной энергии взаимодействия атомов внутри группы CaSO_4 сначала резко возрастает, а начиная с $n = 8-9$, стремится к стабилизации. В то же время полная энергия всего кластера с ростом n продолжает линейно возрастать. Это можно трактовать как завершение формирования ближней структуры сольватных оболочек при наличии 8–9 молекул воды на одну молекулу CaSO_4 . Дальнейшее увеличение числа молекул воды приводит к формированию дальней пространственной структуры сольватных оболочек, как показано на рис. 7. Более удаленные молекулы воды меньше влияют на электронную и пространственную структуру фрагмента CaSO_4 кластера $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$. Нарушение монотонного характера зависимости изменения энергии фрагмента CaSO_4 от числа молекул (см. рис. 8) может быть связано с изомерией кластеров.

Сольватные оболочки, образующиеся при добавлении в кластер $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ менее 16 молекул воды, заметно взаимодействуют между собой, поскольку, как видно на рис. 7, при этом не рвутся химические связи в молекуле CaSO_4 . Расчет энергии диссоциации CaSO_4 с образованием Ca и SO_4 приводит к значению 6.23 эВ, что значительно больше энергии замороженной конфигурации фрагмента CaSO_4 из кластера $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{16}$, равной 1.14 эВ. В связи с этим можно предположить, что при влажности, превышающей 200%, в образце будут отсутствовать невзаимодействующие сольватные оболочки.

Результаты расчета изменения межатомного расстояния Ca-S при гидратации представлены

на рис. 12 черными квадратами. Черной линией приведена аппроксимация межъядерных расстояний Ca-S формулой

$$\Delta R = -0.444 \exp\left(-\frac{n}{8} \cdot 449\right) + 0.417. \quad (6)$$

Сравнение коэффициентов в показателях степеней экспонент формул (3) и (6) свидетельствует о том, что энергия взаимодействия в фрагменте CaSO_4 стремится к насыщению медленнее, чем расстояние между атомами Ca-S . Это может объясняться дополнительной атомной перестройкой атомов подсистемы SO_4 и связанной с этим перестройкой электронных оболочек.

Спектральное проявление гидратации можно продемонстрировать корреляцией между изменением межатомного Ca-S расстояния $\Delta R(W)$, шириной $\gamma(W)$, интенсивностью $I(W)$ полос образцов алебаstra с влажностями W и волновыми числами в диапазоне 990–1020 cm^{-1} . Эти полосы представлены на рис. 5 и 10. На рис. 12 синим и красным цветами обозначены результаты расчетов по формулам

$$\Delta R = \frac{80}{\gamma} = 0.62, \quad (7)$$

$$\Delta R = (I(W) - 1615.5) \cdot 0.018. \quad (8)$$

Корреляционные коэффициенты по Пирсону между результатами ΔR , рассчитанными методами квантовой химии и по формулам (7), (8), составили по шкале Чеддока 0.943 (сильная) и 0.897 (высокая) соответственно. На рис. 12 видно, что $n = 9$ можно считать началом процесса образования взаимодействующих сольватных оболочек. Немонотонное поведение энергии кластеров $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ при $n > 4$, возможно, связано с изомерией.

Валентные полосы воды в спектрах увлажненных образцов алебаstra

Спектральный способ исследования структуры кластеров $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ и увлажненных образцов алебаstra во многом связан с изучением полосы в диапазоне волновых чисел 2500–4000 cm^{-1} , где проявляются валентные моды колебаний воды. Интерес к этой области спектра связан с тем, что спектральное распределение сил осцилляторов валентных мод колебаний чувствительно к уровню взаимодействия молекулы с их окружением [18] и определяется водородными связями (см. рис. 7).

На рис. 13 представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований

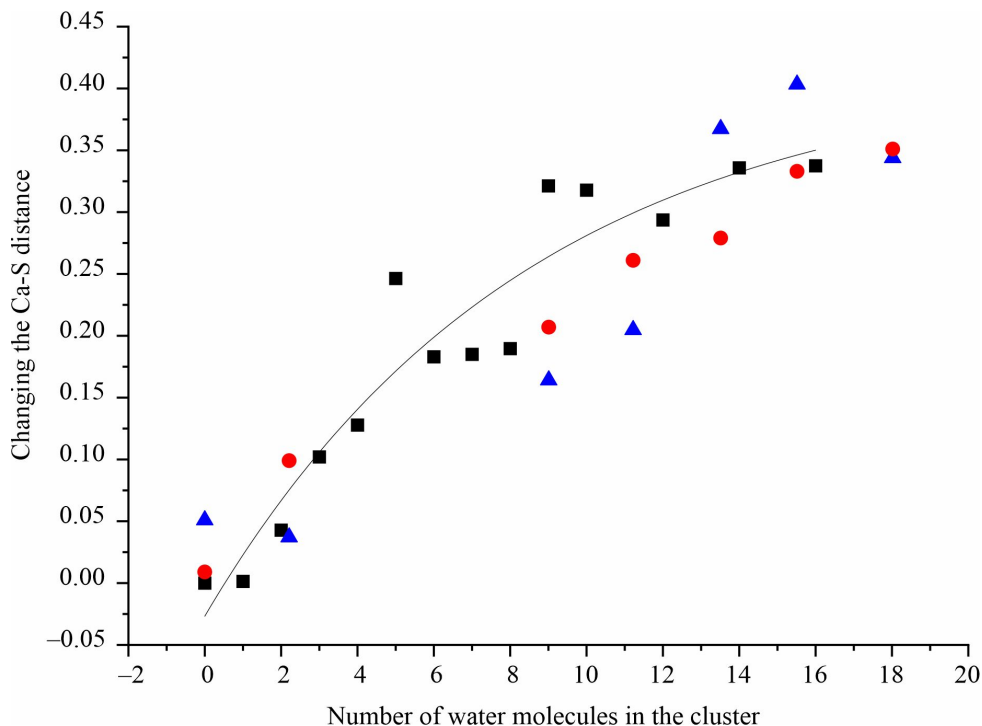


Рис. 12. Изменение Ca–S расстояния (а. е.) при гидратации алебастра (■). Сплошной линией показаны результаты расчета по формуле (6). Синим (▲) и красным (●) цветами обозначены результаты расчетов по формулам (7) и (8) соответственно (цвет онлайн)

Fig. 12. Change of Ca–S distance (a.u.) during alabaster hydration (■). The solid line shows the results of calculations by formula (6). Blue (▲) and red (●) colors indicate the results of calculations by formula (7) and (8), respectively (color online)

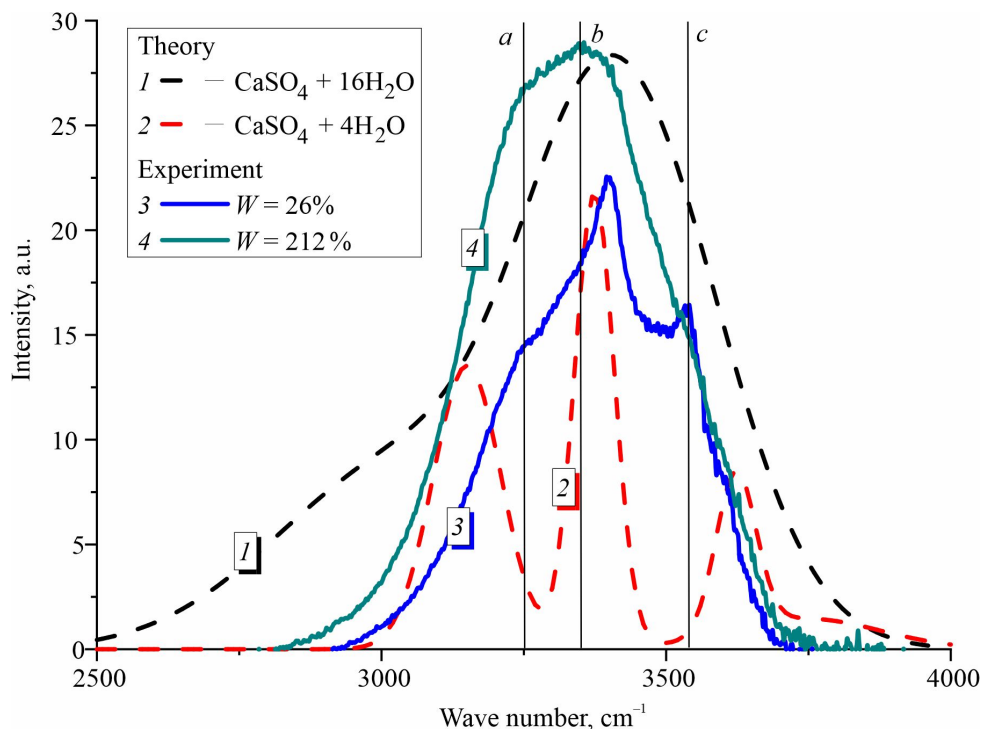


Рис. 13. Экспериментальные (сплошные линии) и теоретические (штриховые линии) полосы валентных колебаний воды. Положение наиболее контрастных максимумов (a–c) в экспериментальных полосах показано вертикальными линиями (цвет онлайн)

Fig. 13. Experimental (solid lines) and theoretical (dashed lines) bands of the valence vibrations of water. The positions of the most contrasting maxima (a–c) in the experimental bands are shown by vertical lines (color online)



формы полосы валентных колебаний молекул воды в образцах алебаstra разной влажности. Форма теоретической полосы получена суммированием гауссовых кривых, представляющих отдельные колебательные линии и имеющие соответствующие интенсивности и ширины. Видно, что при повышении влажности образцов в экспериментальных полосах положение наиболее контрастных максимумов (см. рис. 13, линии а–с) практически не меняется, в то время как ширина и интенсивность возрастают.

Из сравнения теоретических и экспериментальных спектров видно, что спектральная протяженность теоретических полос превышает экспериментальную. При этом теория хорошо передает спектральное положение особенности (см. рис. 13, линия б). Для передачи относительной интенсивности компонент экспериментального спектра при влажности 26% при расчетах формы использованы разные ширины линий. Для компонент с волновыми числами 3150 см^{-1} и 3708 см^{-1} использована ширина 60 см^{-1} , для компонент при 3374 см^{-1} и $3622.74\text{ см}^{-1} - 35\text{ см}^{-1}$. При увеличении влажности выше 100% ширина компонент в области $3700-4000\text{ см}^{-1}$ оценена равной 200 см^{-1} , а в области $3700-4000\text{ см}^{-1} - 120\text{ см}^{-1}$. Отмеченные недостатки теоретического подхода можно объяснить ограниченностью числа использованных кластеров при моделировании свойств исследованных образцов. Вместе с этим согласие теории и эксперимента можно считать удовлетворительным.

Выводы

В работе измерены и рассчитаны инфракрасные спектры алебаstra (строительного гипса) разной влажности в среднем инфракрасном диапазоне от 500 до 4000 см^{-1} .

Сравнение экспериментальных и теоретических спектров в диапазоне волновых чисел $3500-3900\text{ см}^{-1}$ позволило отнести использованный порошок алебаstra к совокупности кластеров разного размера: $2(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5})$, $2(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5} + 0.5\text{H})$, $4(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5})$, включая и кластер кристаллического гипса $2(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2)$.

Исследование полученных экспериментально инфракрасных спектров образцов алебаstra разной влажности (0, 26, 106, 132, 159, 185 и 212%) при температуре 23°C показало, что зависимость формы и спектрального положения наиболее интенсивных полос спектра формируется в диапазоне влажностей 0% – 100%. В диапазоне

влажностей 100–200% изменение формы полосы незначительно.

Для интерпретации экспериментальных результатов выполнена оптимизация пространственного положения атомов в кластерах $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ при изменении n от 0 до 16. Это позволило изучить механизм гидратации алебаstra, установить характер колебаний атомов, приводящих к возникновению полос спектров, а также получить феноменологические уравнения, связывающие электронные и пространственные свойства кластеров с влажностью исследованных образцов.

Достигнуто хорошее согласие теоретических и экспериментальных форм полос, а их зависимость от влажности позволяет создавать экспресс-методику ее определения.

Расчет энергии диссоциации алебаstra и предположение об отсутствии невзаимодействующих сольватных оболочек даже при высоких влажностях делает актуальным исследование гидратации алебаstra вблизи поверхностей глинистых частиц, что может оказаться важным при решении прикладных задач.

References

1. Pegau W. S., Gray D., Zaneveld J. R. V. Absorption and attenuation of visible and near-infrared light in water: Dependence on temperature and salinity. *Applied Optics*, 1997, vol. 36, iss. 24, pp. 6035–6046. <https://doi.org/10.1364/AO.36.006035>
2. Max J.-J., Gessinger V., van Driessche C., Larouche P., Chapados C. Infrared spectroscopy of aqueous ionic salt solutions at low concentrations. *J. Chem. Phys.*, 2007, vol. 126, iss. 18, article no. 184507. <https://doi.org/10.1063/1.2717184>
3. Cheng-Wen Liu, Feng Wang, Lijiang Yang, Xin-Zheng Li, Wei-Jun Zheng, Yi Qin Gao. Stable salt-water cluster structures reflect the delicate competition between ion-water and water-water interactions. *J. Phys. Chem. B*, 2014, vol. 118, iss. 3, pp. 743–751. <https://doi.org/10.1021/jp408439j>
4. Tandy J. D., Feng C., Boatwright A., Sarma G., Sadoon A. M., Shirley A., Rodrigues N. D., Cunningham E. M., Yang S., Ellis A. M. Communication: Infrared spectroscopy of salt-water complexes. *J. Chem. Phys.*, 2016, vol. 144, article no. 121103. <https://doi.org/10.1063/1.4945342>
5. Mizoguchi A., Ohshima Y., Endo Y. Microscopic hydration of the sodium chloride ion pair. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, vol. 125, iss. 7, pp. 1716–1717. <https://doi.org/10.1021/ja028522x>
6. Christian P. P., Mark S. G. Solvation of sodium chloride: An effective fragment study of $\text{NaCl}(\text{H}_2\text{O})_n$. *J. Phys. Chem. A*, 1999, vol. 103, pp. 4162–4166. <https://doi.org/10.1021/jp984806l>



7. Olleta A. C., Lee H. M., Kim K. S. Ab initio study of hydrated sodium halides $\text{NaX}(\text{H}_2\text{O})(1-6)$ ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$). *J. Chem. Phys.*, 2006, vol. 124, iss. 2, article no. 024321. <https://doi.org/10.1063/1.2147283>
8. Hou G. L., Liu C. W., Li R. Z., Xu H. G., Gao Y. Q., Zheng W. J. Emergence of solvent-separated Na^+-Cl^- ion pair in salt water: Photoelectron spectroscopy and theoretical calculations. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, vol. 8, iss. 1, pp. 13–20. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b02670>
9. Wei Z. Y., Yang L. J., Gong S. Y., Xu H. G., Xu X. L., Gao Y. Q., Zheng W. J. Comparison of the microsolvation of CaX_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in water: Size-selected anion photoelectron spectroscopy and theoretical calculations. *J. Phys. Chem. A*, 2021, vol. 125, iss. 16, pp. 3288–3306. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c00573>
10. Granovsky A. A. *Firefly version 8*. Available at: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (accessed October 3, 2022).
11. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.*, 1993, vol. 14, no. 11, pp. 1347–1363. <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
12. Bode B. M., Gordon M. S. MacMolPlt: A graphical user interface for GAMESS. *J. Mol. Graph. Model.*, 1998, vol. 16, iss. 3, pp. 133–138. [https://doi.org/10.1016/s1093-3263\(99\)00002-9](https://doi.org/10.1016/s1093-3263(99)00002-9)
13. Morozov A., Nazdracheva T., Kochur A., Yavna V. Manifestation of hydration of Na^+ and Cl^- ions in the IR spectra of NaCl aqueous solutions in the range of $2750-4000 \text{ cm}^{-1}$. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2023, vol. 287 (Pt. 2), article no. 122119. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.122119>
14. Downs R. T., Hall-Wallace M. The American mineralogist crystal structure database. *American Mineralogist*, 2003, vol. 88, pp. 247–250.
15. Darling B. T., Dennison D. M. The Water vapor molecule. *Phys. Rev.*, 1940, vol. 57, pp. 128–139.
16. Benedict W. S., Gailar N., Plyler E. K. Rotation-vibration spectra of deuterated water vapor. *J. Chem. Phys.*, 1956, vol. 24, pp. 1139–1165. <https://doi.org/10.1063/1.1742731>
17. Morozov A., Nazdracheva T., Kochur A., Yavna V. Effect of sodium chloride on the profiles of the IR spectrum bands of kaolinite at moistures under plastic limit. *Crystals*, 2022, vol. 12, iss. 9, article no. 1224. <https://doi.org/10.3390/cryst12091224>
18. Brubach J. B., Mermet A., Filabozzi A., Gerschel A., Roy P. Signatures of the hydrogen bonding in the infrared bands of water. *J. Chem. Phys.*, 2005, vol. 122, article no. 184509. <https://doi.org/10.1063/1.1894929>

Поступила в редакцию 13.02.2023; одобрена после рецензирования 28.03.2023; принята к публикации 10.04.2023
 The article was submitted 13.02.2023; approved after reviewing 28.03.2023; accepted for publication 10.04.2023



БИОФИЗИКА И МЕДИЦИНСКАЯ ФИЗИКА

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 3. С. 238–244
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2023, vol. 23, iss. 3, pp. 238–244
<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-3-238-244>, EDN: LJMYYA

Article

Effect of pH and ionic strength on the photoluminescence of size-fractionated AgInS₂/ZnS quantum dots

T. S. Ponomaryova[✉], V. V. Olomsкая, A. S. Novikova, I. Yu. Goryacheva

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

Tatiana S. Ponomaryova, tatyanka.ponomareva.97@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8472-4596>

Vera V. Olomsкая, o-v-v99@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9065-1648>

Anastasiya S. Novikova, novikova.anastasiya.18@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8444-5562>

Irina Yu. Goryacheva, goryachevaiy@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1781-6180>

Abstract. Background and Objectives: Cellular labeling with fluorescent molecules appears to be one of the key methods of cell biology that continues to evolve with the advent of new fluorescent probes possessing unique properties. Ternary AgInS₂/ZnS quantum dots occupy a special position compared to other fluorescent molecules due to their size-adjustable photoluminescence combined with broadband excitation and long emission lifetime. For the use of quantum dots of AgInS₂/ZnS composition as a fluorescent probe in *in vitro* applications, they should have low physiological toxicity and good stability in physiological pH range. The objective of this work is therefore to evaluate the change of photoluminescent properties of AgInS₂/ZnS quantum dots with changing pH of the medium and ionic strength. **Materials and Methods:** To evaluate the effect of pH and ionic strength on the photoluminescence properties of AgInS₂/ZnS quantum dots, a size-selective precipitation procedure was carried out and the photoluminescence and absorption spectra of the quantum dot fractions were analyzed. **Results:** Ternary photoluminescent AgInS₂/ZnS quantum dots stabilized in water by thioglycolic acid have been obtained by direct synthesis. Size-selective precipitation allowed to discriminate of 11 AgInS₂/ZnS quantum dots fractions from the initial ensemble, revealing distinctly various optical properties. The effect of different pH and ionic strengths on the photoluminescent properties of AgInS₂/ZnS quantum dots fractions has been studied. While in strong acidic and basic media the dramatic changes have been observed, the pH and ionic strength range corresponding to the biological fluids has shown no significant influence on the photoluminescent properties of all quantum dots fractions. **Conclusion:** This indicates the potential application of these nanoobjects as photoluminescent probes in various bioapplications. **Keywords:** photoluminescence, ternary quantum dots, pH, ionic strength, stability

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 21-73-00102).

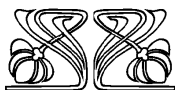
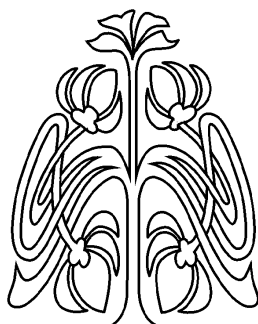
For citation: Ponomaryova T. S., Olomsкая V. V., Novikova A. S., Goryacheva I. Yu. Effect of pH and ionic strength on the photoluminescence of size-fractionated AgInS₂/ZnS quantum dots. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2023, vol. 23, iss. 3, pp. 238–244. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-3-238-244>, EDN: LJMYYA

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

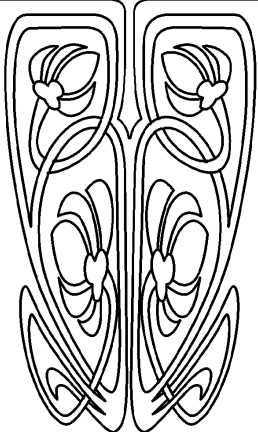
Научная статья
УДК 53.044

Влияние pH и ионной силы на фотолюминесценцию
фракционированных по размеру квантовых точек AgInS₂/ZnS

© Ponomaryova T. S., Olomsкая V. V., Novikova A. S.,
Goryacheva I. Yu., 2023



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Т. С. Пономарева[✉], В. В. Оломская, А. С. Новикова, И. Ю. Горячева

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

Пономарева Татьяна Сергеевна, аспирант кафедры общей и неорганической химии Института химии, tatyanka.ponomareva.97@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8472-4596>

Оломская Вера Владимировна, магистрант кафедры общей и неорганической химии Института химии, o-v-v99@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9065-1648>

Новикова Анастасия Сергеевна, кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории неорганической химии Института химии, novikova.anastasiya.18@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8444-5562>

Горячева Ирина Юрьевна, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии, директор Института химии, goryachevaiy@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1781-6180>

Аннотация. Маркировка клеток флуоресцентными молекулами представляется одним из ключевых методов клеточной биологии, который продолжает развиваться с появлением новых флуоресцентных зондов, обладающих уникальными свойствами. Тройные квантовые точки состава AgInS₂/ZnS занимают особое положение по сравнению с другими флуоресцентными молекулами благодаря регулируемой по размеру фотолюминесценции в сочетании с широкополосным возбуждением и большим временем жизни излучения. Для применения квантовых точек состава AgInS₂/ZnS в качестве флуоресцентного зонда в *in vitro* приложениях они должны обладать низкой физиологической токсичностью и хорошей стабильностью в физиологическом диапазоне pH. Поэтому целью работы является оценка изменения фотолюминесцентных свойств квантовых точек AgInS₂/ZnS при изменении pH среды и ионной силы. Тройные фотолюминесцентные квантовые точки AgInS₂/ZnS, стабилизированные в воде тиогликолевой кислотой, были получены прямым синтезом. Размерно-селективное осаждение позволило выделить из исходного ансамбля 11 фракций квантовых точек AgInS₂/ZnS, проявляющих заметно различные оптические свойства. Исследовано влияние pH и ионных сил на фотолюминесцентные свойства фракций квантовых точек AgInS₂/ZnS. Если в сильнокислой и основной средах наблюдались резкие изменения, то в диапазоне pH и ионной силы, соответствующих биологическим жидкостям, существенного влияния на фотолюминесцентные свойства всех фракций квантовых точек не наблюдалось. Это свидетельствует о возможности использования данных нанообъектов в качестве флуоресцентных зондов в различных биоприложениях.

Ключевые слова: фотолюминесценция, квантовые точки, pH, ионная сила, стабильность

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-00102).

Для цитирования: Пономарева Т. С., Оломская В. В., Новикова А. С., Горячева И. Ю. Влияние pH и ионной силы на фотолюминесценцию фракционированных по размеру квантовых точек AgInS₂/ZnS // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 3. С. 238–244. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-3-238-244>, EDN: LJMYYA

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

1. Introduction

Semiconductor nanocrystals – quantum dots (QDs) can play an important role in many applications, such as living cells and tissues bioimaging, targeted drug delivery, immunoassays, biosensors [1–3]. Many of these applications have been developed using cadmium and lead chalcogenides based QDs, but their cells and tissues toxicity are a concern [4]. Compared to binary QDs, indium-based ternary QDs, particularly CuInS₂ and AgInS₂ (AIS), combine high photostability, high optical absorption, large Stokes shift, wide absorption and photoluminescence (PL) bands [5], long PL lifetime [6] and marked size dependence of the PL maximum in the absence of toxic metals in the composition. To protect QDs from environmental influences and to improve PL and colloidal characteristics, a shell of a broader band semiconductor (ZnS) is applied on the surface of the ternary QD core. Among many methods for the synthesis of ternary core/shell QDs, the hot-injection method is used most effectively to control the QDs size and morphology due to the high temperature of synthe-

sis and the use of long-chain organic molecules as ligands [7–11]. However, organic long-chain ligands have hydrophobic properties that do not allow the synthesized QDs to be used in biological applications without the surface modification step [12]. Surface modification of colloidal QDs with short-chain multifunctional ligands such as 1-thioglycerol, thioglycolic acid, 3-mercaptopropionic acid, L-cysteine and glutathione ensures their stability in biomedical media and water [4]. Surface modification of colloidal QDs with such acids ensures their stability in biomedical media and water [4]. The nature and strength of the interaction between the surface ligands and QDs will determine the optical properties and stability of QDs [13]. Thio-group of the mercaptoacid molecules binds to the surface of the QD, and the carboxylic group exits into solution and creates a negative charge on the QD surface as a result of partial dissociation. Accordingly, methods for the direct synthesis of QDs in polar media, particularly water, have the advantages of milder synthesis conditions, the absence of an inert atmosphere and the absence of



organic solvent impurities [14]. Nevertheless, QDs obtained by aqueous methods often have less efficient optical properties [15, 16]. However, there are works in which hydrophilic ternary QDs with PL quantum yields (PL QY) up to 60–70% have been successfully obtained using mercaptoacids as surface ligands [17–21].

Despite the presence of a protective mercaptoacid layer, the large surface-to-volume ratio makes colloidal QDs sensitive to the environment [22]. Therefore using QDs as PL nanoobjects in bioapplications requires consideration of their behavior in biological environments, characterized by different pH and ionic strength. This encouraged us to study the effect of ionic strength and pH on the PL intensity and shape of spectra of different AIS/ZnS QDs capped with thioglycolic acid.

2. Experimental Section

2.1 Materials

All chemicals were of the highest purity commercially available and were used without further purification. Silver nitrate (AgNO_3 , 99.0%), indium chloride (InCl_3 , 99.9%), thioglycolic acid (TGA, 98.0%), sodium sulfide anhydrous (Na_2S , 90%+), ammonia solution (5 M), zinc (II) acetate anhydrous ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), nitric acid (70%) were purchased from Sigma Aldrich (United States). Sodium chloride, hydrogen chloride and 2-propanol were received from Ekos-1 (Russia). The water used throughout this research was obtained by a Milli-Q water purification system (18.2 $\text{M}\Omega\text{-cm}$, Millipore, Germany).

2.2 Method of size-selected AIS/ZnS QDs preparation

Size-selected QDs capped with TGA were prepared according to the precipitation procedure described in the literature [23] (codenamed fractions #1–11). The molar ratio of precursors for the synthesis of QDs fractions was $\text{Ag} : \text{In} : \text{S} : \text{Zn} = 1 : 7 : 10 : 10$. For the investigation of the pH and ionic strength effects QD fractions, #2 QDs 605 ($\lambda_{\text{PL}} = 605 \text{ nm}$), #6 QDs 566 ($\lambda_{\text{PL}} = 566 \text{ nm}$) and #9 QDs 540 ($\lambda_{\text{PL}} = 540 \text{ nm}$) were adjusted to an optical density of 0.1 ($\lambda = 360 \text{ nm}$).

2.3 Protocol of the pH influence on the optical properties of AIS/ZnS QDs fractions studying

To vary pH, HCl (0.1 M) and NaOH (0.1 M) were added dropwise to 10 mL of QD fraction solutions until the desired pH values (range 2–12) were

reached. The effects of dilution and ionic strength can be neglected because these volumes are too small $< 0.1 \text{ mL}$ to significantly change the QDs concentration. A portion of 2 mL was placed in a cuvette to record absorption and PL spectra.

2.4 Protocol of the ionic strength influence on the optical properties of AIS/ZnS QDs fractions studying

For the investigation of the ionic strength, in the wells of the microplate, 50 μL of QDs were mixed with 50 μL of an aqueous solution of a sodium chloride with certain ionic strength to archive the ionic strength in final solution 0–1 M. Next, the PL spectra were recorded using a 96-well microplate reader.

2.5 Equipment

The synthesis of the AIS core and AIS/ZnS core/shell QDs was performed with automated synthesis system Atlas (Syrris, United Kingdom). Centrifuge 5430R Eppendorf with centrifuge bowl F-35-6-30 (radius 10.5 cm) (Germany) was used for purification and size-selective QDs precipitation. UV–VIS absorption spectra were recorded on a Shimadzu UV-1800 spectrometer (Shimadzu, Japan) in a standard 10-mm quartz cuvette. PL spectra of QDs were recorded by a fluorescence spectrophotometer Cary Eclipse (Agilent Technologies, Australia) in a 10-mm quartz cuvette. PL intensity for ionic strength analysis was recorded a BioTek Synergy H1 hybrid reader (BioTek Instruments Inc., United States) in a 96-well plate. The pH of the solutions was determined using an Ohaus a-AB33PH table pH meter (United States).

3. Results and Discussion

AIS/ZnS QDs were obtained using the solvent boiling point heating method. Silver nitrate – soft Lewis acid was used as an Ag^+ precursor, which interacted with the sulfhydryl group of thioglycolic acid to form a complex, resulting in a pale yellow solution. An ammonia solution was added to obtain a pH of 8–9 and the solution became colorless. InCl_3 (containing HNO_3), which is a strong Lewis acid [18], was used as an In^{3+} precursor. Na_2S was used as a sulphur source because of its direct solubility in water and high reactivity. When it was added, the reaction mixture turned bright yellow, which was the typical color of AIS formed by cation exchange. The solution was heated for half an hour at 96°C to form AIS nanocrystals. To protect the cores from



photodegradation and further enhance their PL properties, a shell of ZnS was grown in the second stage of synthesis by thermal decomposition of zinc thioglycolate at 96°C for half an hour.

It is worth noting that a feature of this synthesis technique is the wide distribution of QDs' size and properties, which requires a fractionation by size. The addition of 2-propanol to the obtained colloid of QDs caused their agglomeration due to the disturbance of electrostatic repulsion associated with the protonation of the ligand on the surface towards the uncharged form of COOH [24, 25]. This procedure resulted in 11 QDs fractions with the orange to green PL emission, as it is presented in Fig. 1. With increasing of fraction number, the size of QDs decreased, as evidenced by the shift of the absorption band edge towards low wavelengths in the absorption spectra and

the blue shift of the maximum of the PL band from 611 nm for fraction #1 to 527 for fraction #11 observed in the PL spectra. At the same time, the PL intensity was maximal for the intermediate fractions, which correlated with the PL QY and is consistent with the literature data [9].

For the *in vivo* application of these QDs it is important to evaluate the possible change in their properties due to the physiological environment. For a detailed study, we chose QD fractions with maximum color contrast: #2 QDs 605 (~3.5–4 nm); #6 QDs 566 (~3 nm), #9 QDs (~2 nm), from the original parent colloid [9], characteristics are given in Table 1.

Figure 2, *a* shows the effect of ionic strength on the PL intensity of selected QDs fractions by changing the NaCl concentration in the solution.

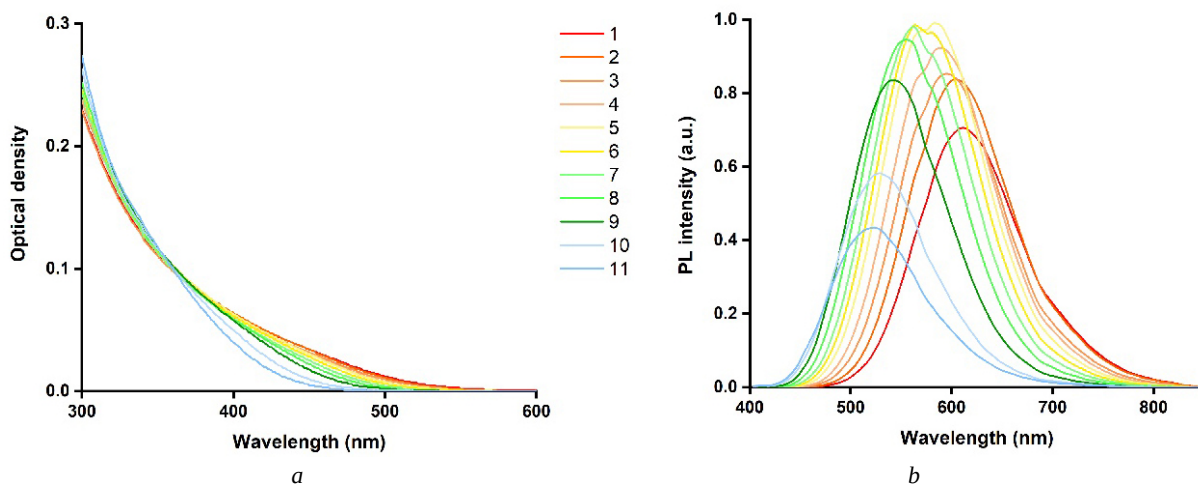


Fig. 1. Absorption (*a*) and PL (*b*) spectra of AIS/ZnS QDs fractions #1–11. Optical density of samples = 0.1; $\lambda = 360$ nm (color online)

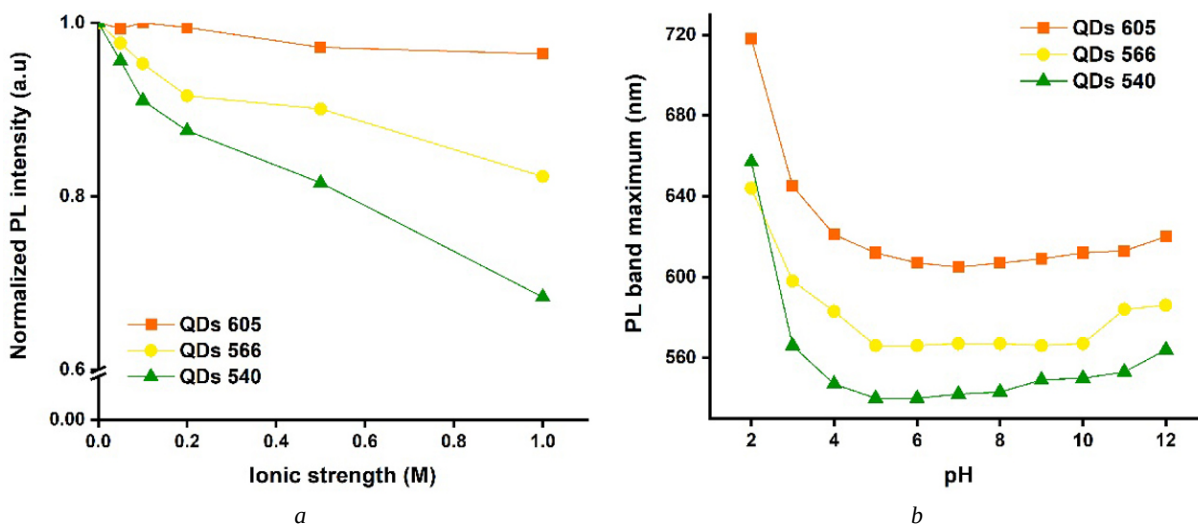


Fig. 2. Dependence of the normalized PL intensity of the QDs fractions on ionic strength (*a*) and dependence of the PL band maximum wavelength on pH (*b*) for the #2 QDs 605, #6 QDs 566 and #9 QDs 540 AIS/ZnS fractions (color online)



Table 1. Characteristics of selected AIS/ZnS QD fractions

Fraction number	λ_{PL} , nm	PL QY, %	Size [9]*, nm
#2	605	29	~3.5
#6	566	51	~3
#9	540	37	~2

* From high-resolution transmission electron microscopy.

As can be seen, decrease in the PL intensity of the QDs fractions was observed, as the ionic strength increased (Fig. 2, a). The position of the maximum of the PL peak does not change. Possibly, sodium cations form a cloud of counterions near the negatively charged surface of QDs and change the local electric field and the charge state of QD shell. These increase the probability of localization of the charge carrier on defects of nanocrystals and

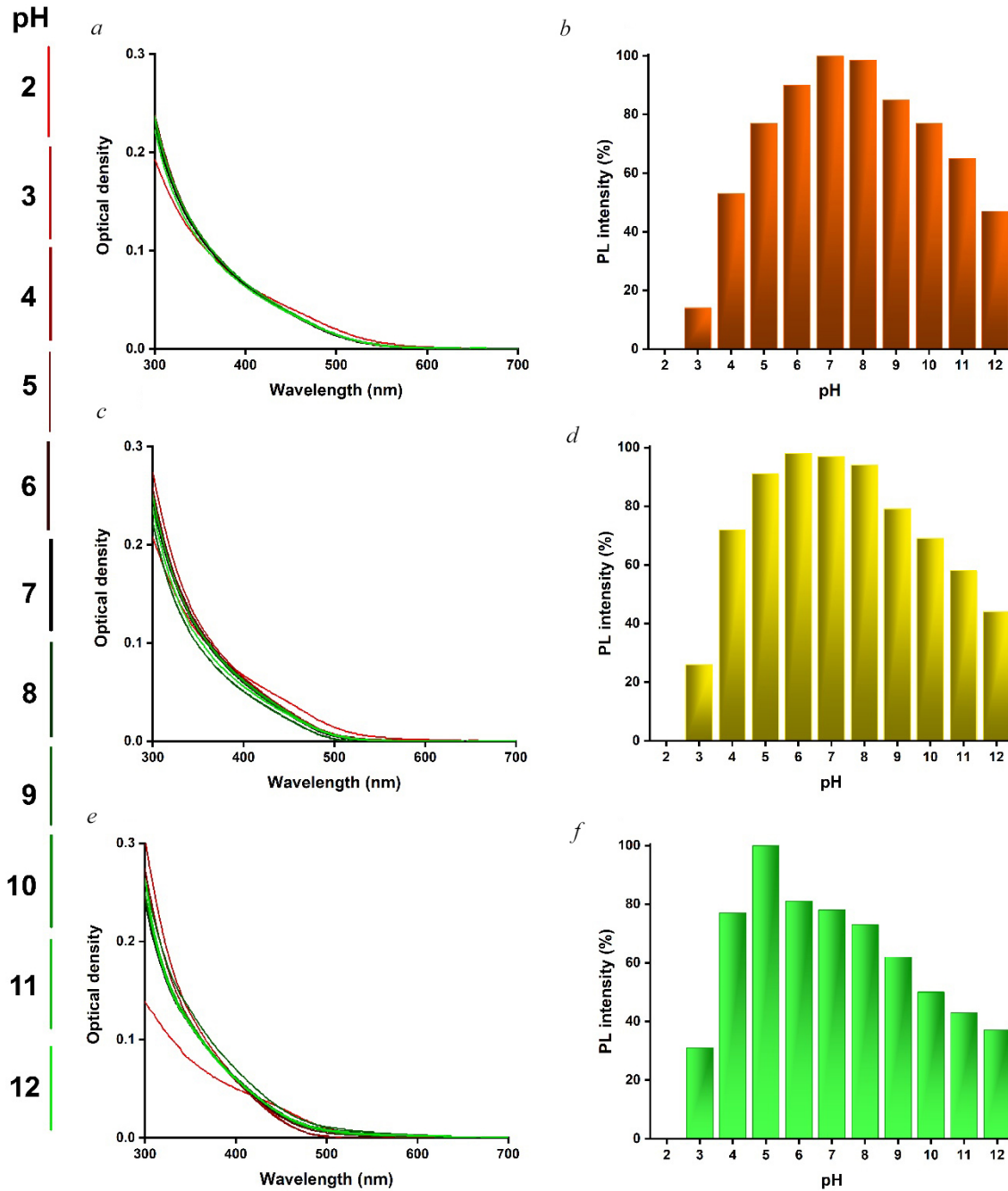


Fig. 3. Absorption spectra and PL intensity at different pH values for AIS/ZnS #2 QDs 605 (a and b), # 6 QDs 566 (c and d) and #9 QDs 540 (e and f) fractions. Optical density of samples = 0.1; $\lambda = 360$ nm (color online)



thus contributes to a decrease in the PL intensity. It should be noted that for all ionic strength values, the decrease in PL intensity is most pronounced for #9 QDs 540, and least pronounced for #2 QDs 605. Apparently, this effect is largely due to the amount of the TGA-layer and the number of defects in the lattice of the QDs. For #9 QDs 540, which are smaller compared to orange QDs, the contribution of surface defects is higher due to a larger surface-to-volume ratio and the amount of the TGA-layer is smaller. Nevertheless, under most applicable biological media, the ionic strength is 0.1–0.15 M, at which the PL intensity for all QDs fractions changes insignificantly (< 10%).

The effect of pH on the PL properties of the QDs fractions was evaluated by adding 0.1 M HCl and NaOH solutions. In a strongly acidic environment (pH = 2) in the absorption spectra of the #9 QDs 540 fraction solution the character of the curve changes reflect the formation of aggregates (Fig. 3, e). The appearance of aggregates with decreasing pH is probably due to the breakdown of the protective sheath on the QD surface. At intermediate pH values, the interaction between the QDs and the capping agent is apparently strong enough and the capping agent protects the QDs more effectively, so there are few changes in the absorption spectra. Similar phenomena in the absorption spectra were observed for #2 QDs 605 and #6 QDs 566 as shown in Fig. 3, a, b. However, it is worth noting that for the #9 QDs 540 fraction, the differences in absorption spectra in acidic medium were more pronounced than for #2 QDs 605 and #6 QDs 566. For #2 QDs 605 the PL intensity in acidic medium decreases more significantly than for #9 QDs 540 (Fig. 3, b, d, f). This is due to the inhibition of dissociation processes in an acidic environment (pH = 2–4), which decrease the negative charge on the QD surface. The more effective quenching of PL intensity in an acidic environment for #2 QDs 605 can be due to the presence of more TGA on the surface of #2 QDs 605 compared to #9 QDs 540. Whereas in an alkaline environment an inverse relationship is observed for #2 QDs 605. This is due to the deprotonation of the carboxyl group in alkaline medium (pH = 8–12), which creates electrostatic steric barriers and provides greater stability of QDs. In addition, a decrease in pH for all fractions of QDs resulted in a shift of the PL band maximum to the red region (Fig., 2 b). It should be noted here that in the pH range of 5–8 the red shift of the PL maximum was practically not observed, but at very low and high pH values the shift became noticeably large. These results indicate a sufficiently strong coordination bond between the ligands and QDs in the

pH range of 5–8. The retention of PL of QDs in the pH range corresponding to the physiological values of biological fluids demonstrates the advantages of using these QDs in bioanalysis and medicine.

Conclusions

In summary, we have reported the study of the PL properties of the ternary AIS/ZnS QDs fractions as a function of pH and ionic strength. In strongly acidic and strongly alkaline environments, a breakdown of the protective shell leading to structure and surface changes, as indicated by a shift of the PL maximum into the long-wave region and a strong drop in the PL intensity. The effect of reduced PL intensity at different ionic strengths was more pronounced for #9 QDs 540, indicating a greater contribution from surface defects due to the larger surface-to-volume ratio for the smaller QDs as well as a reduced stabilizing agent on the surface. Nevertheless, optical spectroscopy studies have shown that at intermediate pH levels, the PL intensity and the PL maximum undergo less change for the selected QD fractions. This suggests that the interaction between QDs and the capping agent is quite strong and that the capping agent protects QDs more effectively in the pH range that most corresponds to the physiological pH values of biological fluids.

References

1. Badilli U., Mollarasouli F., Bakirhan N. K., Ozkan Y., Ozkan S. A. Role of quantum dots in pharmaceutical and biomedical analysis, and its application in drug delivery. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2020, vol. 131, article no. 116013. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116013>
2. Novikova A. S., Ponomaryova T. S., Goryacheva I. Y. Fluorescent AgInS/ZnS quantum dots microplate and lateral flow immunoassays for folic acid determination in juice samples. *Microchimica Acta*, 2020, vol. 187, pp. 1–9. <https://doi.org/10.1007/s00604-020-04398-1>
3. Kirmani A. R., Luther J. M., Abolhasani M., Amassian A. Colloidal quantum dot photovoltaics: Current progress and path to gigawatt scale enabled by smart manufacturing. *ACS Energy Letters*, 2020, vol. 5, iss. 9, pp. 3069–3100. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c01453>
4. Kargozar S., Hoseini S. J., Milan P. B., Hooshmand S., Kim H. W., Mozafari M. Quantum dots: A review from concept to clinic. *Biotechnology Journal*, 2020, vol. 15, iss. 12, article no. 2000117. <https://doi.org/10.1002/biot.202000117>
5. Martynenko I. V., Baimuratov A. S., Weigert F., Soares J. X., Dharmo L., Nickl P., Doerfel I., Pauli J., Rukhlenko I. D., Baranov A. V., Resch-Genger U. Photoluminescence of Ag-In-S/ZnS quantum dots: Excitation energy dependence and low-energy electronic structure. *Nano Research*, 2019, vol. 12, pp. 1595–1603. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2398-4>



6. Dharmo L., Wegner K. D., Würth C., Häusler I., Hodoroaba V. D., Resch-Genger U. Assessing the influence of microwave-assisted synthesis parameters and stabilizing ligands on the optical properties of AIS/ZnS quantum dots. *Scientific Reports*, 2022, vol. 12, iss. 1, pp. 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-25498-3>
7. Delices A., Moodelly D., Hurot C., Hou Y., Ling W. L., Saint-Pierre C., Gasparutto D., Noguees G., Reiss P., Kheng K. Aqueous synthesis of DNA-functionalized near-infrared AgInS₂/ZnS core/shell quantum dots. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2020, vol. 12, iss. 39, pp. 44026–44038. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11337>
8. Luo L., Huang H., Feng P., Pan C., Kong F., Zhai L. Air-stable synthesis of near-infrared AgInSe₂ quantum dots for sensitized solar cells. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, vol. 626, article no. 127071. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127071>
9. Xiang W., Xie C., Wang J., Zhong J., Liang X., Yang H., Luo L., Chen Z. Studies on highly luminescent AgInS₂ and Ag-Zn-In-S quantum dots. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 588, pp. 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.188>
10. Zhang Y., Zhang Z., Liu Y., Gao H., Mao Y. Short-chain ligands capped CuInSe₂ quantum dots as hole transport material for inverted perovskite solar cells. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020, vol. 120, article no. 105267. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105267>
11. Liu L., Li H., Liu Z., Xie Y. H. Structure and band gap tunable CuInS₂ nanocrystal synthesized by hot-injection method with altering the dose of oleylamine. *Materials and Design*, 2018, vol. 149, pp. 45–152. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.04.015>
12. Miropoltsev M., Wegner K. D., Häusler I., Hodoroaba V. D., Resch-Genger U. Influence of hydrophilic thiol ligands of varying denticity on the luminescence properties and colloidal stability of quaternary semiconductor nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry C*, 2022, vol. 126, iss. 47, pp. 20101–20113. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c05342>
13. Mandal A., Tamai N. Influence of acid on luminescence properties of thioglycolic acid-capped CdTe quantum dots. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, vol. 112, iss. 22, pp. 8244–8250. <https://doi.org/10.1021/jp801043e>
14. Muñoz R., Santos E. M., Galan-Vidal C. A., Miranda J. M., Lopez-Santamarina A., Rodriguez J. A. Ternary quantum dots in chemical analysis. Synthesis and detection mechanisms. *Molecules*, 2021, vol. 26, iss. 9, article no. 2764. <https://doi.org/10.3390/molecules26092764>
15. Stroyuk O., Raevskaya A., Gaponik N. Solar light harvesting with multinary metal chalcogenide nanocrystals. *Chemical Society Reviews*, 2018, vol. 47, iss. 14, pp. 5354–5422. <https://doi.org/10.1039/c8cs00029h>
16. Oluwafemi O. S., May B. M. M., Parani S., Tsolekile N. Facile, large scale synthesis of water soluble AgInSe₂/ZnSe quantum dots and its cell viability assessment on different cell lines. *Materials Science and Engineering C*, 2020, vol. 106, article no. 110181. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110181>
17. Rivaux C., Akdas T., Yadav R., El-Dahshan O., Moodelly D., Ling W. L., Aldakov D., Reiss P. Continuous flow aqueous synthesis of highly luminescent AgInS₂ and AgInS₂/ZnS quantum dots. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, vol. 126, iss. 48, pp. 20524–20533. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c06849>
18. Soares J. X., Wegner K. D., Ribeiro D. S. M., Melo A., Häusler I., Santos J. L. M., Resch-Genger U. Rationally designed synthesis of bright AgInS₂/ZnS quantum dots with emission control. *Nano Research*, 2020, vol. 13, pp. 2438–2450. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2876-8>
19. Dharmo L., Carulli F., Nickl P., Wegner K. D., Hodoroaba V. D., Würth C., Brovelli S., Resch-Genger U. Efficient luminescent solar concentrators based on environmentally friendly Cd-free ternary AIS/ZnS quantum dots. *Advanced Optical Materials*, 2021, vol. 9, iss. 17, article no. 2100587. <https://doi.org/10.1002/adom.202100587>
20. Mrad M., Ben Chaabane T., Rinnert H., Lavinia B., Jasniowski J., Medjahdi G., Schneider R. Aqueous synthesis for highly emissive 3-mercaptopropionic acid-capped AIZS quantum dots. *Inorganic Chemistry*, 2020, vol. 59, iss. 9, pp. 6220–6231. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00347>
21. Stroyuk O., Raevskaya A., Spranger F., Selyshchev O., Dzhagan V., Schulze S., Zahn D. R. T., Eychmüller A. Origin and dynamics of highly efficient broadband photoluminescence of aqueous glutathione-capped size-selected Ag-In-S quantum dots. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, vol. 122, iss. 25, pp. 13648–13658. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00106>
22. Mir I. A., Bhat M. A., Muhammad Z., Rehman S. U., Hafeez M., Khan Q., Zhu L. Differential and comparative sensing modes of AIS and AIS@ZnS core-shell quantum dots towards bioanalytes. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 811, article no. 151688. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151688>
23. Raevskaya A., Lesnyak V., Haubold D., Dzhagan V., Stroyuk O., Gaponik N., Zahn D. R. T., Eychmüller A. A Fine Size Selection of Brightly Luminescent Water-Soluble Ag-In-S and Ag-In-S/ZnS Quantum Dots. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, vol. 121, iss. 16, pp. 9032–9042. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00849>
24. Stroyuk O., Weigert F., Raevskaya A., Spranger F., Würth C., Resch-Genger U., Gaponik N., Zahn D. R. T. Inherently Broadband Photoluminescence in Ag-In-S/ZnS Quantum Dots Observed in Ensemble and Single-Particle Studies. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, vol. 123, iss. 4, pp. 2632–2641. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11835>
25. Raievska O., Stroyuk O., Dzhagan V., Solonenko D., Zahn D. R. T. Ultra-Small Aqueous Glutathione-Capped Ag-In-Se Quantum Dots: Luminescence and Vibrational Properties. *RSC Advances*, 2020, vol. 10, iss. 69, pp. 42178–42193. <https://doi.org/10.1039/d0ra07706b>

Поступила в редакцию 15.03.2023; одобрена после рецензирования 04.04.2023; принята к публикации 10.04.2023
The article was submitted 15.03.2023; approved after reviewing 04.04.2023; accepted for publication 10.04.2023



Article

Composite hydrogel gellan gum-based materials with CaCO₃ vaterite particles



M. S. Saveleva[✉], P. A. Demina

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

Mariia S. Saveleva, mssaveleva@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2021-0462>

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

Abstract. Background and Objectives: Hydrogels are cross-linked three-dimensional polymeric structures containing a large amount of water. Hydrogel materials based on natural and/or synthetic biocompatible polymers are capable of imitating the structure and properties of the extracellular matrix of living tissues. Therefore, hydrogel-based materials are widely studied and developed as functional materials in various fields of biology and medicine, including the creation of biomaterials for transplantation and tissue engineering. However, hydrogels have a number of disadvantages, such as a low biomineralization capacity, low biomechanical properties, and weak ability to form biointerface with hard tissues. These properties make hydrogel-based materials unsuitable for hard tissue engineering, particularly, bone regeneration. Currently, approaches to overcome these limitations, in particular, to improve the biological activity and biomineralization of hydrogels are currently being widely developed. **Materials and Methods:** This study reports an efficient approach of hydrogels mineralization based on the ultrasound-assisted synthesis of calcium carbonate CaCO₃ in the gellan gum hydrogel material. **Results:** The composite hydrogel materials based on the gellan gum with CaCO₃ micron-sized particles in the vaterite polymorph, uniformly distributed within the hydrogel matrix, have been obtained. The fraction of CaCO₃ in the hydrogel can easily be controlled by the number of ultrasound treatment procedures. The morphology and structure of the obtained hydrogel materials, especially the structure and distribution of the inorganic phase CaCO₃, have been studied by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. **Conclusion:** The proposed strategy for the hydrogel mineralization allows for to create functional composite materials with the potential for application for the tissue engineering, especially bone regeneration.

Keywords: composite hydrogel, vaterite, gellan gum, mineralization

Acknowledgements: This work was supported by the scholarship of the President of the Russian Federation (No. SP-727.2022.4). Authors thank Bogdan V. Parakhonskiy (Ghent University, Ghent, Belgium) and Timothy E. L. Douglas (Lancaster University, Lancaster, UK) for the assistance and support.

For citation: Saveleva M. S., Demina P. A. Composite hydrogel gellan gum-based materials with CaCO₃ vaterite particles. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2023, vol. 23, iss. 3, pp. 245–253. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-3-245-253>, EDN: NGCWHC

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

Научная статья

УДК 54

Композитные гидрогелевые материалы на основе геллановой камеди и частиц ватерита CaCO₃

М. С. Савельева[✉], П. А. Демина

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

Савельева Мария Сергеевна, младший научный сотрудник лаборатории «Дистанционно управляемые системы для тераностики» Научного медицинского центра, mssaveleva@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2021-0462>

Демина Полина Анатольевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории «Дистанционно управляемые системы для тераностики» Научного медицинского центра, polina.a.demina@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9203-582X>

Аннотация. Гидрогели представляют собой трехмерные полимерные связанные структуры, содержащие большое количество воды. Материалы на основе гидрогелей широко используются для тканевой инженерии. Однако низкая степень минерализации, слабые биомеханические свойства и слабая способность образовывать связь с костной тканью делают гидрогели непригодными для применения в качестве имплантов для регенерации костей. В настоящее время активно разрабатываются подходы к повышению биологической активности гидрогелей и их способности к минерализации. В данном исследовании описывается эффективный метод минерализации гидрогелей, основанном на синтезе карбоната кальция в гидрогелевой матрице при обработке ультразвуком. Были сформированы гидрогели на основе геллановой камеди с микрочастицами CaCO₃ в полиморфной модификации ватерита, равномерно распределенными в матрице гидрогеля. Содержание CaCO₃ в гидрогеле возможно контролировать количеством процедур при обработке ультразвуком. Та-



ким образом, предложенная стратегия минерализации гидрогеля позволяет создавать функциональные композиционные материалы, перспективные для применения в инженерии костной ткани.

Ключевые слова: композитный гидрогель, ватерит, желлановая камедь, минерализация

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации (№ СП-727.2022.4). Авторы выражают благодарность Богдану Владиславовичу Парахонскому (Гентский университет, Гент, Бельгия) и Тимоти Дугласу (Ланкастерский университет, Ланкастер, Великобритания) за помощь в проведении исследования.

Для цитирования: Савельева М. С., Демина П. А. Композитные гидрогелевые материалы на основе желлановой камеди и частиц ватерита CaCO_3 // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 3. С. 245–253. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-3-245-253>, EDN: NGCWHC

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

Introduction

Biocompatible hydrogels are among the most intensely researched topics in the biomaterials development and tissue engineering due to their unique properties including structural resemblance to natural extracellular matrices [1], adjustable physicochemical properties [2], and the fact that hydrogels can be easily incorporated by functional additives (such as inorganic materials, biomolecules and drugs) due to the high amount of water [3,4]. However, hydrogels have the low ability to mineralize, and, therefore, do not support the formation of interfacial bonds with hard tissues such as bone. Mineralization of hydrogels with appropriate inorganic minerals will enhance their bioactivity, osteoconductivity and mechanical properties [5]. Many examples of hydrogel mineralization have been reported so far, including mineralization with calcium phosphate [6], calcium carbonate and magnesium carbonate [7–9].

Among various inorganic materials, vaterite, the metastable CaCO_3 polymorph, is of particular interest due to its ability to be an efficient source of calcium ions Ca^{2+} [10], rapid degradability [11], and high drug loading capacity for the various range of drugs and biologically active molecules [12, 13]. Moreover, vaterite promotes hydroxyapatite formation upon incubation in simulated body fluid (SBF) [14]. Also it is osteoconductive and supports osteogenesis, along with widely used hydroxyapatite [15].

The gellan gum (GG) is a green naturally-derived biopolymer which is able to form water-swollen hydrogels with multivalent cations [16]. Ability to absorb and retain significant volume of aqueous phase allows for efficient encapsulation of drugs. Therefore, GG hydrogels are extensively used in pharmaceuticals and cosmetics as carrier and suspending agent [16], as well as biomaterial in the soft tissue engineering [17].

As a result, the composites based on the combination of biopolymer GG hydrogels with the CaCO_3

vaterite is potentially interesting materials for bone regeneration. At the moment, there are several protocols for such systems formation [9, 18, 19] which can be generally summarized in the following approaches: (i) mixing pre-synthesized particles into a GG solution, and (ii) particles *in situ* synthesis during GG hydrogel incubation in solution containing Ca^{2+} and CO_3^{2-} ions, including physical stimuli such as the ultrasonic (US)-assisted technique [20]. This work presents the first comparative study of these various approaches to GG hydrogel mineralization and revealing of the most effective one. In the current study, the US-assisted treatment is demonstrated as a suitable and efficient technique for obtaining the composite hydrogel materials aimed at the biomedical applications.

1. Materials and methods

1.1. Materials

Gellan gum (GG, Gelzan™ CM, molecular weight 200–300 kDa), CaCl_2 and Na_2CO_3 were purchased from Sigma-Aldrich and used as received. Milli-Q water (specific resistivity higher than $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) was obtained from a Millipore filtration system and used in all experiments.

1.2. Composite hydrogels preparation

For preparation the blank GG hydrogel, the GG aqueous solution (0.8 % wt.) was prepared as described in Ref. [21]. The GG gelation was carried out by mixing of the GG and CaCl_2 (0.02 M) aqueous solutions for 30 sec at vigorous agitation and heating at $+70^\circ\text{C}$. After that, the obtained mixture was cooled down to the room temperature ($+22^\circ\text{C}$) and, thus, the gelation procedure was completed.

For preparation a composite GG/ CaCO_3 hydrogel, the three approaches were used.

(i) Addition of preliminarily synthesized CaCO_3 vaterite microparticles to the GG solution in course of the gelation.

The CaCO_3 vaterite microparticles prepared as described previously in Ref. [22] were added to the



GG aqueous solution under the vigorous agitation and heating at +70°C. The agitation of obtained mixture was continued to 1 min until the homogenous distribution of CaCO₃ microparticles in the GG solution. After that, the obtained mixture was cooled down to the room temperature (+22°C).

(ii) Synthesis of CaCO₃ microparticles *in situ* in the GG solution in course of the gelation.

At the first step, an aqueous Na₂CO₃ solution (0.33 M) was added to the GG solution under the vigorous agitation and heating at +70°C. After that, an aqueous CaCl₂ solution (0.33 M) was added to this mixture. The agitation of mixture was continued to 1 min until the completion of CaCO₃ crystallization. Then, the obtained mixture was cooled down to the room temperature (+22°C).

(iii) Ultrasonic-assisted mineralization of the GG hydrogel in solutions saturated with Ca²⁺ and CO₃²⁻ ions.

The GG hydrogel mineralization was performed using the technique of US-assisted CaCO₃ synthesis as described in the previous study [20]. Hydrogel samples were immersed in an aqueous CaCl₂ solution (0.33 M) in a tube which was then placed in the ultrasonic bath. The hydrogel sample was pretreated with an ultrasound (US) (working frequency 35 kHz and radiation intensity 0.64 W/cm²) in a CaCl₂ solution for 1 min. Then, an aqueous Na₂CO₃ solution (0.33 M) was added to the CaCl₂ solution under continuous US treatment. The synthesis of CaCO₃ particles in the GG hydrogel was carried out for 1 min in the presence of US treatment.

All the obtained GG hydrogel materials were stored in a refrigerator at the temperature of +5°C.

1.3. Characterization methods

The surface morphology of hydrogel materials was studied by the scanning electron microscopy (SEM) with using a Tescan MIRA II LMU setup (Tescan, Czech Republic). The hydrogel mass was monitored with a Sartorius Quintix 35–18 (Germany) microbalance prior to US-assisted mineralization treatment, after each mineralization procedure, and after following drying in a drying oven for 4 hours, at +60°C in air. Powder X-ray diffraction analysis of the preliminary dried and grinded samples was performed with a Rigaku Minilex-600 diffractometer (Rigaku Corporation, Tokyo, Japan) using Cu-K_α radiation (40 kV, 15 mA, Ni-K_β filter) in the 2θ range 5–60° at a scan speed 1°/min. The XRD data obtained were

compared with the literature crystallographic data for vaterite [23] and calcite [24].

The average diameter of CaCO₃ particles and the filling factor of CaCO₃ in composite GG hydrogels were measured by analyzing SEM images with the use of the Image J software (<https://imagej.nih.gov/ij/index.html>). The areas occupied with CaCO₃ were extracted from the total area of the hydrogel cross-section by the area selection function. Then, the filling factor was calculated as the ratio of the CaCO₃-filled area to the total area [25].

2. Results and discussion

Hydrogel matrices based on anionic polysaccharide gellan gum were prepared by GG ionotropic gelation with the divalent calcium ions Ca²⁺ as a cross-linking agent, which is promote the site binding of carboxylate groups of GG polysaccharide helical chains [26]. Moreover, the addition of calcium ions lowers the negative charge of the GG helical chains and, thus, facilitate their electrostatic internal interaction and leading to gelation as well [26, 27]. In this way, a three-dimensional network of a water-insoluble GG polysaccharide hydrogel is formed. Photo and SEM images of the resulting GG hydrogel are shown in Fig. 1, *a*, *b* and *c*, respectively.

The modification of GG hydrogels by CaCO₃ microparticles was performed using three different approaches. A comparison study of these approaches allows to optimize the method of hydrogels mineralization, and, thus, to obtain composite hydrogel materials with the most optimal structural and functional characteristics, particularly, with CaCO₃ in the vaterite polymorph. Vaterite is able to provide the required functionality of a composite material, including Ca²⁺ release capacity [10] and high drug loading efficiency [13], which is significantly important for biomedical applications, especially for bone tissue engineering [28].

In the first approach, CaCO₃ microparticles were added to GG aqueous solution under rapid homogenization of the mixture (Fig. 1, *d*). In this case, the presence of water environment initiates the process of partial dissolution of CaCO₃. Therefore, an amount of free Ca²⁺ ions are occurred in the solution near the surface of the CaCO₃ particles, which promotes the ionotropic gelation of GG. Thus, the addition of CaCl₂ for gelation is not required in this case. It can be observed that the CaCO₃ microparticles in the hydrogel have the form of cubic crystals, which indicates that the vaterite has recrystallized

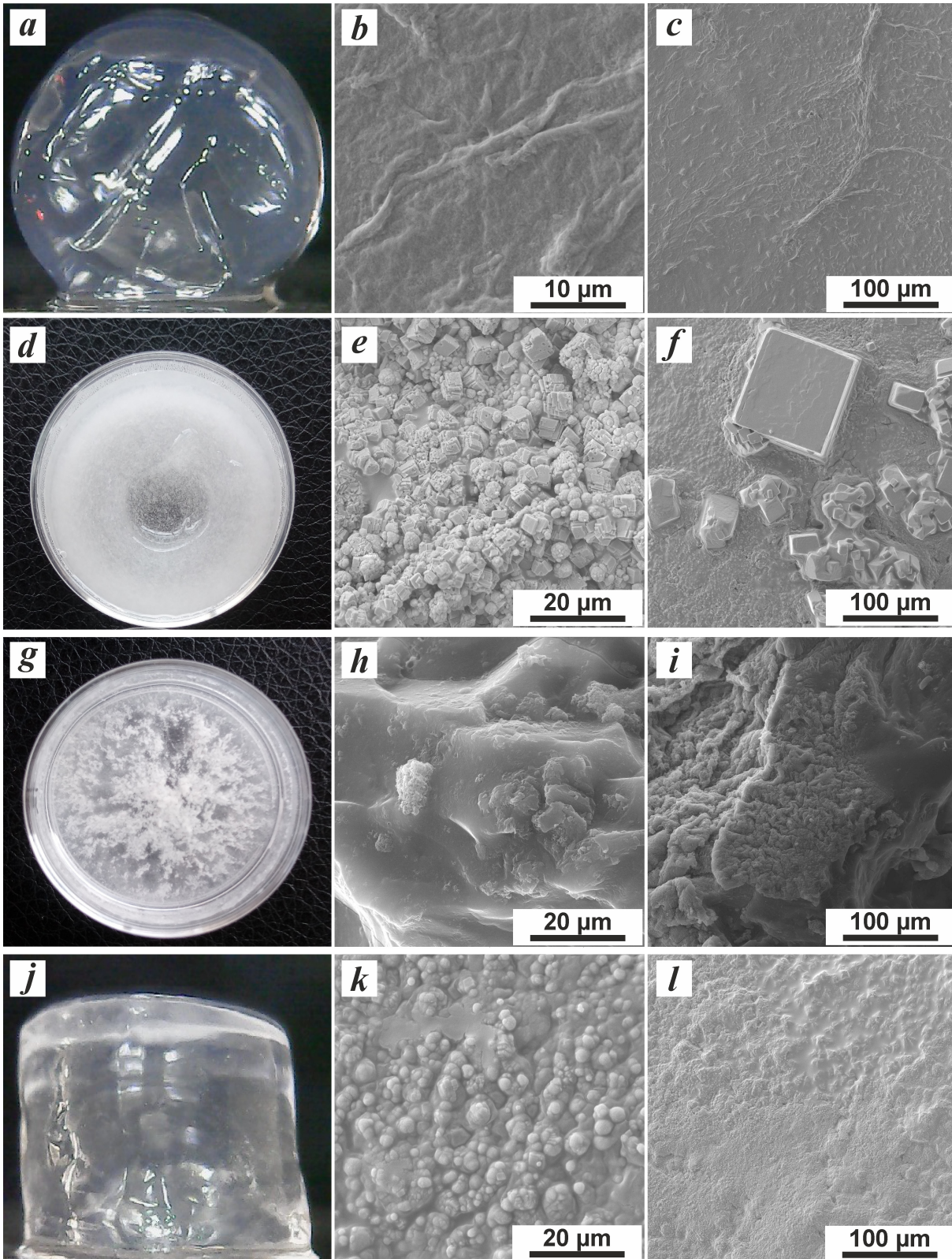


Fig. 1. *a* – photo of the blank GG hydrogel, *b* and *c* – SEM images of the blank GG hydrogel; *d* – photo of the composite GG hydrogel in a petri dish, prepared by the addition of preliminarily synthesized CaCO_3 microparticles to the GG solution, *e* and *f* – SEM images of this composite GG hydrogel; *g* – photo of the composite GG hydrogel in a petri dish, prepared by the *in situ* synthesis of CaCO_3 microparticles in the GG solution in course of the gelification, *h* and *i* – SEM images of this composite GG hydrogel; *j* – photo of the composite GG hydrogel, prepared by the ultrasonic-assisted mineralization of the GG hydrogel in solution saturated with Ca^{2+} and CO_3^{2-} ions, *k* and *l* – SEM images of this composite GG hydrogel (color online)



into calcite [29] (Fig. 1, *e, f*) because of the dissolution process. The CaCO₃ particles are distributed in the hydrogel in the form of agglomerates.

In the second approach, a Na₂CO₃ aqueous solution was added to GG solution for providing carbonate CO₃²⁻ ions which are necessary for the growth of CaCO₃ microparticles. Further, the following addition of Ca²⁺ ions to the mixture initiates two parallel processes. First, the electrostatic and site binding of GG molecular chains by calcium ions is resulting in the gelation of GG. Second, the interaction with carbonate ions is resulting in the formation of CaCO₃ particles in GG hydrogel. In this way, the “embedding” of CaCO₃ inorganic particles into the GG hydrogel matrix occurs during its gelation and results in the formation of a composite material. One can observe the inhomogeneous distribution of the CaCO₃ inorganic phase in the hydrogel (Fig. 1, *g*). The CaCO₃ exhibits cubic crystals characteristic for calcite polymorph [29] as well as an amorphous [30] phase (Fig. 1, *h, i*).

In the third approach, the pre-formed GG hydrogel was pretreated in a CaCl₂ solution under ultrasound irradiation, which initiates the diffusion of Ca²⁺ ions from solution into the hydrogel network. The following addition of carbonate CO₃²⁻ ions initiates the US-assisted growth of CaCO₃ in the GG hydrogel. The scheme of US-assisted process of hydrogel modification is shown in the Fig. 2. The spherical particles with a porous surface morphology, which is typical for vaterite polymorph, as well as a uniform distribution of particles in the hydrogel can be observed (Fig. 1, *j, k, l*).

Thus, a comparison of the structure of composite GG hydrogel materials formed by different methods allows us to conclude that the US-assisted mineralization provides the most optimal structure of a composite material with respect to the polymorphic modification of CaCO₃ microparticles and their distribution in the material. In terms of functionality, CaCO₃ in the polymorphic modification of vaterite is preferable to calcite, since it has a higher bioactivity, osteogenic potential [28], and a higher capacity for immobilization of biologically active moieties [13].

Further, to study the effect of the US-assisted CaCO₃ synthesis on the composite material structure, three procedures of the such US treatment of GG hydrogels were carried out. On SEM images of hydrogel samples after 1st, 2nd, and 3rd US treatment procedures (Fig. 3, *a*), it can be observed that as a result of an increase in the number of procedures, the size and amount of CaCO₃ particles in the material increase as well (Fig. 4, *a, b*). The statistically significant increase in average diameter of CaCO₃ particles occurs after 3rd US treatment procedure, while filling factor drastically increases already after 2nd procedure. After the third procedure, the cubic calcite microparticles are observed in the hydrogel. The weight of samples (both wet and dried) showed that the water content in the hydrogels increased (Fig. 4, *c*) along the statistically significant decrease of dry mass (Fig. 4, *d*) after the 1st US treatment procedure. It is worth noting that there is no statistically significant difference in changing of dry mass amount for samples after 1st, 2nd and 3rd US treatment procedures. Also, the following

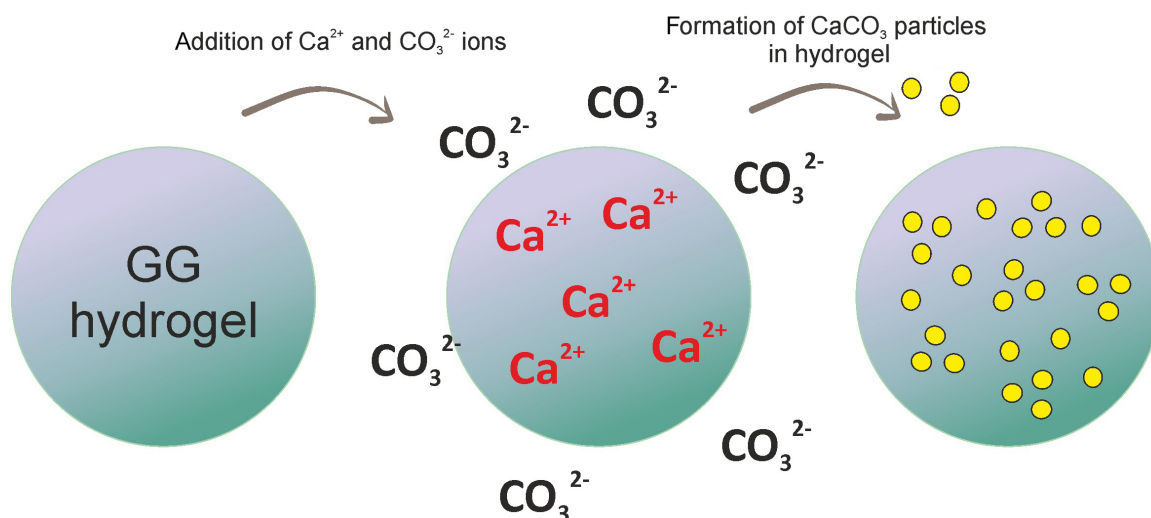


Fig. 2. Scheme of the process of ultrasonic mineralization of GG hydrogel by CaCO₃ vaterite particles (color online)

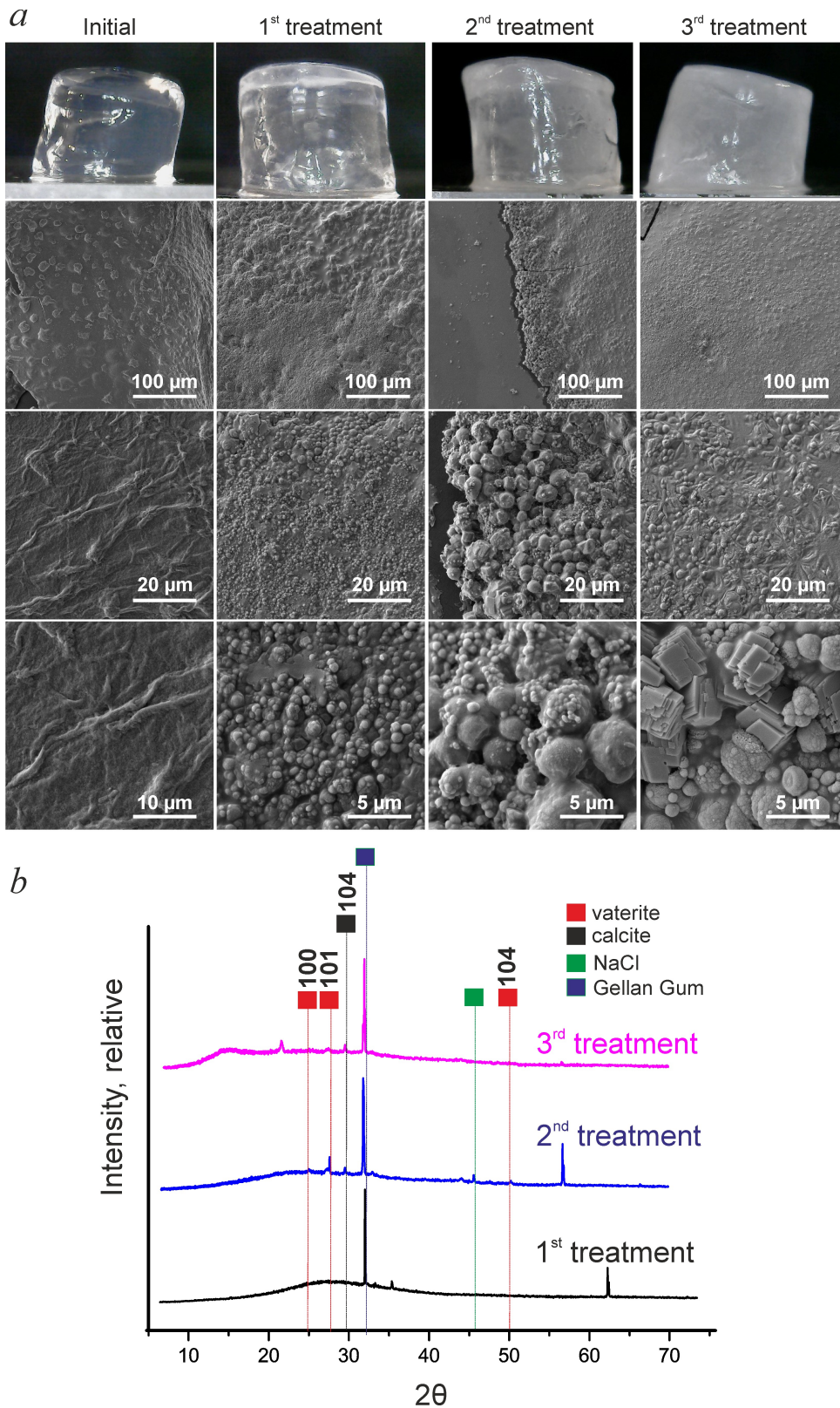


Fig. 3. *a* – photo and corresponding SEM images of initial GG hydrogels, and composite GG hydrogels after one, two and three US-assisted CaCO_3 mineralization procedures, *b* – diffraction patterns of composite GG hydrogels after one, two and three US-assisted CaCO_3 mineralization procedures (color online)

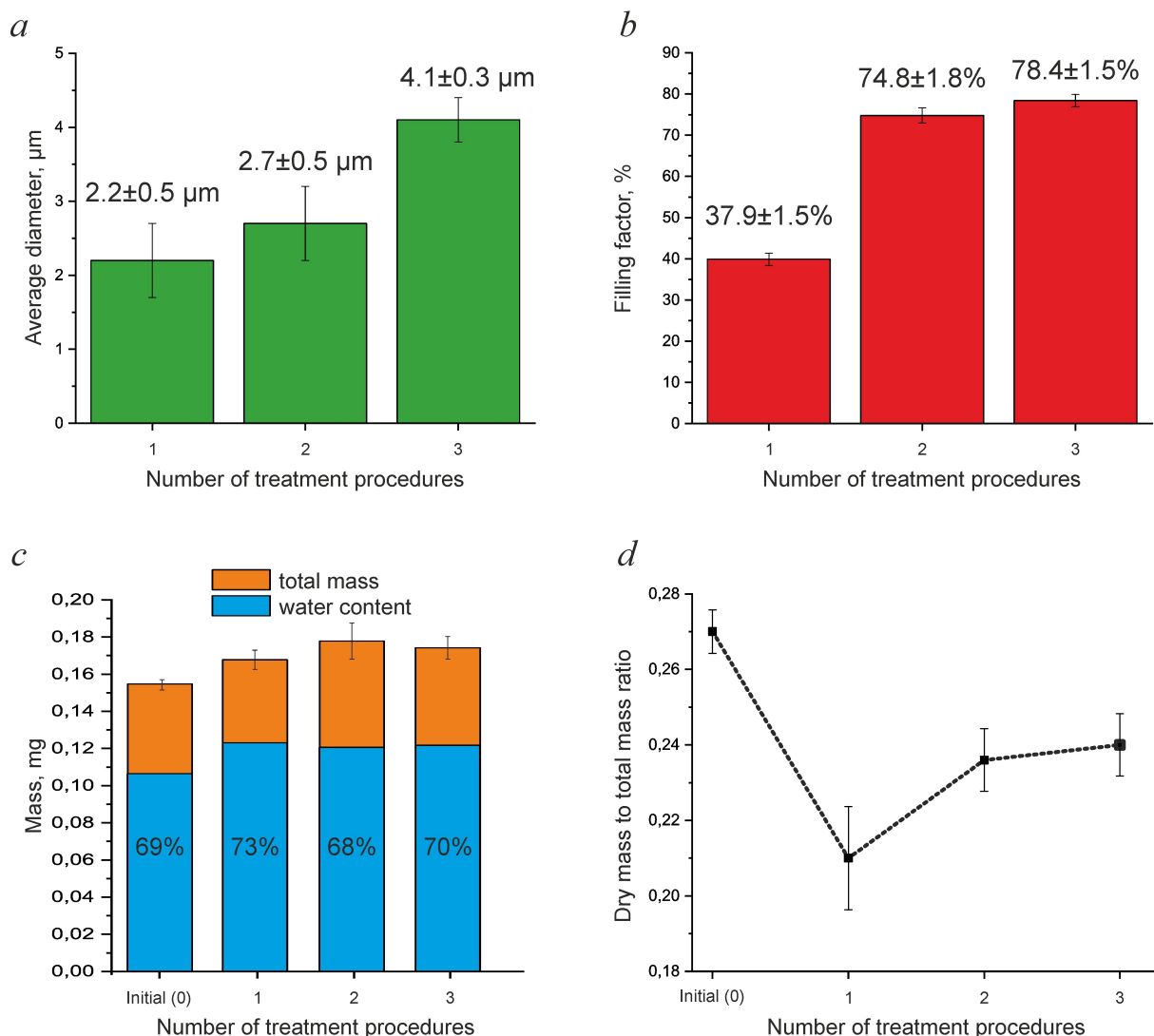


Fig. 4. *a* – average diameters of CaCO₃ particles and *b* – filling factor of CaCO₃ particles in composite GG hydrogel samples after one, two and three US-assisted CaCO₃ mineralization procedures; *c* – mass measurements of wet GG hydrogel samples (initial and after different number of US-assisted CaCO₃ mineralization procedures) and corresponding water content in hydrogels; *d* – the ratio of dry mass to total mass of initial GG hydrogel and composite GG hydrogels after one, two and three US-assisted CaCO₃ mineralization procedures (color online)

(2nd and 3rd) treatment procedures did not cause any statistically significant change in the water content in the hydrogels. The diffraction patterns of these samples (Fig. 3, *c*) show peaks characteristic of vaterite, which confirm the presence of CaCO₃ in the vaterite polymorph in the composite material. The diffraction patterns for samples after second and third procedures show the presence of calcite peaks as well.

Thus, one can conclude that a consistent increase in the number of US treatment procedures of GG hydrogel initiate the process of recrystallization of vaterite particles into calcite. Therefore, the two US treatment procedures were considered as opti-

mal for the formation of a stable CaCO₃ phase in composite GG hydrogel, from the point of view of the vaterite polymorph of CaCO₃ and particles distribution in the hydrogel matrix.

Conclusions

In the presented study, gellan gum hydrogels have been functionalized with CaCO₃ microparticles in the porous vaterite polymorphic form. The comparative study of three approaches to the formation of a composite material based on gellan gum hydrogel and CaCO₃ microparticles has been performed. The structure, polymorphic modification of CaCO₃ particles, as well as their distribution in



the hydrogel matrix depend on the conditions of their synthesis. It has been shown that the most efficient approach of hydrogel mineralization is the ultrasonic (US)-assisted treatment of GG hydrogel in Ca^{2+} and CO_3^{2-} containing solutions. The US treatment stimulates penetration of these ions into the polymeric hydrogel network and facilitates porous vaterite microparticles formation inside the hydrogel. It has been found that the presence of ultrasonic treatment during the CaCO_3 particles synthesis allows to obtain particles with the necessary polymorph (vaterite) and a uniform distribution in the GG hydrogel. The effect of the US treatment procedures number on the structure of the composite GG hydrogel has also been studied, and it has been shown that the two procedures are optimal in terms of the structure and distribution of CaCO_3 particles in the hydrogel matrix. Composite GG hydrogels functionalized with vaterite can be promising for application as the implantable materials for bone tissue regeneration.

References

1. Radulescu D.-M., Neacsu I. A., Grumezescu A.-M., Andronesu E. New Insights of Scaffolds Based on Hydrogels in Tissue Engineering. *Polymers (Basel)*, 2022, vol. 14, iss. 4, article no. 799. <https://doi.org/10.3390/polym14040799>
2. Chauhan N., Saxena K., Jain U. Hydrogel based materials: A progressive approach towards advancement in biomedical applications. *Mater. Today Commun.*, 2022, vol. 33, article no. 104369. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104369>
3. Hoffman A. S. Hydrogels for biomedical applications. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2012, vol. 64, pp. 18–23. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.010>
4. Kailasa S. K., Joshi D. J., Kateshiya M. R., Koduru J. R., Malek N. I. Review on the biomedical and sensing applications of nanomaterial-incorporated hydrogels. *Mater. Today Chem.*, 2022, vol. 23, article no. 100746. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100746>
5. Gkioni K., Leeuwenburgh S. C. G. G., Douglas T. E. L. L., Mikos A. G., Jansen J. A. Mineralization of Hydrogels for Bone Regeneration. *Tissue Eng. Part B. Rev.*, 2010, vol. 16, pp. 577–585. <https://doi.org/10.1089/ten.teb.2010.0462>
6. Douglas T., Wlodarczyk M., Pamula E., Declercq H., Mulder E. de, Bucko M., Balcaen L., Vanhaecke F., Cornelissen R., Dubrueel P., Jansen J., Leeuwenburgh S. Enzymatic mineralization of gellan gum hydrogel for bone tissue-engineering applications and its enhancement by polydopamine. *J. Tissue Eng. Regen. Med.*, 2014, vol. 8, pp. 906–918. <https://doi.org/10.1002/term.1616>
7. Lopez-Heredia M. A., Lapa A., Mendes A. C., Balcaen L., Samal S. K., Chai F., Voort P. Van der, Stevens C. V., Parakhonskiy B. V., Chronakis I. S., Vanhaecke F., Blanchemain N., Pamula E., Skirtach A. G., Douglas T. E. L. Bioinspired, biomimetic, double-enzymatic mineralization of hydrogels for bone regeneration with calcium carbonate. *Mater. Lett.*, 2017, vol. 190, iss. 1, pp. 13–16. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.12.122>
8. Schroder R., Pohlit H., Schuler T., Panthofer M., Unger R. E., Frey H., Tremel W. Transformation of vaterite nanoparticles to hydroxycarbonate apatite in a hydrogel scaffold: Relevance to bone formation. *J. Mater. Chem. B*, 2015, vol. 3, pp. 7079–7089. <https://doi.org/10.1039/C5TB01032B>
9. Abalymov A., Lengert E., Meeren L. Van der, Savaleva M., Ivanova A., Douglas T. E. L., Skirtach A. G., Volodkin D., Parakhonskiy B. The influence of Ca/Mg ratio on autogelation of hydrogel biomaterials with bioceramic compounds. *Mater. Sci. Eng. C*, 2022, vol. 133, article no. 112632. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112632>
10. Tolba E., Müller W. E. G. Abd El-Hady B. M., Neufurth M., Wurm F., Wang S., Schröder H. C., Wang X. High biocompatibility and improved osteogenic potential of amorphous calcium carbonate/vaterite. *J. Mater. Chem. B*, 2016, vol. 4, pp. 376–386. <https://doi.org/10.1039/C5TB02228B>
11. Campbell J., Ferreira A. M., Bowker L., Hunt J., Volodkin D., Vikulina A. Dextran and Its Derivatives: Biopolymer Additives for the Modulation of Vaterite CaCO_3 Crystal Morphology and Adhesion to Cells. *Adv. Mater. Interfaces*, 2022, vol. 9, article no. 2201196. <https://doi.org/10.1002/admi.202201196>
12. Trushina D. B., Bukreeva T. V., Kovalchuk M. V., Antipina M. N. CaCO_3 vaterite microparticles for biomedical and personal care applications. *Mater. Sci. Eng. C*, 2014, vol. 45, pp. 644–658. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.04.050>
13. Svenskaya Y. I., Fattah H., Zakharevich A. M., Gorin D. A., Sukhorukov G. B., Parakhonskiy B. V. Ultrasonically assisted fabrication of vaterite submicron-sized carriers. *Adv. Powder Technol.*, 2016, vol. 27, iss. 2, pp. 618–624. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2016.02.014>
14. Maeda H., Maquet V., Kasuga T., Chen Q. Z., Roether J. A., Boccaccini A. R. Vaterite deposition on biodegradable polymer foam scaffolds for inducing bone-like hydroxycarbonate apatite coatings. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 2007, vol. 18, pp. 2269–2273. <https://doi.org/10.1007/s10856-007-3108-4>
15. Vuola J., Göransson H., Böhling T., Asko-Seljavaara S. Bone marrow induced osteogenesis in hydroxyapatite and calcium carbonate implants. *Biomaterials*, 1996, vol. 17, iss. 18, pp. 1761–1766. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(95\)00351-7](https://doi.org/10.1016/0142-9612(95)00351-7)
16. Das M., Giri T. K. Hydrogels based on gellan gum in cell delivery and drug delivery. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, 2020, vol. 56, article no. 101586. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2020.101586>
17. Stevens L. R., Gilmore K. J., Wallace G. G., in het Panhuis M. Tissue engineering with gellan gum. *Biomater.*



- Sci., 2016, vol. 4, pp. 1276–1290. <https://doi.org/10.1039/C6BM00322B>
18. Lopez-Heredia M. A., Łapa A., Reczyńska K., Pietryga K., Balcaen L., Mendes A. C., Schaubroeck D., Voort P. Van Der, Dokupil A., Plis A., Stevens C. V., Parakhonskiy B. V., Samal S. K., Vanhaecke F., Chai F., Chronakis I. S., Blanchemain N., Pamuia E., Skirtach A. G., Douglas T. E. L. Mineralization of gellan gum hydrogels with calcium and magnesium carbonates by alternate soaking in solutions of calcium/magnesium and carbonate ion solutions. *J. Tissue Eng. Regen. Med.*, 2018, vol. 12, pp. 1825–1834. <https://doi.org/10.1002/term.2675>
 19. Abalymov A., Meeren L. Van der, Skirtach A. G., Parakhonskiy B. V. Identification and Analysis of Key Parameters for the Ossification on Particle Functionalized Composites Hydrogel Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, vol. 12, iss. 35, pp. 38862–38872. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c06641>
 20. Savelyeva M. S., Abalymov A. A., Lyubun G. P., Vidya-sheva I. V., Yashchenok A. M., Douglas T. E. L., Gorin D. A., Parakhonskiy B. V. Vaterite coatings on electrospun polymeric fibers for biomedical applications. *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, 2017, vol. 105, pp. 94–103. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.35870>
 21. Douglas T. E. L., Piwowarczyk W., Pamula E., Liskova J., Schaubroeck D., Leeuwenburgh S. C. G., Brackman G., Balcaen L., Detsch R., Declercq H., Cholewa-Kowalska K., Dokupil A., Cuijpers V. M. J. I., Vanhaecke F., Cornelissen R., Coenye T., Boccac-cini A. R., Dubruel P. Injectable self-gelling composites for bone tissue engineering based on gellan gum hydrogel enriched with different bioglasses. *Biomed. Mater.*, 2014, vol. 9, article no. 045014. <https://doi.org/10.1088/1748-6041/9/4/045014>
 22. Parakhonskiy B. V., Haase A., Antolini R. Sub-Micrometer Vaterite Containers: Synthesis, Substance Loading, and Release. *Angew. Chemie*, 2012, vol. 124, pp. 1221–1223. <https://doi.org/10.1002/ange.201104316>
 23. Bail A. Le, Ouhenia S., Chateigner D. Microtwinning hypothesis for a more ordered vaterite model. *Powder Diffr.*, 2012, vol. 26, iss. 1, pp. 16–21. <https://doi.org/10.1154/1.3552994>
 24. Sitepu H. Texture and structural refinement using neutron diffraction data from molybdate (MoO₃) and calcite (CaCO₃) powders and a Ni-rich Ni_{50.7}Ti_{49.30} alloy. *Powder Diffr.*, 2009, vol. 24, iss. 4, pp. 315–326. <https://doi.org/10.1154/1.3257906>
 25. Saveleva M., Prikhozhdenko E., Gorin D., Skirtach A. G., Yashchenok A., Parakhonskiy B. Polycaprolactone-Based, Porous CaCO₃ and Ag Nanoparticle Modified Scaffolds as a SERS Platform With Molecule-Specific Adsorption. *Front. Chem.*, 2020, vol. 7, pp. 1–11. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00888>
 26. Bellini D., Cencetti C., Meraner J., Stoppoloni D., D'Abusco A. S., Matricardi P. An *in situ* gelling system for bone regeneration of osteochondral defects. *Eur. Polym. J.*, 2015, vol. 72, pp. 642–650. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.02.043>
 27. Robinson G., Manning C. E., Morris E. R. Conformation and Physical Properties of the Bacterial Polysaccharides Gellan, Welan, and Rhamsan. In: Dickinson E., ed. *Food Polymers, Gels and Colloids*. Woodhead Publ., 1991, pp. 22–33. <https://doi.org/10.1533/9781845698331.22>
 28. Saveleva M. S., Ivanov A. N., Chibrikova J. A., Abalymov A. A., Surmeneva M. A., Surmenev R. A., Parakhonskiy B. V., Lomova M. V., Skirtach A. G., Norkin I. A. Osteogenic Capability of Vaterite-Coated Nonwoven Polycaprolactone Scaffolds for *In Vivo* Bone Tissue Regeneration. *Macromol. Biosci.*, 2021, vol. 21, article no. 2100266. <https://doi.org/10.1002/mabi.202100266>
 29. Svenskaya Y. I., Navolokin N. A., Bucharskaya A. B., Terentyuk G. S., Kuz'mina A. O., Burashnikova M. M., Maslyakova G. N., Lukyanets E. A., Gorin D. A. Calcium carbonate microparticles containing a photosensitizer photosens: Preparation, ultrasound stimulated dye release, and *in vivo* application. *Nanotechnologies Russ.*, 2014, vol. 9, pp. 398–409. <https://doi.org/10.1134/S1995078014040181>
 30. Saveleva M. S., Lengert E. V., Verkhovskii R. A., Abalymov A. A., Pavlov A. M., Ermakov A. V., Prikhozhdenko E. S., Shtykov S. N., Svenskaya Y. I. CaCO₃-based carriers with prolonged release properties for antifungal drug delivery to hair follicles. *Biomater. Sci.*, 2022, vol. 10, pp. 3323–3345. <https://doi.org/10.1039/D2BM00539E>

Поступила в редакцию 20.03.2023; одобрена после рецензирования 02.05.2023; принята к публикации 15.06.2023
The article was submitted 20.03.2023; approved after reviewing 02.05.2023; accepted for publication 15.06.2023



НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОМАТЕРИАЛЫ И МЕТАМАТЕРИАЛЫ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 3. С. 254–264
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2023, vol. 23, iss. 3, pp. 254–264
<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-3-254-264>, EDN: NSZKPX

Научная статья
УДК 004.942:538.958:538.975

Характеристики индуцированного излучения в условиях действия на графен коротких высокочастотных импульсов

А. Д. Панферов[✉], Н. А. Новиков

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

Панферов Анатолий Дмитриевич, кандидат физико-математических наук, заместитель начальника управления цифровых и информационных технологий; доцент кафедры дискретной математики и информационных технологий, panferovad@sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2332-0982>
Новиков Николай Андреевич, программист, n_nik1997@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2425-805X>

Аннотация. Нелинейные эффекты генерации высших гармоник в различных материалах предоставляют новые инструменты для исследования сверхбыстрой динамики электронов и открывают возможный путь создания когерентных источников света в недоступных в настоящее время частотных диапазонах. Графен рассматривается как один из наиболее перспективных материалов в этой области. Для описания нелинейных процессов в нем необходимо уметь воспроизводить изменение заселенности электронных состояний в зоне проводимости в условиях действия интенсивного внешнего электрического поля и наблюдаемые при этом эффекты. Работа посвящена демонстрации применимости в этих целях метода квантового кинетического уравнения на примере моделирования наблюдаемых эффектов действия на монослой графена короткого инфракрасного импульса и сопоставления результатов с экспериментальными данными. Представляемые результаты получены в приближении безмассовых фермионов с использованием прототипа программного решения, обеспечивающего точное воспроизведение отклика электронной подсистемы материала на внешнее импульсное воздействие с большим диапазоном частот, длительностей и напряженности поля.

Ключевые слова: генерация высших гармоник, графен, нелинейные эффекты, кинетическая теория

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-21-00047), <https://rscf.ru/project/23-21-00047/>. Авторы благодарят С. А. Смолянского за конструктивное обсуждение используемой модели и полученных результатов.

Для цитирования: Панферов А. Д., Новиков Н. А. Характеристики индуцированного излучения в условиях действия на графен коротких высокочастотных импульсов // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 3. С. 254–264. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-3-254-264>, EDN: NSZKPX

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

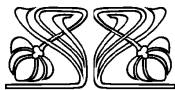
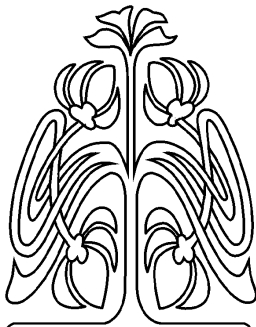
Article

Characteristics of induced radiation under the action of short high-frequency pulses on graphene

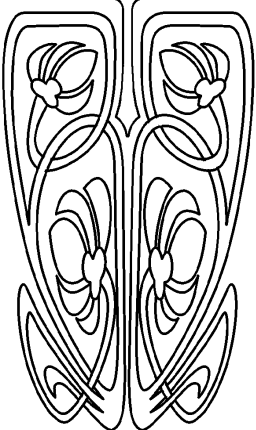
A. D. Panferov[✉], N. A. Novikov

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

© Панферов А. Д., Новиков Н. А., 2023



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Anatolii D. Panferov, panferovad@sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2332-0982>

Nikolay A. Novikov, n_nik1997@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2425-805X>

Abstract. Background and Objectives: The nonlinear effects of high-harmonic generation in various materials provide new tools for studying ultrafast electron dynamics and open up a possible way to create coherent light sources in currently inaccessible frequency ranges. Graphene is regarded as one of the most promising materials for these purposes. To describe nonlinear processes in it, it is necessary to be able to reproduce the change in the population of electronic states in the conduction band under the action of an intense external electric field and the effects observed in this case. **Materials and Methods:** The work is devoted to demonstrating the applicability of the quantum kinetic equation method and the software solution developed on its basis for these purposes. The implemented approach provides an accurate reproduction of the response of the electronic subsystem to an external pulse action in a wide range of frequencies, durations and strength of the field. The characteristics of the plasma field accessible to an external observer are reproduced and analyzed. The method allows considering various initial states of the model. This can be a vacuum state with a complete absence of electrons in the conduction band or an equilibrium distribution of carriers at a given temperature. The use of the relaxation time approximation in the kinetic equation makes it possible to estimate the influence of dissipative processes on the behavior of the model. **Results:** The demonstration was carried out on the example of modeling the observed effects of a short infrared pulse on a graphene monolayer and comparing the results with experimental data. The presented results have been obtained for a version of the kinetic equation defined in the massless fermion approximation. The reproduction of the high-harmonic generation effect has been confirmed. The effect of the electron-hole plasma relaxation on the simulated results has been demonstrated. The processes of intraband carrier dynamics and interband transitions under the influence of an external electric field have been singled out and available for separate analysis. The dependence of the high-harmonic generation effect on the type of polarization of the external pulse field has been demonstrated. **Conclusion:** The presented results have been the applicability of the developed method and its software implementation for modeling the generation of higher harmonics under the conditions of nonlinear interaction of graphene with external high-frequency fields. The method works in a wide range of sample and external field parameters.

Keywords: high-harmonic generation, graphene, nonlinear effects, kinetic theory

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 23-21-00047), <https://rscf.ru/project/23-21-00047/>. The authors are grateful to Stanislav A. Smolyansky for the constructive discussion of the model and the results.

For citation: Panferov A. D., Novikov N. A. Characteristics of induced radiation under the action of short high-frequency pulses on graphene. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2023, vol. 23, iss. 3, pp. 254–264 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-3-254-264>, EDN: NSZKPX

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

Введение

Успехи в развитии средств формирования лазерных импульсов высокой интенсивности в среднем инфракрасном диапазоне сделали доступным наблюдение нелинейных эффектов генерации высших гармоник (ГВГ) в полупроводниках, диэлектриках и полуметаллах. Это открывает новые возможности в исследовании сверхбыстрой динамики электронов в таких материалах и их зонной структуры. В настоящее время наиболее интересны результаты по ГВГ в 2D материалах. Предметом исследования являются различные материалы этого класса [1, 2], гетероструктуры на их основе [3], но больше всего экспериментальных [4, 5] и теоретических [6–10] работ посвящено однослойному и двухслойному графену. Для понимания и предсказательного воспроизведения параметров нелинейных процессов в рассматриваемых материалах необходимо иметь инструмент описания поведения их электронной подсистемы в присутствии внешнего зависящего от времени электрического поля, применимый в максимально широком диапазоне напряженностей поля.

Эффективным способом решения такой задачи является адаптация непертурбативной кинетической теории [11–13] к условиям графена.

Лежащее в её основе квантовое кинетическое уравнение определяет процесс генерации пар электрон–дырка и их эволюцию в произвольном классическом нестационарном пространственно однородном электрическом поле. Первоначально такой подход был предложен в рамках стандартной квантовой электродинамики (КЭД) в ряде работ [14–17] и успешно применён, например, при описании рождения из вакуума в сильном электрическом поле электрон-позитронных пар [18, 19].

В представляемой работе возможности этого подхода использованы для моделирования нелинейной динамики возбуждаемых внешним электрическим полем токов и формирования ими плазменного поля излучения, доступного наблюдению. Новым является реализация в рамках данной модели учета процессов релаксации и обусловленной ненулевой температурой образца равновесной заселенности начального состояния. Впервые модель использована для исследования зависимости частотных характеристик поля излучения от вида поляризации возбуждающего импульса. Полученные результаты находятся в согласии с экспериментальными данными и воспроизводят наблюдаемые характеристики излучения в зависимости от параметров возбуждающего поля. Такая апробация кинетического подхода подтверждает



надежность предсказаний различных вариантов его обобщения (учет взаимодействия с квантованым электромагнитным полем [20], с постоянным магнитным полем [21]).

1. Метод квантового кинетического уравнения

Предметом рассмотрения являются процессы, протекающие в монослое графена в условиях действия на него короткого лазерного импульса высокой интенсивности. Предполагается, что направление распространения импульса перпендикулярно поверхности образца, а длина волны много больше периода кристаллической решетки. Последнее позволяет считать поле в плоскости образца однородным. Это будет справедливо в инфракрасной области и вплоть до излучения видимого диапазона.

Причиной появления индуцированного излучения является поверхностный ток, возникающий в результате нелинейного отклика электрон-дырочной плазмы образца на действие внешнего поля. Отклик формируется внутризонной динамикой носителей и процессами их генерации за счет рождения электрон-дырочных пар. Для описания этих процессов используется квантовое кинетическое уравнение, позволяющее описывать эволюцию функции распределения электронов $f(\vec{p}, t)$ по имеющимся энергетическим состояниям. Прямым следствием уравнения Шредингера является замкнутая система обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ), определяющая эволюцию $f(\vec{p}, t)$ и вспомогательных функций $u(\vec{p}, t)$, $v(\vec{p}, t)$ в выбранной точке \vec{p} двумерного импульсного пространства [11–13],

$$\begin{aligned} \dot{f}(\vec{p}, t) &= \frac{\lambda(\vec{p}, t)}{2} u(\vec{p}, t), \\ \dot{u}(\vec{p}, t) &= \lambda(\vec{p}, t) (1 - 2f(\vec{p}, t)) - \frac{2\varepsilon(\vec{p}, t)}{\hbar} v(\vec{p}, t), \\ \dot{v}(\vec{p}, t) &= \frac{2\varepsilon(\vec{p}, t)}{\hbar} u(\vec{p}, t). \end{aligned} \quad (1)$$

Присутствующие здесь коэффициенты определяются гамильтонианом системы. Первый из них $\lambda(\vec{p}, t)$ задает скорость изменения вероятности заселения уровня, а $\varepsilon(\vec{p}, t)$ является законом дисперсии системы, определяя связь импульса состояния с его энергией. Для имеющего гексагональную решетку графена в одноэлектронном приближении гамильтониан имеет псевдоспинорную форму

вида

$$H(\vec{p}, t) = \begin{pmatrix} 0 & B'(\vec{p}, t) + iB''(\vec{p}, t) \\ B'(\vec{p}, t) - iB''(\vec{p}, t) & 0 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Тогда

$$\lambda(\vec{p}, t) = \frac{\dot{B}'(\vec{p}, t) B''(\vec{p}, t) - B'(\vec{p}, t) \dot{B}''(\vec{p}, t)}{\varepsilon^2(\vec{p}, t)}, \quad (3)$$

где \dot{B}' и \dot{B}'' – производные по времени. Энергия состояний определяется выражением $\varepsilon(\vec{p}, t) = \sqrt{B'(\vec{p}, t)^2 + B''(\vec{p}, t)^2}$.

Присутствующая зависимость от времени имеет смысл только в нестационарных условиях действия внешнего электрического поля $\vec{E}(t)$. В отсутствие возмущающего воздействия коэффициент (3) принимает нулевое значение и функция распределения постоянна.

Для задания внешнего электромагнитного поля воспользуемся векторным потенциалом $\vec{A}(t)$. Однозначность определения обеспечивается использованием гамильтоновой калибровки, в которой скалярный потенциал строго равен нулю, и для электрического поля имеем $\vec{E}(t) = -\dot{\vec{A}}(t)$. Располагая первую и вторую оси системы координат в плоскости образца и учитывая, что электромагнитный импульс перпендикулярен ей, имеем $A_k(t) = (A_1(t), A_2(t), 0)$.

При любом выборе явного вида гамильтониана его зависимость от времени в присутствии внешнего поля (и коэффициентов кинетического уравнения (1)) будет определяться заменой компонент импульса вида

$$p_k \rightarrow P_k = p_k - eA_k(t), \quad (k = 1, 2). \quad (4)$$

Поверхностный ток, генерирующий поле излучения, является откликом системы на действие внешнего возмущения и может быть определен в общем виде выражением [22, 23]

$$j_k(t) = -\frac{\delta H(t)}{\delta A_k(t)}. \quad (5)$$

Для гамильтониана вида (2) из этого определения следует:

$$\begin{aligned} j_k(t) &= e \int \frac{d^2 p}{(2\pi)^2} \frac{1}{\varepsilon(\vec{p}, t)} \times \\ &\times \left\{ \frac{\partial B'(\vec{p}, t)}{\partial P_k} (2B'(\vec{p}, t) f(\vec{p}, t) + B''(\vec{p}, t) u(\vec{p}, t)) + \right. \\ &\left. + \frac{\partial B''(\vec{p}, t)}{\partial P_k} (2B''(\vec{p}, t) f(\vec{p}, t) - B'(\vec{p}, t) u(\vec{p}, t)) \right\}. \end{aligned} \quad (6)$$



Ограничиваясь приближением безмассовых фермионов [24, 25] и выбирая систему отсчета с началом в одной из точек Дирака, определим явный вид гамильтониана:

$$B'(\bar{p}, t) = V_F P_1, \quad B(\bar{p}, t) = V_F P_2. \quad (7)$$

Здесь V_F – скорость Ферми в рассматриваемом материале. Тогда для компонент плотности тока имеем [12]

$$\begin{aligned} j_1(t) &= \\ &= eV_F^2 2 \int \frac{d^2 p}{(2\pi\hbar)^2} \frac{1}{\varepsilon(\bar{p}, t)} \{2P_1 f(\bar{p}, t) + P_2 u(\bar{p}, t)\}, \\ j_2(t) &= \\ &= eV_F^2 2 \int \frac{d^2 p}{(2\pi\hbar)^2} \frac{1}{\varepsilon(\bar{p}, t)} \{2P_2 f(\bar{p}, t) - P_1 u(\bar{p}, t)\}. \end{aligned} \quad (8)$$

Присутствующий здесь коэффициент 2 учитывает вырождение по псевдоспину (наличие двух, неразличимых в данном приближении подрешеток). Из общего выражения (6) и явного определения (7) следует, что наблюдаемый ток определяется как заселенностью $f(\bar{p}, t)$ доступных состояний в зоне проводимости (ток проводимости), так и динамическим балансом процессов рождения и уничтожения электрон-дырочных пар $u(\bar{p}, t)$ (поляризонный ток):

$$j_{1,2}(t) = j_{1,2}^{cond}(t) + j_{1,2}^{pol}(t). \quad (9)$$

Эти токи можно рассматривать и анализировать отдельно, но в форме индуцированного излучения наблюдаем только их суммарный вклад.

Для оценки характеристик поля излучения в окрестностях образца воспользуемся решением для неограниченной плоскости с известной поверхностной плотностью тока $j(t)$, зависящей только от времени [26]:

$$E(t, z) = -\frac{\mu_0 c}{2} j\left(t - \frac{z}{c}\right). \quad (10)$$

Здесь μ_0 и c – магнитная проницаемость вакуума и скорость света, z – расстояние от рассматриваемой точки до плоскости образца. Это выражение справедливо только на расстояниях, существенно меньших характерного размера D пятна взаимодействия внешнего излучения с образцом. Но если D превышает длину волны внешнего излучения, сформировавшаяся в непосредственной окрестности образца плоская волна (10) будет сохранять своё направление и в дальней зоне. При этом её зависимость от времени будет воспроизводить таковую у породившего её тока с отставанием во времени, определяемым пройденным расстоянием.

Линейная связь между поверхностной плотностью тока и напряженностью индуцированного им поля в рассматриваемом случае позволяет делать выводы о характеристиках поля непосредственно по результатам вычисления и спектрального анализа тока (9).

Начальные условия при решении системы уравнений (1) в простейшем случае могут быть заданы в виде $f_{i,j}(t_{in}) = u_{i,j}(t_{in}) = v_{i,j}(t_{in}) = 0$, где t_{in} – некоторый начальный момент времени, достаточно отстоящий от $t = 0$, чтобы и векторный потенциал, и напряженность электрического поля можно было бы считать отсутствующими. Индексы (i, j) определяют положение в двумерном импульсном пространстве на некоторой расчетной сетке. Но нулевые начальные условия в реальном эксперименте требуют охлаждения образца до температуры, близкой к абсолютному нулю. При конечных или комнатных температурах в графене присутствуют носители заряда в количествах, сопоставимых с тем, что может быть образовано в процессе действия импульса внешнего поля. Это требует их учета и в качестве начального значения функции распределения в этом случае используется равновесное распределение Ферми–Дирака для задаваемого конечного значения температуры и нулевого химического потенциала.

Система уравнений (1) бездиссипативна. В реальных образцах и условиях время жизни электронных состояний всегда конечно из-за рассеяния на фононах, дефектах решетки, примесях. Учет таких процессов может быть важен для правильного воспроизведения экспериментальных результатов [27, 28]. Он реализуется введением в правые части используемой системы уравнений релаксационных членов, определяемых в простейшем приближении времени релаксации. Для определения возможных значений этого параметра используется оценка $\tau_{rel} = 10 \div 100 \cdot 10^{-15}$ с [28, 29].

2. Результаты и их обсуждение

Для оценки корректности работы модели были использованы результаты экспериментов по регистрации высших гармоник при взаимодействии графена с импульсами накачки инфракрасного диапазона [5] с характерной энергией фотонов 0.26 эВ и пиковой плотностью энергии до 1.7 ТВт/см², соответствующей максимальному значению напряженности поля до 30 МВ/см. Наблюдения выполнялись в диапазоне пиковых напряженностей поля от $\cong 4$ МВ/см до $\cong 25$ МВ/см. Наблюдалась генерация нечетных гармоник до девятого порядка включительно. При исследовании



зависимости результатов от поляризации импульсов накачки продемонстрировано подавление ГВГ при переходе от линейной поляризации к круговой.

Моделирование выполнялось с использованием одиночного импульса, формирующего в плоскости образца векторный потенциал с зависимостью от времени вида

$$\begin{aligned} A_1(t) &= -\frac{E_{10}}{2\pi\nu} \sin(2\pi\nu t) e^{-t^2/2\tau^2}, \\ A_2(t) &= -\frac{E_{20}}{2\pi\nu} \sin(2\pi\nu t + \varphi) e^{-t^2/2\tau^2}, \end{aligned} \quad (11)$$

определяемый через амплитудные значения компонент электрического поля E_{10} и E_{20} , частоту ν , длительность импульса τ и разность фаз φ . Такая форма определения поля позволяет рассматривать варианты с произвольной поляризацией. Зависимость напряженности электрического поля от времени в случае линейной поляризации ($\varphi = 0$) представлена на рис. 1 для $E_{10} = E_{20} = \sqrt{50}$ МВ/см и $2\pi\nu\tau = 12$. В плоскости поляризации пиковая напряженность поля в этом случае составляет 10 МВ/см. Частота ν соответствует энергии фотонов 0.26 эВ. Представляемые далее результаты получены при приведенных значениях параметров импульса.

В качестве инструмента моделирования использовался прототип программного комплекса,

обеспечивающий построение адаптивной расчетной сетки в пределах одной примитивной ячейки обратной решетки, решение в каждом узле этой сетки системы уравнений (1) для всего временного интервала действия импульса поля, вычисление по полученному массиву данных поверхностной плотности тока (8) и анализ его частотных характеристик. Расчетная сетка формируется итеративно индивидуально для каждого набора параметров модели, в том числе и для импульсов с различными параметрами поляризации. Это обеспечивает точное воспроизведение поведения функции распределения в обратном пространстве при минимальных требованиях к вычислительным ресурсам. Характерный размер использовавшихся сеток от $\cong 2.0 \cdot 10^4$ до $\cong 5.0 \cdot 10^4$ узлов. На рис. 2 приведен пример распределения возбужденных состояний в окрестностях точки Дирака для двух характерных моментов времени: $t = 0$ – значение, соответствующее максимальной напряженности поля, и t_{end} – конечное значение, когда поле уже можно считать выключенным. Выраженная диагональ определяется направлением поля в импульсе. Координатные значения приведены относительно положения точки Дирака в «естественных» единицах $\hbar/a = 4.289 \cdot 10^{-25}$ кг·м/с, где $a = 0.246$ нм – постоянная решетки графена.

Решение задачи Коши для системы уравнений (1) в узлах сетки (i, j) выполняется с ав-

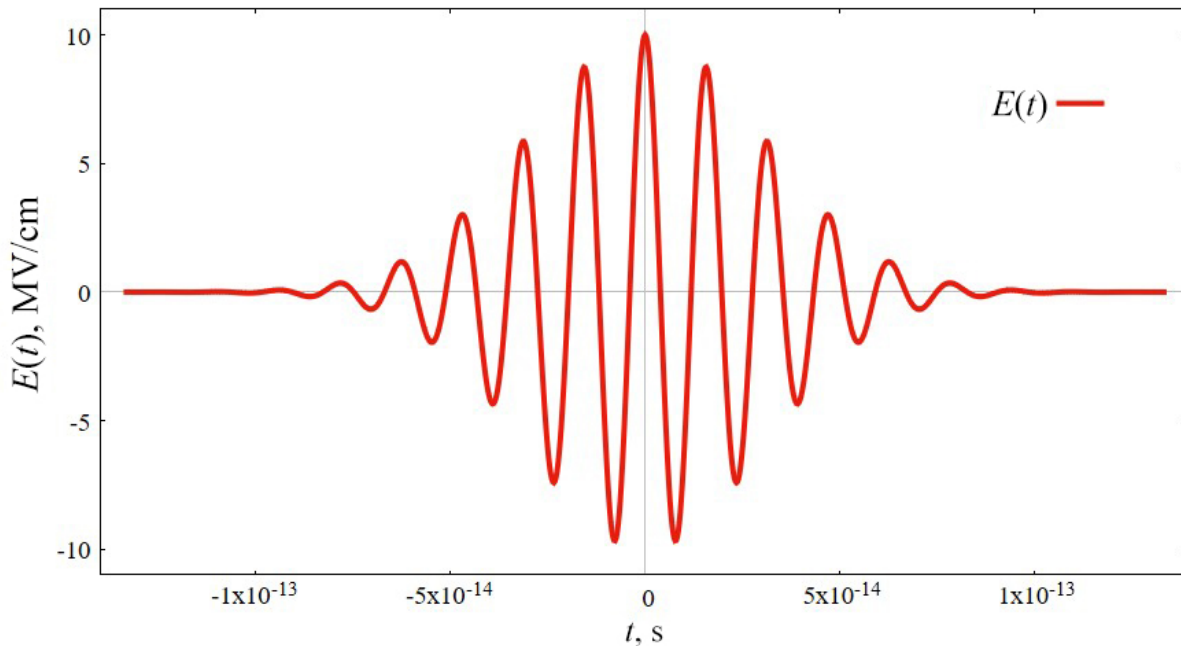


Рис. 1. Зависимость напряженности электрического поля $E(t)$ линейно поляризованного импульса от времени в плоскости поляризации

Fig. 1. Dependence of the electric field strength $E(t)$ of a linearly polarized pulse on time in the plane of polarization

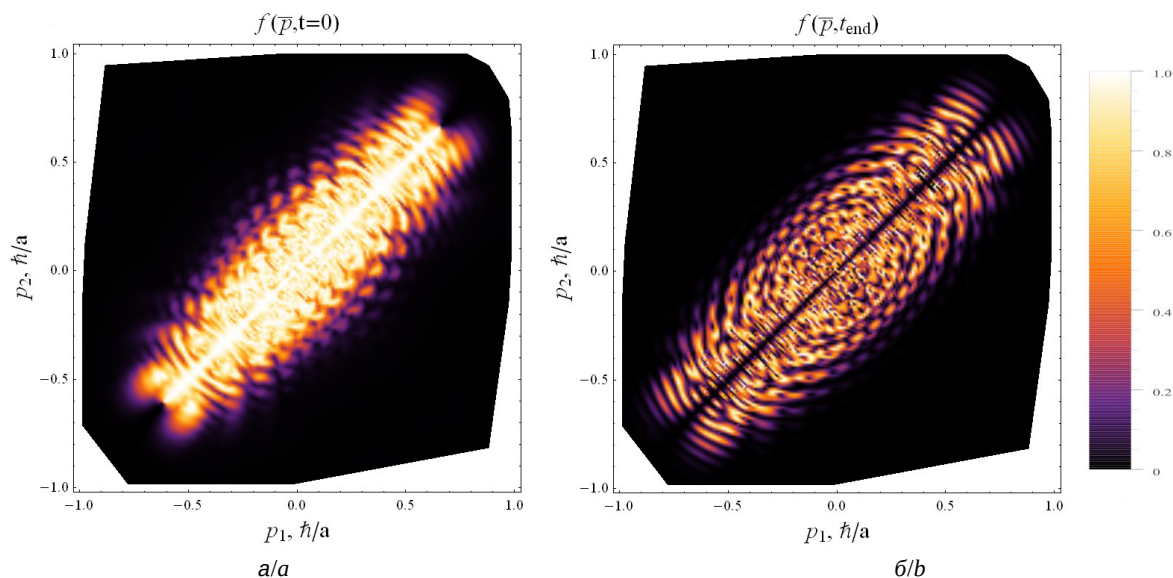


Рис. 2. Распределение возбужденных состояний $f(\bar{p})$ в окрестностях точки Дирака в условиях действия линейно поляризованного импульса: а – напряженность поля максимальна, б – после завершения действия импульса при условии отсутствия релаксации (цвет онлайн)

Fig. 2. Distribution of excited states $f(\bar{p})$ in the vicinity of the Dirac point under the action of a linearly polarized pulse at the maximum field strength (a) and after the end of the action of the pulse in the absence of relaxation (b) (color online)

томатическим определением шага при заданных параметрах точности решения. По полученным решениям для $f_{i,j}(t)$, $u_{i,j}(t)$ и $v_{i,j}(t)$, независимо от процедуры интегрирования определяемой эквидистантной последовательности моментов времени t_k фиксируются значения этих функций. Интегрируя численно по формулам (8) для каждого момента времени t_k , получаем одномерные массивы значений $j_{1,2}^{cond}(t_k)$, $j_{1,2}^{pol}(t_k)$, $j_{1,2}(t_k)$. Представляемые далее результаты получены на массивах из 1081 значения t_k для интервала $-1.143 \cdot 10^{-13} \text{ с} \leq t \leq 1.143 \cdot 10^{-13} \text{ с}$.

На рис. 3, а приведена зависимость от времени для первой компоненты общей плотности тока и на рис. 3, б отдельно вклад в неё поляризационного тока.

Параметры импульса поля соответствуют приведенным выше значениям. Начальное распределение $f_{i,j}(t_{in})$ соответствует 293 К. В условиях линейной поляризации с диагональным направлением результирующего поля обе пространственные компоненты токов $j_1(t_k)$ и $j_2(t_k)$ имеют совпадающие значения, а $|j(t_k)| = \sqrt{j_1^2(t_k) + j_2^2(t_k)}$. Из представленных результатов следует, что в данном случае доминирующую роль играет ток проводимости. Вклад поляризационного тока составляет около 7.5% (оценка сделана по амплитудным значениям). Ток проводимости, а следовательно, и полный ток,

привязаны к фазе векторного потенциала, достаточно точно воспроизводя его зависимость от времени. Зависимость от времени поляризационного тока принципиально более сложная и имеет явно выраженные высокочастотные вклады.

С использованием (10) можно оценить пиковое значение индуцированного поля в $\cong 0.4 \text{ МВ/см}$, что составляет 4% от максимума внешнего возбуждающего воздействия и является значимой величиной. В то же время это значение достаточно мало, чтобы считать полученные в пренебрежении его присутствием (самодействия) результаты правильными.

Спектральная плотность $S(\nu)$ индуцируемого излучения демонстрируется с использованием периодограмм на рис. 4. Здесь и далее для удобства сопоставления значения спектральных плотностей выражены в дБ, а частоты нормированы на основную частоту внешнего поля. На рис. 4, а представлены периодограммы действующего поля импульса (пунктирная линия) и индуцированного поля. На рис. 4, б сопоставляются вклады от тока проводимости и поляризационного тока.

Представленные результаты подтверждают нелинейный характер происходящих в образце процессов. Спектр индуцированного поля имеет сложное наполнение в высокочастотной области. Явно выделена третья гармоника. В областях пятой, седьмой и девятой гармоник, хорошо разли-

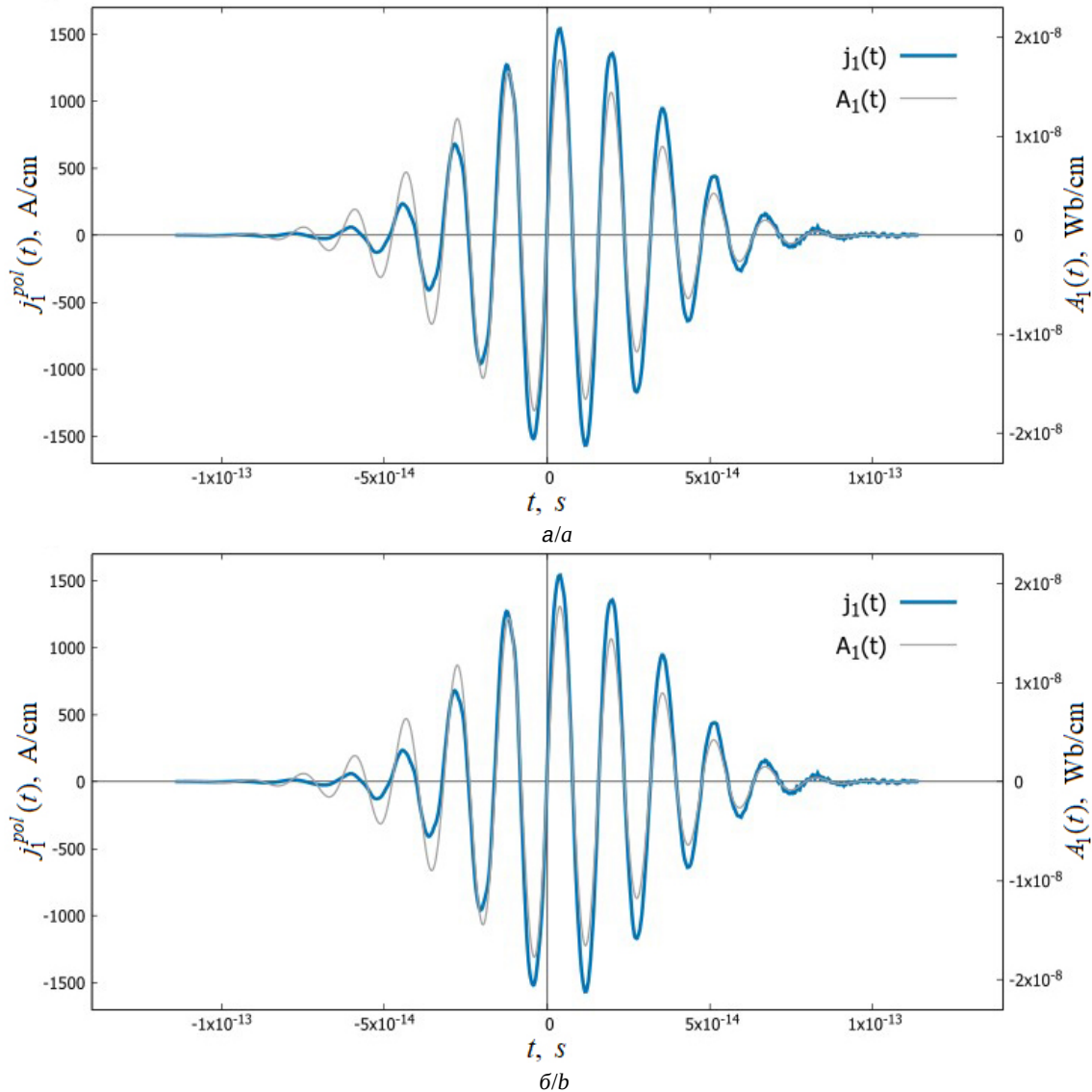


Рис. 3. Поверхностная плотность тока на фоне векторного потенциала внешнего поля $A_1(t)$: а – полный ток $j_1(t)$, б – только поляризационный ток $j_1^{pol}(t)$

Fig. 3. Total surface current density $j_1(t)$ on the background of the vector potential of the external field $A_1(t)$ (a) and only polarization current $j_1^{pol}(t)$ (b)

чимых в эксперименте [5], спектральная плотность велика, но распределена относительно равномерно. Сравнение вкладов от тока проводимости и поляризационного тока показывает, что отклик на основной частоте возбуждающего импульса в основном обусловлен током проводимости. В окрестностях третьей гармоники их вклады сопоставимы, а в области больших частот доминирует вклад поляризационного тока.

Представленные на рис. 4 результаты получены при использовании бездиссипативной модели процесса. В условиях реального эксперимента диссипация присутствует. Результат учета дисси-

пации в модели процесса представлены на рис. 5. Использовано приближение времени релаксации со значением $\tau_{rel} \cong 16 \cdot 10^{-15}$ с, что соответствует одному периоду основной частоты внешнего поля и находится в согласии с оценками [25, 26].

Можно сделать вывод, что релаксация импульсных состояний подавляет высокочастотный спектр вне нечетных гармоник, но при этом практически не приводит к снижению интенсивности нелинейной генерации самих гармоник. В результате полученная спектральная плотность индуцированного излучения оказывается в хорошем согласии с экспериментальными результатами.

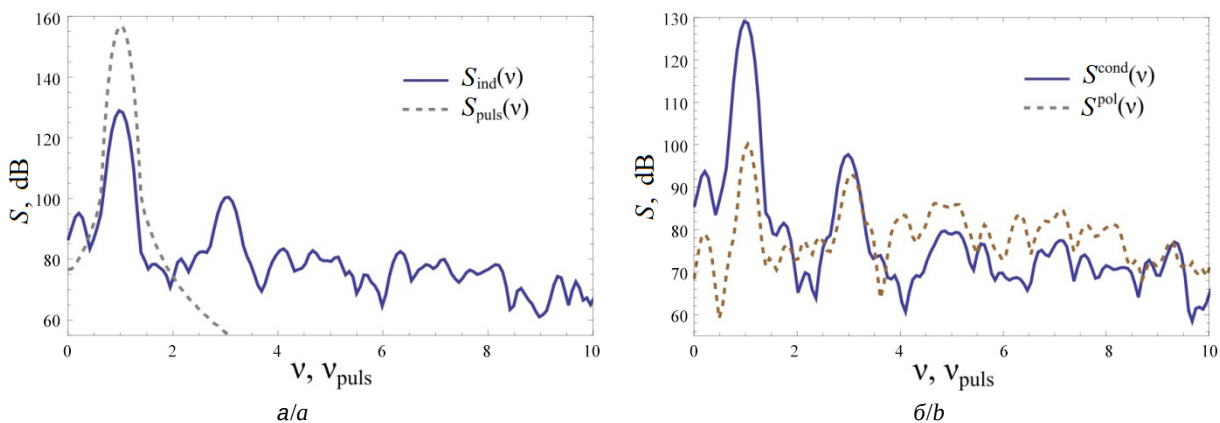


Рис. 4. Спектральные плотности: а – $S_{puls}(v)$ поля импульса и $S_{ind}(v)$ индуцированного поля, б – вклады в $S_{ind}(v)$ тока проводимости $S^{cond}(v)$ и поляризационного тока $S^{pol}(v)$

Fig. 4. Spectral densities of the pulse field $S_{puls}(v)$ and of the induced field $S_{ind}(v)$ (a) and contributions to $S_{ind}(v)$ of the conduction current $S^{cond}(v)$ and polarization current $S^{pol}(v)$ (b)

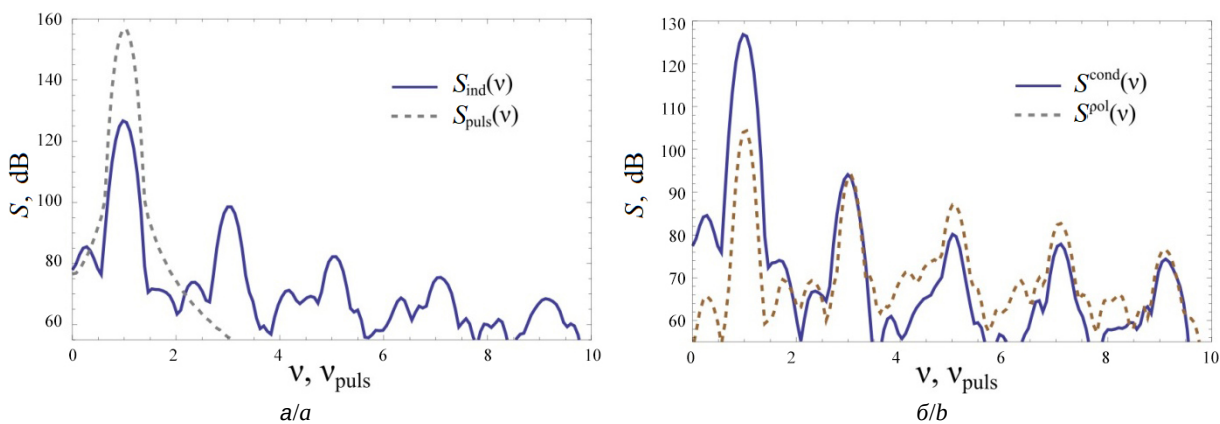


Рис. 5. Спектральные плотности при времени релаксации $\tau_{rel} \cong 16 \cdot 10^{-15}$ с: а – $S_{puls}(v)$ поля импульса и $S_{ind}(v)$ индуцированного поля, б – вклады в $S_{ind}(v)$ тока проводимости $S^{cond}(v)$ и поляризационного тока $S^{pol}(v)$

Fig. 5. Spectral densities at the relaxation time $\tau_{rel} \cong 16 \cdot 10^{-15}$ s of the pulse field $S_{puls}(v)$ and of the induced field $S_{ind}(v)$ (a) and contributions to $S_{ind}(v)$ of the conduction current $S^{cond}(v)$ and polarization current $S^{pol}(v)$ (b)

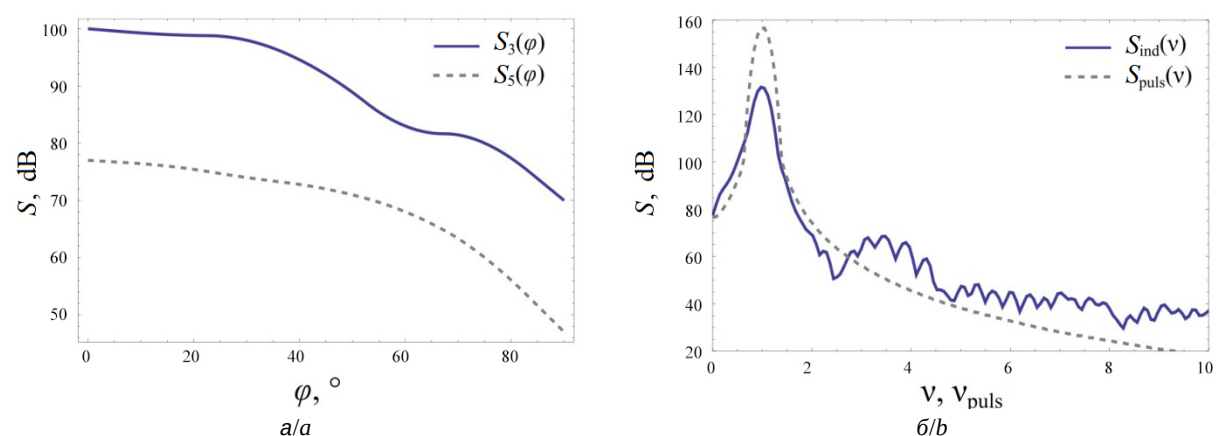


Рис. 6. Зависимости спектральных плотностей: а – от фазового сдвига между компонентами действующего внешнего поля от $\varphi = 0^\circ$ до $\varphi = 90^\circ$ для третьей $S_3(\varphi)$ и пятой $S_5(\varphi)$ гармоник, б – $S_{puls}(v)$ поля импульса и $S_{ind}(v)$ индуцированного поля при круговой поляризации внешнего импульса ($\varphi = 90^\circ$)

Fig. 6. Dependences of the spectral densities on the phase shift between the components of the acting external field from $\varphi = 0^\circ$ to $\varphi = 90^\circ$ for the third $S_3(\varphi)$ and fifth $S_5(\varphi)$ harmonics (a) and $S_{puls}(v)$ of the pulse field and $S_{ind}(v)$ of the induced field with circular polarization of the external pulse ($\varphi = 90^\circ$) (b)



Еще одним эффектом, наблюдавшимся в серии экспериментов [5], было подавление ГВГ при постепенном переходе от линейной поляризации к круговой. На рис. 6 показано, что этот эффект также воспроизводится используемой моделью. На рис. 6, а представлена зависимость спектральной плотности индуцированного излучения в третьей и пятой гармониках от величины фазового сдвига между компонентами поля, соответствующая переходу от линейной поляризации к круговой. На рис. 6, б сопоставлены спектральные плотности импульса внешнего поля с круговой поляризацией и индуцированного поля при сохранении всех остальных параметров неизменными.

Из результатов моделирования следует, что при переходе от линейной поляризации круговой отклик на основной гармонике остается неизменным, а интенсивность 3-й и 5-й гармоник падает почти на три порядка.

Заключение

Использование квантового кинетического уравнения позволяет воспроизвести и проанализировать эволюцию функции распределения электронов в зоне проводимости в условиях действия внешнего электрического поля с произвольной зависимостью от времени. Демонстрация возможностей модели выполнена для коротких импульсов инфракрасного диапазона с параметрами, обеспечивающими нелинейный процесс генерации высших гармоник и возможность сравнения с экспериментальными результатами. Показано, что при использовании импульсов накачки с линейной поляризацией плазменное поле возбужденных носителей наряду с основной гармоникой на частоте внешнего поля имеет кратные ей нечетные гармоники. Продемонстрировано влияние на наблюдаемый высокочастотный спектр релаксационных процессов. При изменении поляризации от линейной к круговой наблюдается ослабление выхода высокочастотных гармоник при сохранении отклика на основной частоте. Полученные результаты находятся в согласии с экспериментальными данными. Выполненная верификация позволяет использовать модель для оптимизации параметров импульсов накачки по задаваемым целевым характеристикам.

Список литературы

1. Meng F., Walla F., Kovalev S., Deinert J., Ilyakov I., Chen M., Ponomaryov A., Pavlov S. G., Hubers H., Abrosimov N. V., Jungemann Ch., Roskos H. G., Thomson M. D. Higher-harmonic generation in boron-doped silicon from band carriers and bound-dopant photoionization // Arxiv.org:2303.01564. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2303.01564>
2. Kim D., Lee Y., Chacón A., Kim D. E. Effect of interlayer coupling and symmetry on high-order harmonic generation from monolayer and bilayer hexagonal boron nitride // Symmetry. 2022. Vol. 14. Article number 84. <https://doi.org/10.3390/sym14010084>
3. Calafell A. I., Rozema L. A., Iranzo D. A., Trenti T., Jenke Ph. K., Cox J. D., Kumar A., Bieliaiev H., Nanot S., Peng Ch., Efetov D. K., Hong J.-Y., Kong J., Englund D. R., Abajo F. J. G., Koppens F. H. L., Walther P. Giant enhancement of third-harmonic generation in graphene-metal heterostructures // Nature Nanotechnology. 2021. Vol. 16. P. 318–324. <https://doi.org/10.1038/s41565-020-00808-w>
4. Cha S., Kim M., Kim Y., Choi Sh., Kang S., Kim H., Yoon S., Moon G., Kim T., Lee Y. W., Cho G. Y., Park M. J., Kim Ch.-J., Kim B. J., Lee J. D., Jo M.-H., Kim J. Gate-tunable quantum pathways of high harmonic generation in graphene // Nature Communication. 2022. Vol. 13. Article number 6630. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-34337-y>
5. Yoshikawa N., Tamaya T., Tanaka K. High-harmonic generation in graphene enhanced by elliptically polarized light excitation // Science. 2017. Vol. 356. P. 736–738. <https://doi.org/10.1126/science.aam8861>
6. Sato S. A., Hirori H., Sanari Y., Kanemitsu Y., Rubio A. High-order harmonic generation in graphene: Nonlinear coupling of intraband and interband transitions // Phys. Rev. B. 2021. Vol. 103. Article number L041408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.L041408>
7. Mao W., Rubio A., Sato Sh. A. Terahertz-induced high-order harmonic generation and nonlinear charge transport in graphene // Phys. Rev. B. 2022. Vol. 106. Article number 024313. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.024313>
8. Zurrón Ó., Picón A., Plaja L. Theory of high-order harmonic generation for gapless graphene // New J. Phys. 2018. Vol. 20. Article number 053033. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/aabec7>
9. Chen Z.-Y., Qin R. Circularly polarized extreme ultraviolet high harmonic generation in graphene // Opt. Express. 2019. Vol. 27. P. 3761–3770. <https://doi.org/10.1364/OE.27.003761>
10. Zhang Y., Li L., Li J., Huang T., Lan P., Lu P. Orientation dependence of high-order harmonic generation in graphene // Phys. Rev. A. 2021. Vol. 104. Article number 033110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.104.033110>
11. Panferov A., Smolyansky S., Blaschke D., Gevorgyan N. Comparing two different descriptions of the I–V characteristic of graphene: Theory and experiment // EPJ Web Conf. 2019. Vol. 204. Article number 06008. <https://doi.org/10.1051/epjconf/201920406008>
12. Smolyansky S. A., Panferov A. D., Blaschke D. B., Gevorgyan N. T. Nonperturbative kinetic description of electron-hole excitations in graphene in a time dependent electric field of arbitrary polarization //



- Particles. 2019. Vol. 2. P. 208–230. <https://doi.org/10.3390/particles2020015>
13. Smolyansky S. A., Blaschke D. B., Dmitriev V. V., Panferov A. D., Gevorgyan N. T. Kinetic equation approach to graphene in strong external fields // *Particles*. 2020. Vol. 3. P. 456–476. <https://doi.org/10.3390/particles3020032>
 14. Груб А. А., Мамаев С. Г., Мостепаненко В. М. Вакуумные квантовые эффекты в сильных полях. М. : Энергоатомиздат, 1988. 288 с.
 15. Bialynicky-Birula I., Gornicki P., Rafelski J. Phase space structure of the Dirac vacuum // *Phys. Rev. D*. 1991. Vol. 44. P. 1825–1835. <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.44.1825>
 16. Schmidt S. M., Blaschke D., Röpke G., Smolyansky S. A., Prozorkevich A. V., Toneev V. D. A Quantum kinetic equation for particle production in the Schwinger mechanism // *Int. J. Mod. Phys. E*. 1998. Vol. 7. P. 709–718. <https://doi.org/10.1142/S0218301398000403>
 17. Tarakanov A. V., Reichel A. V., Smolyansky S. A., Vinnik D. M., Schmidt S. M. Kinetics of vacuum pair creation in strong electromagnetic fields // *Progress in Nonequilibrium Green's Functions. Proceedings of the Conference / eds. M. Bonitz, D. Semkat. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2002. P. 393–400. https://doi.org/10.1142/9789812705129_0035*
 18. Blaschke D. B., Prozorkevich A. V., Röpke G., Roberts C. D., Schmidt S. M., Shkirmanov D. S., Smolyansky S. A. Dynamical Schwinger effect and high-intensity lasers. Realising nonperturbative QED // *Eur. Phys. J. D*. 2009. Vol. 55. P. 341–358. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2009-00156-y>
 19. Blaschke D., Smolyansky S. A., Panferov A. D., Juchnowski L. Particle production in strong time-dependent fields // *Proceedings of the Helmholtz International Summer School on Quantum Field Theory at the Limits: From Strong Fields to Heavy Quarks. Dubna, Russia, 2016. P. 1–23. <http://dx.doi.org/10.3204/DESY-PROC-2016-04/Blaschke>*
 20. Gavrilov S. P., Gitman D. M., Dmitriev V. V., Panferov A. D., Smolyansky S. A. Radiation problems accompanying carrier production by an electric field in the graphene // *Universe*. 2020. Vol. 6. Article number 205. <https://doi.org/10.3390/universe6110205>
 21. Tarakanov A. V., Reichel A. V., Smolyansky S. A., Vinnik D. V., Schmidt S. M. Kinetics of vacuum pair creation in strong electromagnetic fields // *Proceedings of the conference progress in nonequilibrium Green's functions. Dresden, Germany, 2002. P. 393–400. https://doi.org/10.1142/9789812705129_0035*
 22. Martin P. C., Schwinger J. Theory of many-particle systems. I // *Phys. Rev.* 1959. Vol. 115. P. 1342–1373. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.115.1342>
 23. Ахиезер А. И., Пелетминский С. В. Методы статистической физики. М. : Наука. 1977. 367 с.
 24. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Katsnelson M. I., Grigorieva I. V., Dubonos S. V., Firsov A. A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene // *Nature*. 2005. Vol. 438. P. 197–200. <https://doi.org/10.1038/nature04233>
 25. Castro Neto A. H., Guinea F., Peres N. M. R., Novoselov K. S., Geim A. K. The electronic properties of graphene // *Rev. Mod. Phys.* 2009. Vol. 81. P. 109–162. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>
 26. Abbott T. A., Griffiths D. J. Acceleration without radiation // *Am. J. Phys.* 1985. Vol. 53. P. 1203–1211. <https://doi.org/10.1119/1.14084>
 27. Cheng J. L., Vermeulen N., Sipe J. E. Third-order nonlinearity of graphene: Effects of phenomenological relaxation and finite temperature // *Phys. Rev. B*. 2015. Vol. 91. Article number 235320. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.235320>
 28. Hafez H. A., Kovalev S., Deinert J.-Ch., Mics Z., Green B., Awari N., Min Chen M., Germanskiy S., Lehnert U., Teichert J., Wang Z., Tielrooij K.-J., Liu Zh., Chen Z., Narita A., Müllen K., Bonn M., Gensch M., Turchinovich D. Extremely efficient terahertz high-harmonic generation in graphene by hot Dirac fermions // *Nature*. 2018. Vol. 561. P. 507–511. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0508-1>
 29. Das Sarma S., Adam S., Hwang E. H., Rossi E. Electronic transport in two-dimensional graphene // *Rev. Mod. Phys.* 2011. Vol. 83. P. 407–470. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.83.407>

References

1. Meng F., Walla F., Kovalev S., Deinert J., Ilyakov I., Chen M., Ponomaryov A., Pavlov S. G., Hubers H., Abrosimov N. V., Jungemann Ch., Roskos H. G., Thomson M. D. Higher-harmonic generation in boron-doped silicon from band carriers and bound-dopant photoionization. *Arxiv.org:2303.01564*. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2303.01564>
2. Kim D., Lee Y., Chacón A., Kim D. E. Effect of interlayer coupling and symmetry on high-order harmonic generation from monolayer and bilayer hexagonal boron nitride. *Symmetry*, 2022, vol. 14, article no. 84. <https://doi.org/10.3390/sym14010084>
3. Calafell A. I., Rozema L. A., Iranzo D. A., Trenti T., Jenke Ph. K., Cox J. D., Kumar A., Bieliaiev H., Nanot S., Peng Ch., Efetov D. K., Hong J.-Y., Kong J., Englund D. R., Abajo F. J. G., Koppens F. H. L., Walther P. Giant enhancement of third-harmonic generation in graphene–metal heterostructures. *Nature Nanotechnology*, 2021, vol. 16, pp. 318–324. <https://doi.org/10.1038/s41565-020-00808-w>
4. Cha S., Kim M., Kim Y., Choi Sh., Kang S., Kim H., Yoon S., Moon G., Kim T., Lee Y. W., Cho G. Y., Park M. J., Kim Ch.-J., Kim B. J., Lee J. D., Jo M.-H., Kim J. Gate-tunable quantum pathways of high harmonic generation in graphene. *Nature Communication*, 2022, vol. 13, article no. 6630. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-34337-y>
5. Yoshikawa N., Tamaya T., Tanaka K. High-harmonic generation in graphene enhanced by elliptically polarized light excitation. *Science*, 2017, vol. 356, pp. 736–738. <https://doi.org/10.1126/science.aam8861>
6. Sato S. A., Hirori H., Sanari Y., Kanemitsu Y., Rubio A. High-order harmonic generation in graphene: Nonlinear coupling of intraband and interband transitions. *Phys.*



- Rev. B, 2021, vol. 103, article no. L041408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.L041408>
7. Mao W., Rubio A., Sato Sh. A. Terahertz-induced high-order harmonic generation and nonlinear charge transport in graphene. *Phys. Rev. B*, 2022, vol. 106, article no. 024313. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.024313>
 8. Zurrón Ó., Picón A., Plaja L. Theory of high-order harmonic generation for gapless graphene. *New J. Phys.*, 2018, vol. 20, article no. 053033. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/aabec7>
 9. Chen Z.-Y., Qin R. Circularly polarized extreme ultraviolet high harmonic generation in grapheme. *Opt. Express*, 2019, vol. 27, pp. 3761–3770. <https://doi.org/10.1364/OE.27.003761>
 10. Zhang Y., Li L., Li J., Huang T., Lan P., Lu P. Orientation dependence of high-order harmonic generation in grapheme. *Phys. Rev. A*, 2021, vol. 104, article no. 033110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.104.033110>
 11. Panferov A., Smolyansky S., Blaschke D., Gevorgyan N. Comparing two different descriptions of the I–V characteristic of graphene: Theory and experiment. *EPJ Web Conf.*, 2019, vol. 204, article no. 06008. <https://doi.org/10.1051/epjconf/201920406008>
 12. Smolyansky S. A., Panferov A. D., Blaschke D. B., Gevorgyan N. T. Nonperturbative kinetic description of electron-hole excitations in graphene in a time dependent electric field of arbitrary polarization. *Particles*, 2019, vol. 2, pp. 208–230. <https://doi.org/10.3390/particles2020015>
 13. Smolyansky S. A., Blaschke D. B., Dmitriev V. V., Panferov A. D., Gevorgyan N. T. Kinetic equation approach to graphene in strong external fields. *Particles*, 2020, vol. 3, pp. 456–476. <https://doi.org/10.3390/particles3020032>
 14. Grib A. A., Mamaev S. G., Mostepanenko V. M. *Vakuumnye kvantovye efekty v sil'nykh polyakh* [Vacuum quantum effects in strong fields]. Moscow, Energoatomizdat, 1988. 288 p. (in Russian).
 15. Bialynicky-Birula I., Gornicki P., Rafelski J. Phase space structure of the Dirac vacuum. *Phys. Rev. D*, 1991, vol. 44, pp. 1825–1835. <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.44.1825>
 16. Schmidt S. M., Blaschke D., Röpke G., Smolyansky S. A., Prozorkevich A. V., Toneev V. D. A Quantum kinetic equation for particle production in the Schwinger mechanism. *Int. J. Mod. Phys. E*, 1998, vol. 7, pp. 709–718. <https://doi.org/10.1142/S0218301398000403>
 17. Tarakanov A. V., Reichel A. V., Smolyansky S. A., Vinnik D. M., Schmidt S. M. Kinetics of vacuum pair creation in strong electromagnetic fields. In: Bonitz M., Semkat D., eds. *Progress in Nonequilibrium Green's Functions. Proceedings of the Conference*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2002, pp. 393–400. https://doi.org/10.1142/9789812705129_0035
 18. Blaschke D. B., Prozorkevich A. V., Röpke G., Roberts C. D., Schmidt S. M., Shkirmanov D. S., Smolyansky S. A. Dynamical Schwinger effect and high-intensity lasers. Realising nonperturbative QED. *Eur. Phys. J. D*, 2009, vol. 55, pp. 341–358. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2009-00156-y>
 19. Blaschke D., Smolyansky S. A., Panferov A. D., Juchnowski L. Particle production in strong time-dependent fields. In: *Proceedings of the Helmholtz International Summer School on Quantum Field Theory at the Limits: From Strong Fields to Heavy Quarks*. Dubna, Russia, 2016, pp. 1–23. <http://dx.doi.org/10.3204/DESY-PROC-2016-04/Blaschke>
 20. Gavrilov S. P., Gitman D. M., Dmitriev V. V., Panferov A. D., Smolyansky S. A. Radiation Problems Accompanying Carrier Production by an Electric Field in the Graphene. *Universe*, 2020, vol. 6, article no. 205. <https://doi.org/10.3390/universe6110205>
 21. Tarakanov A. V., Reichel A. V., Smolyansky S. A., Vinnik D. V., Schmidt S. M. Kinetics of vacuum pair creation in strong electromagnetic fields. In: *Proceedings of the conference progress in nonequilibrium Green's functions*. Dresden, Germany, 2002, pp. 393–400. https://doi.org/10.1142/9789812705129_0035
 22. Martin P. C., Schwinger J. Theory of many-particle systems. I. *Phys. Rev.*, 1959, vol. 115, pp. 1342–1373. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.115.1342>
 23. Ahiezer A. I., Peletminskij S. V. *Metody statisticheskoy fiziki* [Methods of statistical physics]. Moscow, Nauka, 1977. 367 p. (in Russian).
 24. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Katsnelson M. I., Grigorieva I. V., Dubonos S. V., Firsov A. A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in grapheme. *Nature*, 2005, vol. 438, pp. 197–200. <https://doi.org/10.1038/nature04233>
 25. Castro Neto A. H., Guinea F., Peres N. M. R., Novoselov K. S., Geim A. K. The electronic properties of grapheme. *Rev. Mod. Phys.*, 2009, vol. 81, pp. 109–162. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>
 26. Abbott T. A., Griffiths D. J. Acceleration without radiation. *Am. J. Phys.*, 1985, vol. 53, pp. 1203–1211. <https://doi.org/10.1119/1.14084>
 27. Cheng J. L., Vermeulen N., Sipe J. E. Third-order nonlinearity of grapheme: Effects of phenomenological relaxation and finite temperature. *Phys. Rev. B*, 2015, vol. 91, article no. 235320. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.235320>
 28. Hafez H. A., Kovalev S., Deinert J.-Ch., Mics Z., Green B., Awari N., Min Chen M., Germanskiy S., Lehnert U., Teichert J., Wang Z., Tielrooij K.-J., Liu Zh., Chen Z., Narita A., Müllen K., Bonn M., Gensch M., Turchinovich D. Extremely efficient terahertz high-harmonic generation in grapheme by hot Dirac fermions. *Nature*, 2018, vol. 561, pp. 507–511. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0508-1>
 29. Das Sarma S., Adam S., Hwang E. H., Rossi E. Electronic transport in two-dimensional grapheme. *Rev. Mod. Phys.*, 2011, vol. 83, pp. 407–470. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.83.407>

Поступила в редакцию 19.04.2023; одобрена после рецензирования 05.05.2023; принята к публикации 10.05.2023
The article was submitted 19.04.2023; approved after reviewing 05.05.2023; accepted for publication 10.05.2023



ИЗ ИСТОРИИ ФИЗИКИ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 3. С. 265–280
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2023, vol. 23, iss. 3, pp. 265–280
<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-3-265-280>, EDN: OLKYAO

Научная статья
УДК 53(091)

«Ах, что такое движется там по реке...». К 95-летию VI съезда Российской ассоциации физиков

В. М. Аникин[✉], Д. В. Чурочкин, С. В. Чурочкина

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

Чурочкин Дмитрий Викторович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей, теоретической и компьютерной физики, churd2000@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9575-6729>, AuthorID: 41545

Чурочкина Светлана Викторовна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей, теоретической и компьютерной физики, klechshevskaya@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2028-195X>, AuthorID: 144520

Аннотация. В августе 1928 г. в СССР состоялся VI съезд Российской ассоциации физиков с широким международным участием. Съезд отличался: квалифицированным составом участников (в нем приняли участие 6 будущих лауреатов Нобелевской премии и до 30 будущих членов Академии наук СССР); широкой государственной поддержкой; необычным передвижным форматом – проведя пленарные заседания в Московском университете, съезд, названный в зарубежной печати Volga Congress, продолжил свою работу на пароходе «Алексей Рыков» и в волжских университетских городах (Нижний Новгород, Казань, Саратов). Материалы съезда в наши дни рассматривают как определенный срез достижений мировой физики конца 1920-х годов. Цель статьи – дополнить опубликованные материалы об истории съезда анализом информации, отражающей события на съезде и вокруг него и содержащейся в отечественной центральной и региональной периодике августа 1928 г., а также в воспоминаниях участников событий тех дней. Привлеченные материалы свидетельствуют о понимании властями, ученым и преподавательским сообществом, студентами всей значимости и незаурядности физического съезда 1928 г., последнего съезда в истории Российской ассоциации физиков.

Ключевые слова: Российская ассоциация физиков, VI съезд Российской ассоциации физиков, Саратовский государственный университет, Большая физическая аудитория

Для цитирования: 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

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

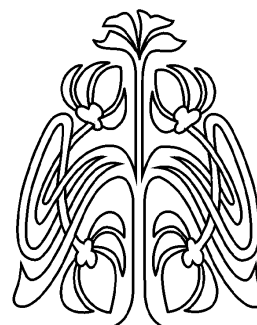
Article

“Ah, what is moving there along the river...” To the 95th anniversary of the VI Congress of the Russian Association of Physicists

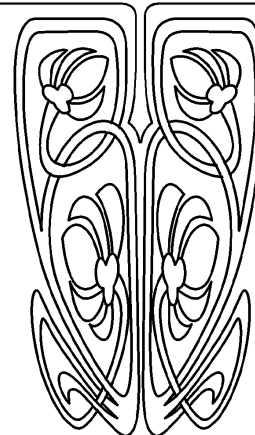
V. M. Anikin[✉], D. V. Churochkin, S. V. Churochkina

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

© Аникин В. М., Чурочкин Д. В., Чурочкина С. В., 2023



УНИВЕРСИТЕТСКАЯ
ЛЕТОПИСЬ





Valery M. Anikin, AnikinVM@sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6506-6997>, AuthorID: 166229

Dmitry V. Churochkin, churd2000@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9575-6729>, AuthorID: 41545

Svetlana V. Churochkina, klechshevskaya@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2028-195X>, AuthorID: 144520

Abstract. Background and Objectives: In August 1928, the VI Congress of the Russian Association of Physicists was held in the USSR with broad international participation. The congress was distinguished by: a qualified composition of participants (it was attended by 6 future Nobel Prize winners and up to 30 future members of the USSR Academy of Sciences); broad state support; an unusual mobile format; after holding plenary sessions at Moscow University. The congress, called Volga Congress in the foreign press, continued its work on the steamer "Alexey Rykov" and in the Volga university cities (Nizhny Novgorod, Kazan, Saratov). The materials of the congress are now considered as a certain cross-section of the achievements of world physics in the late 1920s. **Materials and Methods:** The purpose of the article is to supplement the published materials on the history of the congress with an analysis of information reflecting the events at the congress and around it and contained in the domestic central and regional periodicals of August 1928, as well as in the memoirs of participants in the events of those days. **Conclusion:** The attracted materials testify to the understanding of the significance and originality of the Physics Congress-1928, which was the last congress in the history of the Russian Association of Physicists, by the authorities, the scientific and teaching community, and students.

Keywords: Russian Association of Physicists, VI Congress of the Russian Association of Physicists, Saratov State University, Large Physical Auditorium

For citation: 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

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

Введение

В августе 1928 г. по инициативе академика А. Ф. Иоффе, руководителя Ленинградского государственного физико-технического рентгенологического института (ГФТРИ), в СССР был проведен VI съезд Российской ассоциации физиков (РАФ). Съезд носил международный характер: в нем приняли участие свыше 20 ведущих иностранных физиков и сопровождающих лиц. В числе зарубежных гостей, приглашенных А. Ф. Иоффе, были известные ученые из Германии, Англии, Франции, Голландии, США, Польши и Чехословакии: Антон Е. ван Аркель, Макс Борн, Леон Бриллюэн, Чеслав Бялобжеский, Чарльз Г. Дарвин (внук создателя эволюционной теории Чарльза Р. Дарвина), Петер Й. В. Дебай, Поль А. М. Дирак, Рудольф Ладенбург, Альфред Ланде, Гильберт Н. Льюис, Ричард Е. фон Мизес, Роберт В. Поль, Петер Принсгейм, Оуэн В. Ричардсон, Филипп Франк, Карл Шеель, Стефан Пеньковский, Кларк Б. Милликен (25-летний сын Роберта Э. Милликена) и др. Среди участников съезда оказались 6 будущих лауреатов Нобелевской премии – О. В. Ричардсон (премия 1929 г. за 1928 г. за исследование явления термоэмиссии и за открытие закона, носящего его имя), П. А. М. Дирак (1933 г., за разработки новых, перспективных форм атомной теории), П. Й. В. Дебай (1936 г., за развитие знаний о структуре молекул исследованиями дипольных моментов, а также о дифракции рентгеновских лучей и электронов в газах), М. Борн (1954 г., за фундаментальные работы в области квантовой механики и прежде всего за статистическую интерпретацию волновых функций), Н. Н. Семёнов

(1956 г., за исследование механизма химических реакций), Л. Д. Ландау (1962 г., за пионерскую теорию конденсированных сред, прежде всего жидкого гелия).

Количество участников съезда оценивали до 400 человек, из которых около 30 человек (из числа докладчиков и слушателей) впоследствии стали академиками и членами-корреспондентами АН СССР: Н. Н. Семёнов, Л. Д. Ландау, С. И. Вавилов, Г. С. Ландсберг, Л. И. Мандельштам, А. А. Андронов, В. К. Аркадьев, Б. А. Введенский, Е. К. Завойский, И. К. Кикоин, В. Н. Кондратьев, Т. П. Кравец, Г. В. Курдюмов, М. А. Леонтович, П. И. Лукирский, И. В. Обреимов, П. А. Ребиндер, Д. А. Рожанский, А. Н. Теренин, Я. И. Френкель, С. Э. Фриш, А. Н. Фрумкин, В. В. Шулейкин, Ю. Б. Харитон и др.

Доклады на съезде отличались высоким научным уровнем, что позволяет рассматривать его как некое «зеркало» отечественной и мировой физической науки конца 1920-х гг. [1].

Вторая особенность съезда – его необычный для того времени формат организации, нашедший отражение в некоторых его названиях – «передвижной», «плавающий», Волжский съезд, Volga Congress. Заседания съезда проходили в Москве и в волжских университетских городах – Нижнем Новгороде, Казани и Саратове, а научные дискуссии велись также в каютах и на палубах парохода «Алексей Рыков» в течение всего путешествия участников съезда по Волге от Нижнего Новгорода до Саратова.

Третья особенность съезда – его основательная государственная поддержка. В распоряжение



участников съезда был предоставлен экскурсионный пароход «Алексей Рыков». Большое внимание съезду было оказано и «на местах», где под эгидой специальных оргкомитетов высокого уровня осуществлялось проведение всех мероприятий, обеспечение участников съезда транспортом, в том числе персональным. Была реализована широкая ознакомительная программа знакомства со страной для зарубежных участников. Ход съезда освещался в центральных и региональных изданиях. Кроме того, срочно и большими тиражами Государственным издательством были изданы программа [2] и сборник съездовских докладов (1100 экз.) [3], изготовлены значки участника.

Подробно структура и содержание научной составляющей VI съезда РАФ, отклики и оценки его участников [4–11] анализировались в публикациях [12–16]¹. Настоящая статья знакомит с новыми деталями съездовской эпопеи 1928 г., почерпнутыми из газетных публикаций тех лет и воспоминаний участников съезда, ранее не попавших в «обзор».

И «на суше» и «на воде»

Обстоятельное описание съезда дал Макс Борн в статье, опубликованной в 1928 г. в журнале «Die Naturwissenschaften», начав с общей характеристики РАФ и особенностей VI съезда:

«Российская ассоциация физиков была создана в 1919 году. Ею охватывается большое число физических институтов, обществ и отдельных ученых. В задачи ассоциации наряду с созывом периодических съездов входит поддержка и организация работ в СССР по физике, различных начинаний, относящихся к этой науке (снабжение провинциальных лабораторий приборами, издание научных трудов и т. д.). На прежних съездах ассоциации принимали участие лишь немногие ученые по специальности;

на этот раз приглашение было обращено к большому числу физиков всех стран, а программа съезда была столь своевременной и заманчивой, что многие приняли приглашение. Конгресс должен был после главных заседаний в Москве перейти на волжский пароход и посетить университетские города, расположенные на реке Волга. Иностранцы члены в числе около 20 составляли приблизительно 5% участников конгресса» [6, с. 747].

Накануне съезда была издана Программа его проведения [2], в которой доклады участников были распределены по 10 научным секциям, проводившимся в различных аудиториях I Московского государственного университета (МГУ) во второй половине дня 5–8 августа. Утренние заседания проводились в эти дни в Большой аудитории Физического института I МГУ и имели статус пленарных. Специальные программы формировались для заседаний съезда в Нижнем Новгороде, Казани и Саратове.

4 августа начало работы съезда 1928 г. предварила дружеская встреча участников, которая прошла с 9 часов вечера в Москве, в Доме ученых ЦЕКУБУ (Центральной комиссии по улучшению быта ученых) на улице Пречистинка, 16 [1, 6]. В ходе проведения съезда вносились необходимые изменения в регламент выступлений. В сборнике тезисов докладов [3] материалы группировались по научным организациям, в которых работали участники съезда, что дает представление о географии докладчиков и участников съезда: Москва (143 участника), Ленинград (83 участника), Казань, Н. Новгород, Воронеж, Пермь, Томск, Киев, Одесса, Харьков и др. (всего 154 «провинциальных» участника²) [4].

В Москве прошли научные заседания научных секций³: по молекулярной физике (4 заседания, аудитория № 3), оптической (4 заседания, аудитория № 2), по электромагнетизму (3 засе-

¹См. также: Аникин В. М., Цой В. И. Шестой съезд русских физиков и развитие оптических исследований в Саратовском университете (К юбилеям Российской ассоциации физиков и Саратовского университета) // Проблемы оптической физики и биофотоники. SFM–2019: материалы 7-го Международного симпозиума и 23-й Международной молодежной научной школы Saratov Fall Meeting–2019 / под ред. Г. В. Симоненко, В. В. Тучина. Саратов: Издательство Саратовского университета, 2020. С. 79–84; Аникин В. М. Нелинейная физика на Шестом съезде Российской ассоциации физиков (К 100-летию Российской ассоциации физиков) // 12-я Международная школа-конференция «Хаотические автоколебания и образование структур» (ХАОС – 2019). 1–6 октября 2019 г. Саратов, Волжские Дали: материалы конференции. Саратов: ООО Издательский центр «Наука», 2019. С. 13–15; Аникин В. М., Усанов Д. А. Шестой съезд русских физиков 1928 г. в Саратове и современность // Взаимодействие сверхвысокочастотного терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами: сборник статей Шестой Всероссийской научной школы-семинара / под ред. Д. А. Усанова. Саратов: Саратовский источник, 2019. С. 10–16.

²В переписке П. А. Флоренского (он был сослан в 1928 г. в Нижний Новгород) с сыном Василием и матерью содержится информация о том, что на нижегородское заседание VI съезда приезжал из Тифлиса (Тбилиси) геофизик, профессор Глеб Александрович Леммлейн (см.: Энтелехия. 2014. № 30. С. 29). В письме матери от 18 августа 1928 г. Флоренский писал: «Был у меня приехавший сюда на день на съезд физиков Гл. Алекс., пробыл часа 5, я проводил его на пароход, и он уехал». А о приезде Леммлейна Павлу Александровичу сообщил сын в письме от 2 августа 1928 г.: «Сюда, в Москву приехал Г. А. Леммлейн из Тифлиса, он тоже хочет тебя видеть. Он будет в Нижнем и там, наверное, тебя увидит» (см.: Энтелехия. 2014. № 30. С. 25).

³Названия научных секций приводятся согласно Программе съезда.

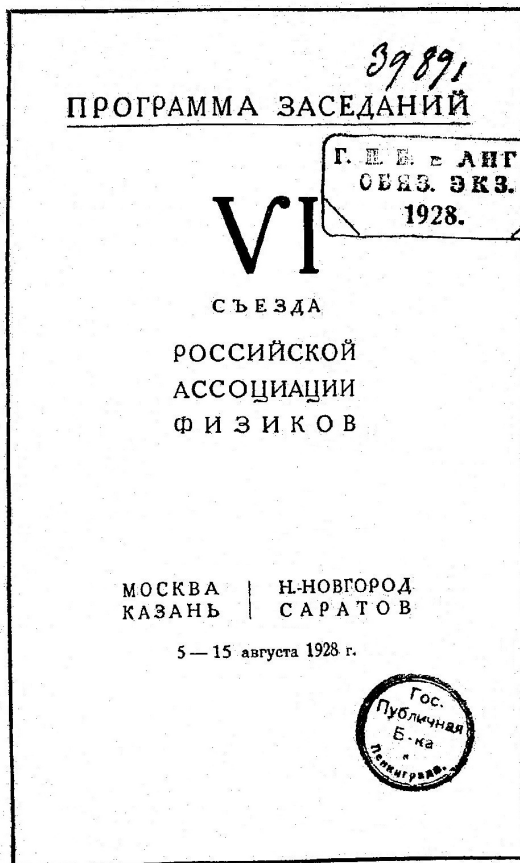


дания, 5–7 августа, Большая аудитория), по лучам Рентгена (1 заседание, 8 августа, Большая аудитория), геофизики (1 заседание, 5 августа, аудитория Геологического института), биофизики (3 заседания, 6–8 августа, аудитория Геологического института), физико-химической (2 заседания, 5 и 6 августа, аудитория Физиологического института), теоретической физики (2 заседания, 5 и 7 августа, аудитория № 5 Ботанического института и аудитория Физиологического института), акустики (1 заседание, 8 августа, аудитория Физиологического института), технической физики (3 заседания, 6–8 августа, аудитория № 5 Ботанического института).

По завершении московской части съезда его участники выехали на поезде в Нижний Новгород, где 10 августа провели заседание. Далее маршрут съезда пролегал по Волге на пароходе «Алексей Рыков». Вечером 11 августа и днем 12 августа состоялись пленарные заседания съез-

да в Актовом зале Казанского университета. А 15 августа делегатов съезда встречала Большая физическая аудитория Саратовского университета. Вечером того же дня экскурсия на пароходе продолжилась до Сталинграда, и некоторые участники съезда отправились затем на Кавказ, где, в частности, посетили Тифлисский университет. Здесь был тоже организован ряд научных заседаний и осмотр научных учреждений. «Большинство участников, – отмечал С. Э. Фриш, – [затем] поехали еще на море в Батуми, и только оттуда все стали разъезжаться по домам» [17, с. 133].

«Таким образом, – вспоминал участник съезда Ю. Б. Харитон, – в конечном счете мы доехали до Тбилиси. Это было очень здорово придумано, ведь нельзя в одном месте собрать такие аудитории, как это удалось сделать Абраму Федоровичу [Июффе]. Для преподавательского и студенческого состава этих университетов такая форма съезда была колоссальным событием. Они могли видеть и слышать многих известных физиков.



Титульная страница Программы VI съезда РАФ
Title page of the Program of the VI Congress of the Russian Association of Physicists



Схема маршрута съезда [3]
The Congress route map [3]



Значительную часть докладов иностранных физиков переводил сам Абрам Федорович. Я был особенно удивлен, когда он взялся переводить доклад Филиппа Франка, который был известен как один из самых изощренных и тонких специалистов по теории относительности. Я даже немного испугался за А. Ф., потому что он все-таки был в большей степени экспериментатором, чем теоретиком, и поэтому со всеми тонкостями теории относительности ему просто не приходилось иметь дело. Тем не менее, А. Ф. блестяще перевел очень сложные высказывания Франка» [18, с. 81].

По «горячим следам» сообщения о съезде Российской ассоциации физиков опубликовали как Макс Борн, так и Чарльз Дарвин (в журнале «Nature» [7]), С. И. Вавилов (в журнале «Научное слово» [4]), Т. П. Кравец (в журнале «Природа» [5]). Внимательный слушатель съездовских научных дискуссий физик-методист Д. Д. Галанин описал свои впечатления о съезде в журнале для педагогов «Физика, химия, математика, техника в трудовой школе» [19]. Статья М. Борна [6] в переводе на русский язык была срочно перепечатана в журнале «Телефония и радиотелеграфия без проводов» (1928, № 51). Съездам РАФ посвящена глава «Всесоюзные физические съезды» (с полным переводом статьи М. Борна) в книге М. С. Соминского «Абрам Федорович Иоффе» [20].

Привлекательной «изюминкой» VI съезда РАФ, как отмечалось всеми, был его оригинальный формат. В плавание по Волге отправились около 200 человек. Д. Д. Галанин разъяснял причины привлекательности несуетливого «плавучего» формата:

«Давно известно, что научные съезды работают на два фронта: один – это доклады на заседаниях, другой – это разговоры членов съезда во время перерывов, личные знакомства людей, разделенных обычными пространствами в тысячи километров, беседы во время товарищеских встреч. Наука есть живой развивающийся организм, органами которого являются ее отдельные деятели. От их энергии, от работы их мыслительных аппаратов, от искусства их рук, зависит ее прогресс. Процесс науки требует огромной напряженной работы, и часто многие месяцы и годы работы не приносят желаемых результатов. Часто, наоборот, счастливая случайность (например, открытие Рентгеновых лучей), неожиданно возникшая идея (например, известное «происшествие» с Робертом Майером в гавани острова Явы) сразу позволяют сделать огромный шаг вперед. Возникновению вот этих «счастливых случайностей» и этих «неожиданных идей» необычайно помогает общение ученых, происходящее на съездах.

Поездка на пароходе дала возможность широко развернуться этому живому общению, а иногда оно принимало и оригинальные формы, превращаясь в импровизированные доклады в салоне парохода. Кульминационным пунктом этих «пароходных работ» 6-го съезда была дискуссия по волновой механике, руководимая А. Ф. Иоффе. Среди

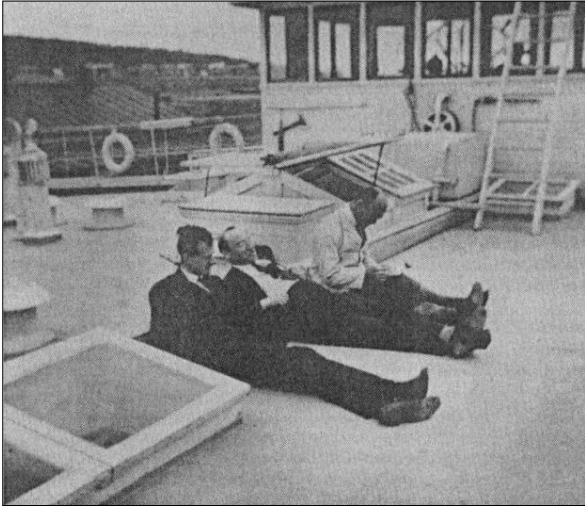


Пароход, на котором проходили заседания VI съезда РАФ

The steamer on which the meetings of the VI Congress of the Russian Association of Physicists were held



иностранных ученых были выдающиеся работники в этой области, и это придавало дискуссии увлекательный интерес. Рядом вопросов А. Ф. Иоффе заставил высказываться по ряду еще нерешенных проблем волновой механики гораздо более решительно и определенно, чем это можно сейчас сделать, например, в печати или докладе. Прения разгорелись, и почувствовалось, что здесь в салоне парохода «Алексей Рыков», разрезающего волны волжских просторов, творится научное открытие...» [19, с. 148].



На верхней палубе парохода (слева направо): П. Дирак, Я. И. Френкель, А. Ланде (август 1928 г.) [10]
On the upper deck of the steamer (from left to right): P. Dirac, Ya. I. Frenkel, A. Landé (August 1928) [10]

Как отмечал С. И. Вавилов, «участники съезда, как будто не зная усталости, с утра до поздней ночи вели физические дискуссии всюду – в каютах, на палубе, на капитанском мостике и за общим обеденным столом» [4, с. 101]. Съездовский пароход именовался «Алексей Рыков»⁴. Естественно, научные дискуссии чередовались с отдыхом, купанием в Волге. Со ссылкой на участника съезда Д. Д. Иваненко описывается такой «несерьезный» эпизод из досуга делегатов:

«На пароходе проводились различные развлечения и аттракционы. Один из них состоял в том, что надо было усидеть на трех катающихся бутылках, сев на одну из них и положив ноги на две другие. Никому это не удавалось, было много шуток и смеха. Дирак долго внимательно смотрел на эти попытки. Потом попросил дать ему попробовать. С сосредоточенным видом сел и... решил задачу. Всем сразу стало неинтересно, и аттракцион закончился» [21, с. 51].

⁴Пароход был назван в честь тогдашнего Председателя Совнаркома РСФСР и СССР, члена Политбюро ЦК ВКП(б) Алексея Ивановича Рыкова (13(25).02.1881, Саратов – 15.03.1938, Москва). Построен он был в 1910 г. в Сормово для волжского пароходного общества «Русь» под названием «Александръ». После национализации с 1918 г. носил имя композитора Антона Рубинштейна. В третий раз был переименован в «Серго Орджоникидзе» в 1939 г. и плавал до середины 1950-х гг. Перемены названия следовали за коллизиями исторической эпохи. См.: *Кутай Ш. Д. Возмутившие эфир. Первое десятилетие Нижегородской радиолaborатории // Нижегородский музей. 2017. № 31. С. 209–243.*

Съездовская молодежь

К деятельности по организации VI съезда РАФ традиционно были привлечены студенты высших учебных заведений и исследовательских институтов. Многие из них потом составили новый «эшелон» отечественных физиков.

Внушительный «десант» на съезде составили молодые сотрудники и аспиранты ГФТРИ, студенты Ленинградского университета. Среди них были и 24-летний Юлий Борисович Харитон, будущий академик, трижды Герой Социалистического Труда, и 20-летний Исаак Константинович Кикоин, будущий академик, дважды Герой Социалистического Труда. И. К. Кикоин вспоминал:

«На всю жизнь запомнился мне 1928 год. В этом году состоялся очередной, шестой по счету, съезд физиков. Организатором съезда был академик Иоффе. Обычно участниками съездов были уже зрелые физики, которые должны были вносить денежные взносы, сравнительно значительные, во всяком случае, с нашей студенческой точки зрения. Поэтому естественно, что студенты на съезд не попадали, но... Но этот съезд был особенный!

Во-первых, на организацию съезда правительство выделило довольно значительную сумму. Во-вторых, на съезд были приглашены крупнейшие физики мира, многие из которых на приглашение откликнулись. <...> В-третьих, программа проведения съезда была необычной: съезд откроется в Москве, но основная часть его работы будет происходить на специально зафрактованном пароходе, который отправится в плавание вниз по Волге от города Нижний Новгород. Понятно, что среди студентов только и было разговоров что об этом чудо-съезде. О том, чтобы побывать на нем, мы не смели даже и мечтать. И что же?

Вскоре мы с восторгом узнали, что по настоянию Абрама Федоровича Иоффе оргкомитет принял решение пригласить на съезд некоторое количество лучших студентов физико-математического факультета Ленинградского политехнического института и физико-математических факультетов Ленинградского и Московского университетов. В числе приглашенных оказался и я. <...>

Во время плавания остановки делались не только по деловым соображениям, но и просто для отдыха в очень живописных местах Волги.<...>

После окончания официальной части съезда состоялась поездка его участников на Кавказ. В первый же день пути в наш студенческий вагон пришли в гости Иоффе, Поль, Дебай и другие не менее прославленные ученые» [22, с. 213, 214].



Как писал Д. Д. Галанин, «поездка на пароходе стоила очень дешево (в общей каюте 8 руб.); но по железной дороге, несмотря на все хлопоты, организационному комитету не удалось получить скидки для членов съезда. Это обстоятельство многим не позволило последовать из Саратова далее за иностранными гостями, направившимися затем через Сталинград – Владикавказ в Тифлис» [19, с. 148].



На палубе парохода «Алексей Рыков» (слева направо): М. Борн, Р. Поль, А. Н. Арсеньева⁵, Ю. Б. Харитон, П. Дирак [10]

On the deck of steamer “Alexey Rykov” (from left to right): M. Born, R. Pohl, A. N. Arsen’eva, Yu. B. Khariton, P. Dirac [10]

Секретарь организационного комитета съезда С. И. Вавилов в 1919–1929 гг. был приват-доцентом Московского университета⁶, студенты-энтузиасты из МГУ помогали в проведении заседаний в Москве, играли роль кураторов и переводчиков при иностранных ученых, а затем и сопровождали пароход в его плавании по Волге. К числу таких студентов принадлежал, в частности, Д. В. Зёрнов, будущий член-корреспондент АН СССР, сын первого заведующего кафедрой физики и первого декана физико-математического факультета Саратовского университета В. Д. Зёрнова [15]. А на приводимом фото – С. И. Вавилов со своими учениками, выпускниками 1930 г. Некоторые из них тоже были отмечены впоследствии учеными степенями, учеными и академическими званиями: И. М. Франк – академик АН СССР, лауреат Нобелевской премии; М. А. Марков – академик АН СССР и РАН; Д. И. Блохинцев – член-

корреспондент АН СССР, В. В. Антонов-Романовский – доктор физико-математических наук; Л. Н. Кацауров – лауреат Государственной премии; Н. М. Меланхолин – кандидат физико-математических наук.



С. И. Вавилов со студентами МГУ. Сидят (слева направо): В. В. Антонов-Романовский, С. И. Драбкина, С. И. Вавилов, А. Г. Морозова. Стоят (слева направо): И. М. Франк, Д. И. Блохинцев, И. П. Цирг, М. А. Марков, Л. Н. Кацауров, Н. М. Меланхолин, 1928

S. I. Vavilov with students of Moscow State University. Sitting (from left to right): Vsevolod V. Antonov-Romanovsky, Serafima I. Drabkina, Sergey I. Vavilov, A. G. Morozova. Standing (from left to right): Ilya M. Frank, Dmitry I. Blokhintsev, Ilya P. Tsirg, Moisey A. Markov, Lev N. Katsaurov, Nikolay M. Melancholin, 1928

В Нижнем Новгороде участников съезда, как сообщалось в газете «Нижегородская коммуна» от 11 августа 1928 г (№ 185), встречали представители университета и нижегородского студенчества.

В Казани среди молодых свидетелей съезда были студент Евгений Завойский, будущий академик и лауреат Ленинской премии [23, с. 19], и ... 17-летний абитуриент 1928 г. Семен Альтшулер, будущий член-корреспондент АН СССР,

⁵Агнесса Николаевна Арсеньева (1901–1991) – доктор физико-математических наук (1969), профессор Ленинградского университета.

⁶В 1929–1932 гг. С. И. Вавилов – профессор и заведующий кафедрой общей физики физико-математического факультета Московского университета.

⁷Отчет о казанской части съезда опубликовала газета «Красная Татария» (1928, 14 августа, № 187 (3160), с. 1).



который слышал приветствие делегатам съезда, произнесенное профессором Казанского университета В. А. Ульяниным на четырех языках [24, с. 270]⁷.

По воспоминаниям тогдашнего студента А. С. Ключевича (впоследствии – профессора), после физического съезда для учителей физики провели методический съезд [25, с. 32]. Это подтверждает и Д. Д. Галанин: «...Ко времени открытия съезда Наркомпрос Татарской республики собрал 400 работников с мест. После отбытия съезда для них были устроены научные доклады и демонстрации» [19, с. 148]. Согласно программе Казанской части съезда для работников просвещения были прочитаны лекции: В. А. Ульяниным – «Спектр электромагнитных колебаний (с опытами)», А. Д. Гольдгаммером – «Периодическая система Менделеева в свете современных атомных представлений», Н. И. Медянцевым «Физика в школах с точки зрения современных научно-методических исследований».

Проведение съезда в университетских городах

Работу VI съезда физиков (его называли Всесоюзным) освещали как центральные газеты «Правда» и «Известия», так и газеты, выходившие в Н. Новгороде, Казани, Саратове и Покровске.

Интересную информацию о ходе подготовки предстоящего съезда газета «Нижегородская коммуна» опубликовала еще 9 мая 1928 г. В интервью, взятом у А. Ф. Иоффе, формулируется комплексная задача съезда – обсуждение современных проблем физики вкупе с принципами популяризации физики в широких слоях населения.

Ленинград. Иностранцы участники прибывали на съезд через Ленинград. Первое сообщение об их приезде газета «Известия» опубликовала 2 августа 1928 г. Сопровождаемые академиком Иоффе, они побывали в Физико-математическом институте АН СССР, Эрмитаже и на сейсмологической выставке.

К СЪЕЗДУ ФИЗИКОВ.

В Н.-Новгород предполагается приезд крупнейших ученых.

В настоящее время президиумом Ассоциации российских физиков ведутся подготовительные работы по устройству этим летом 6-го всесоюзного съезда физиков.

По этому поводу, в беседе с нашим ленинградским корреспондентом, председатель этой Ассоциации—академик А. Ф. Иоффе, сообщил следующее:

— Предполагаемый в самом начале августа съезд физиков соберет большое число виднейших ученых со всех сторон нашей страны. Кроме того, на разосланные 70 приглашений выдающимся иностранным физикам, уже сейчас получено от многих согласие на их приезд. Так, например, приедут и примут участие в работах съезда мадам Кюри, Эйнштейн, Льюис, Планк, Перэн, де-Бай, де-Газ и другие. Естественно, что такой интересный и богатый состав участников превратит всесоюзный съезд физиков в съезд мирового масштаба.

Так как задачей этого съезда является, с одной стороны, заслушать доклады как наших, так и иностранных ученых о достижениях физики за истекшие 2 года, с другой сторо-

ны—обсуждение современных ее проблем и вместе с этим ставится задача—внести популяризацию современных идей физики в широкие слои населения, то поэтому этот съезд, для наилучшего достижения этих целей, примет подвижной характер, т.е. свою работу перенесет в различные города страны.

Так, после первых же 3-х заседаний в Москве, все крупнейшие ученые, в количестве приблизительно двухсот человек, 10 августа приедут в Нижний Новгород.

— Имея в виду, что в Н.-Новгороде с его учреждениями, как Радиолоборатория,—говорит акад. Иоффе,—сосредоточено большое число научных работников, в городе будет устроено обширное заседание съезда. Это даст возможность и местным физикам принять участие в его работах. На заседании в Н.-Новгороде выступят со своими докладами и иностранные ученые и будут обсуждаться их доклады. Из Н.-Новгорода съезд направится сначала на пароходе вниз по Волге до Саратова и затем на Кавказ.

А. Ш.

Публикация в газете «Нижегородская коммуна» № 106 от 9 мая 1928 г.
Publication in the newspaper “Nizhegorodskaya kommuna” No. 106 dated May 9, 1928



Справа налево: Ю. Б. Харитон, А. Н. Арсеньева и В. Н. Кондратьев встречают П. Дирака и Р. Поля, прибывших в Ленинград на пароходе «Пруссия», 1 августа 1928 г. (из Архива Американского Института физики)

From right to left: Yuly B. Khariton, Agnessa N. Arsenyeva and Viktor N. Kondratiev meet R. Pohl and Pol Dirac arrived to Leningrad on the steamer "Preussen", August 1, 1928 (from the Archive of the American Institute of Physics)

Москва. 4 августа 1928 г. газета «Правда» кратко проинформировала об открытии съезда физиков в физическом институте I МГУ. 5 августа газета повторила анонс, добавив программу заседания: «доклады о новых проблемах по изучению материи, строения атомов, электромагнитных волнах и по другим вопросам современной физики».

8 августа «Правда» поместила подробную информацию о московской части работы съезда с фотографиями иностранных участников. Академик А. Ф. Иоффе в интервью отметил, что «введение молодежи в круг современных идей физики и расширение ее научного горизонта – основная задача съезда. В организационном отношении съезд должен разрешить вопрос о создании научно-культурных центров в провинции».

10 августа 1928 г. в газетах «Правда» и «Известия» были помещены сходные по содержанию сообщения о пленарном заседании съезда, состоявшемся 9 августа (после завершения в предыдущие дни секционных заседаний), на котором рассматривались принципиальные вопросы организации исследований в области физики. Сообщалось, что «съезд высказался за децентрализацию научно-исследовательской работы в области физики, для чего признано необходимым принять все меры к открытию в провинции в ближайшее время ряда новых исследовательских физических институтов, в первую очередь в Харькове (специальность – низкие температуры) и Томске (специальность – изучение

твердого состояния тел). Постановлено обратиться с ходатайством в Наркомпрос о содействии развитию научно-исследовательской работы при физических лабораториях в провинциальных вузах. Решено также ходатайствовать о сохранении намеченных к закрытию физических отделений при Институте коммунистического воспитания в Москве и физико-математическом факультете Ленинградского университета».



Публикация в газете «Правда», 8 августа 1928 г.
Publication in the newspaper «Pravda», August 8, 1928

Публикация в «Правде» содержит добавление о том, что «перед соответствующими инстанциями поднимается вопрос об облегчении для научных работников порядка получения из-за границы литературы и пособий».

Пленарное заседание 9 августа завершилось переизбранием академика А. Ф. Иоффе президентом Российской ассоциации физиков, а академика П. П. Лазарева и профессора В. И. Романова – его заместителями.



Нижегород. 11 августа газеты «Правда» и «Известия» дали сообщение о заседании съезда в Нижнем Новгороде и отплытии (по его окончании) парохода «Алексей Рыков» с участниками съезда в Казань. В августовских публикациях газеты «Нижегородская коммуна» рассказывалось о программе пребывания съезда в Нижнем Новгороде и о его дальнейшем маршруте. Гости осмотрели достопримечательности города и посетили Нижегородскую ярмарку.

В Красном зале университета выступили: профессор Гильберт Льюис (США) с докладом «Физическое обоснование термодинамики»; профессор Немецкого университета Карла-Фердинанда в Праге Филипп Франк с докладом «О терминах и положениях классической механики, которые имеют важное значение в квантовой механике»; профессор Б. В. Ильин (Московский университет) с докладом «О молекулярных силах»; доцент Ленинградского университета К. В. Бутков с докладом (в соавторстве с А. Н. Терениным) «Оптическое возбуждение и диссоциация паров галоидных солей».

Казань. 13 августа «Правда» опубликовал материал агентства РОСТА «Казанский цикл съезда», где отмечается, что к открытию съезда прибыло свыше 700 участников. С докладами выступили: директор Физического института Гёттингенского университета, профессор Роберт Поль («О новых экспериментальных методах в световом электрическом исследовании кристаллов»), академик А. Ф. Иоффе («Электрические явления в диэлектриках»), директор Института прикладной математики при Берлинском университета Ричард фон Мизес («Об основах исчисления вероятностей»). «Иностранные ученые, – сообщала газета, – осматривали город, научные учреждения и посетили национальный концерт». Некоторые ученые выступили с докладами в рабочих клубах и собраниях⁸. Ночью пароход «Алексей Рыков» отправился в Саратов.

Проведение заседания VI съезда РАФ в Саратове

16 августа «Правда» сообщила о прибытии 15 августа в Саратов делегатов съезда физиков. Здесь, как отмечалось, состоится заключительный цикл съезда.

17 августа 1928 г. «Известия» опубликовали сообщение агентства РОСТА о заключительном

заседании съезда в Саратове. Публикуется мнение председателя съезда А. Ф. Иоффе об общих итогах съезда: «Идея передвижного съезда оправдала себя. Устраивая заседания съезда в Казани, в Нижнем и Саратове, мы преследовали задачу завязать связь между отдельными учеными, нам удалось привлечь большое количество физиков к работе съезда, мы ознакомили иностранных ученых с условиями научной работы на местах».

Сообщалось, что по окончании заседания в Саратове часть участников съезда выехали в Москву, часть – в Сталинград, а затем в Тифлис.

Содержательные сведения о саратовском этапе VI съезда РАФ в августе 1928 г. были опубликованы в газете «Поволжская правда». Первое из них, предварительное, датируется 12 августа 1928 г. за подписью сотрудника Института физики Саратовского университета Н. А. Трифонова. Опубликованные материалы свидетельствуют о серьезной подготовке, которую провели в Саратове в преддверии съезда.

Пароход из Казани в Саратове ожидали 14 августа в 5 часов вечера. Об этом уведомляла информация, размещенная в этот день в «Поволжской правде». Сообщалось также, что к 10 часам 15 августа к пристани будут поданы 10 автомобилей и 3 трамвайных вагона с прицепами для доставки участников в Физический институт университета, где состоится заседание. Был указан адрес, где размещаются Саратовский комитет и исполнительное бюро съезда: Физический институт (угол Ленинской и Казарменной ул., 3-й учебный корпус университета, тел. 10-29), куда и следовало обращаться по всем делам с 9 час. утра до 9 час. вечера.

На самом деле пароход прибыл в Саратов в 7 час. утра 15 августа. На пристани он был встречен представителями организационного комитета. К 11 часам гости прибыли в Физический институт СГУ. В этот день в «Поволжской правде» были опубликованы приветствие съезду от имени Нижне-Волжского краевого организационного комитета, подписанное М. И. Хлоплянкиным⁹, и приветствие от «научных работников», подписанное ректорами саратовских вузов – Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, Саратовского института сельского хозяйства и мелиорации,

⁸В Казани шофер, которому поручили возить П. Дирака, был очень недоволен – «мальчишка какой-то, другим достались солидные ученые» [23, с. 270].

⁹Хлоплянкин Михаил Иванович (1892–1938) – председатель исполкома Нижне-Волжского краевого совета в 1928–1930 гг., член РСДРП с 1914 г.



Президиум VI съезда физиков, Казань, 12 августа 1928 г. (из Архива Американского Института физики)
Presidium of the VI Congress of the Russian Association of Physicists, Kazan, August 12, 1928 (from the Archive of the American Institute of Physics)

Саратовского ветеринарного института, Саратовского коммунистического университета, руководителем краевого профсоюза (секции научных работников). Последняя подпись – Константина Александровича Леонтьева, руководителя Физического института СГУ, председателя местного отделения центрального организационного комитета съезда физиков.

16 и 17 августа «Поволжская правда» опубликовала интересные репортажи со съезда, один из которых сопровождался рисунками. В этих репортажах был назван реальный состав зарубежных физиков, которые смогли приехать в СССР (около 20 из 70 приглашенных); описана съездовская программа на 15 августа, включая перечень докладов, которые были сделаны в Большой физической аудитории; опубликовано интервью секретаря организационного комитета съезда С. И. Вавилова, в котором он рассказал и о предыдущих съездовских заседаниях, и о значении съезда; дана информация о поездке 11 участников съезда в Покровск, в Автономную

республику немцев Поволжья; приведена итоговая оценка выступления А. Ф. Иоффе на съезде; даны отклики зарубежных участников о VI съезде РАФ; дана информация о дальнейшем маршруте путешествия участников съезда по СССР.

День 15 августа 1928 г. начался в Физическом институте Саратовского университета с посещения его лабораторий. Приведем журналистский пассаж из газеты «Поволжская правда»:

«Вчера днем светлые залы и коридоры Физического института наполнились необычными людьми. Почти у всех на груди изящные синие значки с цифрой VI. Повсюду – смешанный иностранный говор; здесь немецкая речь, там английская, тут французская...

Двери физической лаборатории гостеприимно открыты. В комнатах, заставленных блестящими приборами, одиночками и группами ходят гости, внимательно рассматривают оборудование лаборатории.

Впечатление от осмотра – хорошее. Некоторые из иностранных ученых сообщают, что они не ожидали увидеть в Саратове, который так далеко от Москвы, от центра, такую богатую и хорошо оборудованную физическую лабораторию.



В 12 часов дня из комнат лаборатории все стекаются в аудиторию. Делегаты съезда перемещаются с местными работниками и оживленно беседуют».

При открытии заключительного заседания VI съезда РАФ выступили А. Ф. Иоффе, предложивший послать приветствие Владимиру Дмитриевичу Зёрнову, основателю Физического института СГУ, профессор Саратовского университета К. А. Леонтьев, преемник В. Д. Зёрнова, и Г. Н. Свешников, озвучивший свое приветствие на русском и французском языках.

На саратовском заседании съезда были заслушаны доклады: директора Физического института Гёттинггенского университета, профессора Макса Борна «О статистической интерпретации квантовой механики», профессора Антона ван Аркель (Эйндховен, Голландия) «Исследования кристаллов», профессора Немецкого университета Карла-Фердинанда в Праге Филиппа Франка (преемника на этом посту А. Эйнштейна) «К вопросу наглядности в квантовой механике»,

руководителя магнитной лаборатории ГФТРИ Я. Г. Дорфмана «Новое о магнетизме».



Делегаты всесоюзного съезда физиков
Слева на право: проф. РОМАНОВ, проф. УСПЕНСКИЙ, проф. ИОФФЕ.

Рисунок из газеты «Поволжская правда» от 16 августа 1928 г.

Drawing from the newspaper "Povolzhskaya Pravda" dated August 16, 1928



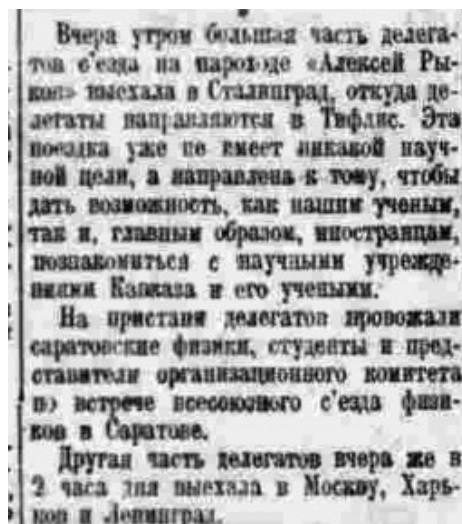
Секретарь организационного комитета VI съезда РАФ С. И. Вавилов и иностранные участники съезда на бору парохода «Алексей Рыков» 15 августа 1928 г. (фото В. И. Калинина)

Secretary of the Organizing Committee of the VI Congress of the Russian Association of Physicists Sergey I. Vavilov and foreign participants of the Congress on board the steamer "Alexey Rykov". August 15, 1928 (photo by Venedikt I. Kalinin)



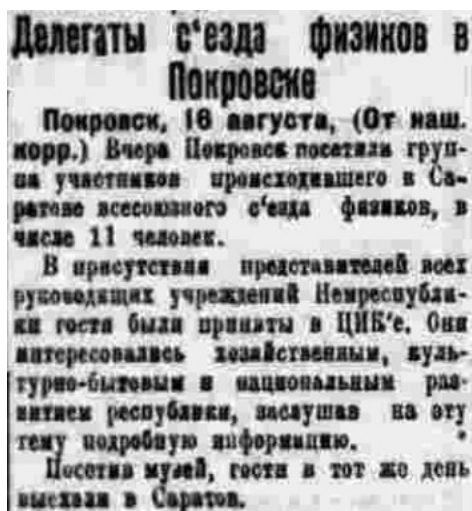
В газете «Поволжская правда» приводятся и другие интересные сюжеты со съезда. В конце дня 15 августа саратовские ученые-физики вместе со студентами-физиками посетили пароход «Алексей Рыков», где побеседовали с участниками съезда в товарищеской обстановке. Видимо, тогда студентом Венедиктом Ивановичем Калининым была сделана фотография, запечатлевшая Сергея Ивановича Вавилова с группой зарубежных участников съезда.

Делегаты съезда отмечали, что на пароходе была самая благоприятная обстановка для научных дискуссий и «проработки вопросов». Редактор немецкого научного журнала К. Шеель признался, что не думал, что в провинциальных городах России могут быть такие хорошие научные учреждения, как саратовский Физический институт, где проводится большая интересная научная работа.



Информация о провах участников съезда. «Поволжская правда», 17 августа 1928 г.

Information about seeing off of the Congress participants. Povolzhskaya Pravda, August 17, 1928



Информация о поездке в Покровск. «Поволжская правда», 17 августа 1928 г.

Information about a trip to Pokrovsk. Povolzhskaya Pravda, August 17, 1928

17 августа газета «Поволжская правда» поместила информацию о поездке 11 участников съезда в Республику немцев Поволжья, в г. Покровск. Как уточнила в номере за тот же день газета Автономии «Nachrichten» («Новости»), в числе посетивших г. Покровск были проф. Шеель с супругой, проф. Прингсгейм с супругой, профессор Дебай, Поль, Мизес, Ланденбург (Борн по нездоровью не смог поехать), а также гости съезда из Германии Hochheim (I. G. Farbenfabriken, Гейдельберг), Bieth (Кёльн) и Gachse (Лейпциг). Они встречались с руководителями Автономии, которые рассказывали им о различных аспектах жизни немцев Поволжья.



Ч. Дарвин, А. Ланде, А. Ф. Иоффе, Р. Поль среди посетителей Ботанического сада Батуми, август 1928 г. (фото из архива Американского Института физики)

Charles Darwin, Alfred Landé, Abram F. Ioffe, Robert Pohl among the visitors of the Botanical Garden Batumi, August 1928 (photo from the archive of the American Institute of Physics)

Заключение

С. И. Вавилов и А. Ф. Иоффе в своих заключительных интервью отметили, что съезд выполнил свои задачи по научной кооперации,



обосновал необходимость более широкого развития физических исследований в СССР, дал возможность зарубежным физикам ознакомиться со страной. Кроме научных докладов на VI съезде Российской ассоциации физиков рассматривался и концептуальный вопрос о «децентрализации» физических исследований. Намеченная программа в этом направлении в последующие годы реализовывалась посредством открытия исследовательских центров в провинции.

Безусловно, съезд способствовал и пробуждению общего интереса к физике. Съездовские заседания во всех городах, по замечанию С. И. Вавилова, носили торжественный характер:

«Во всех городах, где происходили заседания съезда, ко времени прибытия приезжавших собиралась уже большая аудитория местных научных работников и педагогов. Принимая съезд торжественно, его приветствовали и представители исполкома города или даже представители ВЦИК'а (в Казани), ректоры университетов и представители местных секций научных работников. Таким образом, съезд являлся «событием» в жизни города, невольно привлекая к физике интерес самых широких кругов» [19, с. 148].

Собственно, и научная программа съезда была насыщена обсуждением выдающихся научных достижений тех лет, отмеченных в последующем Нобелевскими премиями или имеющих аналогичную значимость (открытие в канун съезда Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом комбинационного рассеяния света), которые являются не устаревающей классикой современной науки. Подробный перечень докладов, прозвучавших на съезде, приведен в [15].

Объективно VI съезд Российской ассоциации физиков имеет значение научного явления мирового масштаба.

Авторы выражают благодарность за помощь в поисках газетных материалов кандидату физико-математических наук Шеве Давидовне Китай, заместителю директора Музея «Нижегородская радиолaborатория» Национально-исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского, и Елене Иосифовне Гуревич, ведущему инженеру Института физики Саратовского национально-исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского.

Список литературы

1. Аникин В. М. «Волжский» съезд как зеркало развития физических наук в 1920-е годы. К 100-летию

основания Российской ассоциации физиков // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90, № 1. С. 81–88. <https://doi.org/31857/S0869587320010028>

2. Программа заседаний VI съезда Российской ассоциации физиков: Москва. Н.-Новгород. Казань. Саратов. 5–15 августа 1928 г. М. : 1 Образцовая тип. Госиздата, [1928]. 15 с.
3. Шестой съезд русский физиков. Москва, Нижний Новгород, Казань Саратов (5–16 августа 1928 г.). Перечень докладов, представленных на съезд с кратким их содержанием. М. : Госиздат, 1928. 62 с.
4. Вавилов С. И. Шестой съезд русских физиков // Научное слово. 1928. № 8. С. 95–101.
5. Кравец Т. П. VI Всесоюзный съезд физиков // Природа. 1928. № 10. С. 914–920.
6. Born M. VI Kongreß der Assoziation der russischen Physiker // Die Naturwissenschaften. 1928. Bd. 16, Heft 39. September. S. 741–743. <https://doi.org/10.1007/BF01506295>
7. Darwin C. G. The Sixth Congress of Russian Physicists // Nature. 1928. Vol. 122. P. 630.
8. Иоффе А. Ф. Встречи с физиками. Мои воспоминания о зарубежных физиках. Л. : Наука. Ленингр. отдние, 1983. 262 с.
9. Френкель В. Я. Яков Ильич Френкель. Л. : Наука, Ленингр. отд-ние, 1966. 474 с. (Научно-биографическая литература).
10. Frenkel V. Ya. Yakov Ilich Frenkel: His work, life and letters. Basel ; Boston : Birkhäuser Verlag, 1996. viii+323 p.
11. Дирак П., Тамм И. Е. Избранная переписка / публикация, перевод и комментарии А. Б. Кожевникова, В. Я. Френкеля // Поль Дирак и физика XX века: сборник научных трудов / под ред. Б. В. Медведева. М. : Наука, 1990. С. 138–176.
12. Аникин В. М. Фрагменты научной истории Большой физической аудитории Саратовского университета. Два съезда – два Вавилова // Известия вузов. Прикладная нелинейная динамика. 2020. Т. 28, № 5. С. 547–566. <https://doi.org/10.18500/0869-6632-2020-28-5-547-566>
13. Аникин В. М. Проведение Шестого съезда Российской ассоциации физиков в Саратовском университете // Очерки истории физико-математического образования в Саратовском университете / под общ. ред. В. М. Аникина. Саратов: Издательство Саратовского университета, 2020. Вып. 2. С. 23–37.
14. 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>
15. Усанов Д. А., Аникин В. М. Шестой съезд русских физиков 1928 года: взгляд из XXI века // Трибуна УФН. Опубликовано online 28 июня 2019. URL: <https://ufn.ru/tribune/trib131.pdf> (дата обращения: 12.06.2023).
16. Аникин В. М. «Фабрика молодых физиков» П. Н. Лебедева и Саратовский университет // УФН. 2016. Т. 186, вып. 2. С. 169–173. <https://doi.org/10.3367/UFN.0186.201602e.0169>



17. Фриш С. Э. Сквозь призму времени. М. : Политиздат, 1992. 430 с.
18. Человек столетия Юлий Борисович Харитон / под ред В. Н. Михайлова. М. : ИздАТ, 1999. 664 с.
19. Галанин Д. Д. VI съезд русских физиков // Физика, химия, математика, техника в трудовой школе. 1928. № 4. С. 146–148.
20. Соминский М. С. Абрам Федорович Иоффе [1880–1960]. М. ; Л. : Наука, 1964. 644 с. (Академия наук СССР. Научно-биографическая серия).
21. Сарданавили Г. А. Дмитрий Иваненко – суперзвезда советской физики: Ненаписанные мемуары. М. : URSS, 2014. 320 с. (Наука в СССР. Через тернии к звездам).
22. Исаак Константинович Кикоин в жизни и в «Кванте» (к 100-летию со дня рождения) / составители Ю. М. Брук, В. А. Тихомирова, А. И. Черноуцан. М. : Бюро Квантум, 2008. 240 с. (Библиотечка «Квант». Вып. 106. Приложение к журналу «Квант» № 2/2008).
23. Силкин И. И. Евгений Константинович Завойский: документальная хроника научной и педагогической деятельности в Казанском университете. Казань: Издательство Казанского государственного университета, 2007. 238 с.
24. Альтишлер Н. С., Ларионов А. Л. Страницы научной и личной биографии С. А. Альтишлера // К исследованию феномена советской физики 1950–1960-х гг. Социокультурные и междисциплинарные аспекты / сост. и ред. В. П. Визгин, А. В. Кессених, К. А. Томилин. СПб. : РХГА, 2014. С. 263–314.
25. Ключевич А. С. Воспоминания химика – выпускника КГУ. Казань : Издательство Казанского университета, 2002. 72 с.
5. Kravets T. P. VI All-Union Congress of Physicists. *Priroda* [Nature. Sov.], 1928, no. 10, pp. 914–920 (in Russian).
6. Born M. VI Kongreß der Assoziation der russischen Physiker. *Die Naturwissenschaften*, 1928, Bd. 16, Heft 39, September, S. 741–743 (in German). <https://doi.org/10.1007/BF01506295>
7. Darwin C. G. The Sixth Congress of Russian Physicists *Nature*, 1928, vol. 122, pp. 630.
8. Ioffe A. F. *Vstrechi s fizikami. Moi vospominaniya o zarubezhnykh fizikakh* [Meetings with Physicists. My memories of foreign physicists]. Leningrad, Nauka, Lenningr. otd-niye, 1983. 262 p. (Scientific and Biographical Literature) (in Russian).
9. Frenkel V. Ya. *Yakov Ilich Frenkel*. Scientific and Biographical Literature. Leningrad, Nauka, Lenningr. otd-niye, 1966. 474 p. (in Russian).
10. Frenkel V. Ya. *Yakov Ilich Frenkel: His work, life and letters*. Basel Boston, Birkhäuser Verlag, 1996 viii+323 p.
11. P. Dirac and I. E. Tamm. Selected correspondence. Publication, translation and comments by A. B. Kozhevnikov and V. Ya. Frenkel. In: *Paul Dirac i fizika XX stoletiya. Sbornik nauchnykh trudov* [Medvedev B. V., ed. Dirac and Physics of the XX century. Collection of scientific works]. Moscow, Nauka, 1990, pp. 138–176 (in Russian).
12. Anikin V. M. Scientific history fragments of the Big physical auditorium of Saratov University. Two Congresses – Two of Vavilovs. *Izvestiya VUZ. Applied Nonlinear Dynamics*, 2020, vol. 28, no. 5, pp. 547–566 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/0869-6632-2020-28-5-547-566>
13. Anikin V. M. Holding the Sixth Congress of the Russian Association of Physicists at the Saratov University. *Ocherki istorii fiziko-matematicheskogo obrazovaniya v Saratovskom universitete* [Anikin V. M., ed. Essays on the history of physics and mathematics education at the Saratov University.]. Saratov, Saratov State University Publ., 2020, iss. 2, pp. 23–37 (in Russian).
14. 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>
15. Usanov D. A., Anikin V. M. The Sixth Congress of Russian physicists in 1928: A view from the XXI century. *Tribune of Phys. Usp.* Published online June 28, 2019. Available at: <https://ufn.ru/tribune/trib131.pdf> (accessed June 12, 2023) (in Russian).
16. Anikin V. M. P. N. Lebedev's "Factory of Young Physicists" and Saratov University. *Phys. Usp.*, 2016, vol. 59, iss. 2, pp. 162–166. <https://doi.org/10.3367/UFNe.0186.201602e.0169>
17. Frisch S. E. *Skvoz' prizmu vremeni* [Through the Prism of Time]. Moscow, Politizdat, 1992. 430 p. (in Russian).
18. *Chelovek stoletiya Yulij Borisovich Khariton* [Mikhailov V. N., ed. Man of the Century Yulij Borisovich Khariton]. Moscow, IzdAT, 1999. 664 p. (in Russian).
19. Galanin D. D. VI Congress of Russian physicists. *Fizika, khimiya, matematika, tekhnika v trudovoj shkole* [Physics, chemistry, mathematics, technology in the labor school], 1928, no. 4, pp. 146–148 (in Russian).



20. Sominsky M. S. *Abram Fedorovich Ioffe [1880–1960]*. Academy of Sciences of the USSR. Scientific and biographical series. Moscow, Leningrad, Nauka, 1964. 644 p. (in Russian).
21. Sardanashvili G. A. *Dmitry Ivanenko – superzvezda sovet-skoy fiziki. Napisannyye memuary* [Dmitry Ivanenko – the superstar of Soviet physics: Unwritten memoirs]. Science in the USSR. Through thorns to the stars. Moscow, URSS, 2014. 320 p. (in Russian).
22. *Isaac Konstantinovich Kikoin v zhizni i v “Kvante”. K 100-letiyu so dnya rozhdeniya* [Brook Yu. M., Tikhomirova V. A., Chernoutsan A. I., comp. Isaac Konstantinovich Kikoin in life and in “Quantum” (to the 100th anniversary of his birth)]. The library “Quantum”, iss. 106. Appendix to the magazine “Quantum” no. 2/2008. Moscow, Bureau Quantum, 2008. 240 p. (in Russian).
23. Silkin I. I. *Evgeny Konstantinovich Zavoysky: dokumental'naya khronika nauchnoy i pedagogicheskoy deyatel'nosti v Kazanskom universitete* [Evgeny Konstantinovich Zavoysky: Documentary chronicle of scientific and pedagogical activity at Kazan University]. Kazan, Kazanskii gosudarstvennyi universitet Publ., 2007. 238 p. (in Russian).
24. Altshuler N. S., Larionov A. L. Pages of scientific and personal biography of S. A. Altshuler In: *K issledovaniyu fenomena sovet-skoy fiziki 1950–1960 gg. Sotsiokul'turnye i mezhdistiplinarnye aspekty* [Vizgin V. P., Kessenikh A. V., Tomilin K. A., comp. and eds. To the study of the phenomenon of Soviet physics of the 1950s–1960s. Sociocultural and interdisciplinary aspects]. Saint Petersburg, RHGA Publ., 2014, pp. 263–314 (in Russian).
25. Klyuchevich A. S. *Vospominaniya khimika – vypusknika KGU* [Memoirs of a chemist – graduate from KSU]. Kazan, Kazanskii gosudarstvennyi universitet Publ., 2002. 72 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 28.06.2023; одобрена после рецензирования 27.07.2023; принята к публикации 04.08.2023
The article was submitted 28.06.2023; approved after reviewing 27.07.2023; accepted for publication 04.08.2023



PERSONALIA

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 3. С. 281–289

Izvestiya of Saratov University. Physics, 2023, vol. 23, iss. 3, pp. 281–289

<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-3-281-289>, EDN: PBMTVN

Научная статья

УДК 001.89

Усанов Дмитрий Александрович – организатор науки и образования, выдающийся советский и российский учёный и изобретатель

А. В. Скрипаль

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

Скрипаль Александр Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики твердого тела,

skripala_v@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7448-4560>

Аннотация. Деятельность профессора Дмитрия Александровича Усанова, заслуженного деятеля науки РФ, заслуженного изобретателя РФ, в Саратовском государственном университете (СГУ) была многогранной, отличалась высоким профессионализмом, редким гармоничным сочетанием научных достижений и выстроенных на этой основе актуальных прикладных решений. К его заслугам относится организационная деятельность, направленная на развитие и поддержку научно-исследовательской работы в СГУ на мировом уровне, что явилось важнейшим козырем при завоевании Саратовским университетом статуса Национального исследовательского университета, развитие кафедры физики твёрдого тела, обеспечивающей подготовку специалистов по направлению бакалавриата и магистратуры «Электроника и наноэлектроника», кадров высшей квалификации по специальности «Электронная компонентная база микро- и наноэлектроники, квантовых устройств», а также поддержка функционирования сети диссертационных советов в СГУ и издания нескольких серий журналов «Известия Саратовского университета», определение политики и качества публикаций в журнале «Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика», 30-летнее руководство диссертационным советом по нескольким физико-математическим научным направлениям, организация глубокой по содержанию воспитательной работы в области сохранения исторической памяти и патриотизма, методическая деятельность, направленная на повышение качества образования и научных исследований. Вехи жизненного пути Д. А. Усанова в целостном виде отражены в статье на основе анализа его разноплановой и масштабной деятельности, составления библиографии его главных научных, методических и просветительских трудов. В статье формируется интегральное представление о деятельности выдающегося ученого, изобретателя, педагога, воспитателя молодежи.

Ключевые слова: Дмитрий Александрович Усанов, Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, организатор науки и образования, учёный и изобретатель

Для цитирования: Скрипаль А. В. Усанов Дмитрий Александрович – организатор науки и образования, выдающийся советский и российский учёный и изобретатель // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 3. С. 281–289. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-3-281-289>, EDN: PBMTVN

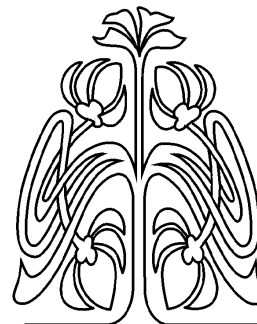
Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

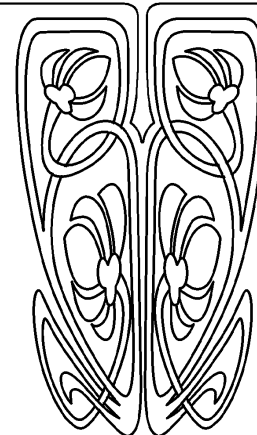
Usanov Dmitriy Alexandrovich – organizer of science and education, outstanding Soviet and Russian scientist and inventor

A. V. Skripal

© Скрипаль А. В., 2023



ПРИЛОЖЕНИЯ





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

Alexander V. Skripal, skripala_v@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7448-4560>

Abstract. Background and Objectives: The activities of Professor Dmitry Alexandrovich Usanov, Honored Scientist of the Russian Federation, Honored Inventor of the Russian Federation, at Saratov State University (SSU) were multifaceted, distinguished by high professionalism, a rare harmonious combination of scientific achievements and relevant applied solutions built on this basis. His achievements include organizational activities aimed at the development and support of research work at SSU at the world level, which was the most important trump card when Saratov University won the status of a National Research University, the development of the Department of Solid State Physics, which provides training of specialists in the direction of bachelor's and master's degree "Electronics and Nanoelectronics", highly qualified personnel in the specialty "Micro electronic component base- and nanoelectronics, quantum devices", support for the functioning of the network of dissertation councils at SSU and the publication of several series of journal "Izvestiya of Saratov University", determining the policy and quality of publications in the journal "Izvestiya of Saratov University. Physics", 30-year leadership of the dissertation council in several physical and mathematical scientific areas, organization of deep educational work in the field of preserving historical memory and patriotism, methodological activities aimed at improving the quality of education and research. **Materials and Methods:** Milestones of Dmitry A. Usanov's life path are comprehensively reflected in the article based on the analysis of his diverse and large-scale activities, compiling a bibliography of his main scientific, methodological and educational works. **Conclusion:** An integral idea of the activities of an outstanding scientist, inventor, teacher, educator of youth is being formed.

Keywords: Dmitry Alexandrovich Usanov, Saratov State University, organizer of science and education, scientist and inventor

For citation: Skripal A. V. Usanov Dmitry Alexandrovich – organizer of science and education, outstanding Soviet and Russian scientist and inventor. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2023, vol. 23, iss. 3, pp. 281–289 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-3-281-289>, EDN: PBMVTN

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

Введение

24 июля 2023 года исполнилось 80 лет со дня рождения Дмитрия Александровича Усанова – организатора науки и образования, выдающегося советского и российского ученого, заслуженного деятеля науки Российской Федерации, заслуженного изобретателя Российской Федерации, доктора физико-математических наук, профессора, проректора по научно-исследовательской работе, заведующего кафедрой физики твердого тела Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского,

Дмитрий Александрович родился 24 июля 1943 г. в г. Менделеевске, республика Татарстан. Отец, Усанов Александр Иванович, до и во время Великой Отечественной войны работал старшим инженером в Главхимпроме СССР Наркомхимпрома, затем главным инженером Бондюжского химического завода, участвовал в обороне г. Москвы.

Д. А. Усанов в 1950 г. поступил в 27-ю среднюю школу г. Саратова, в 1960 г., после окончания с серебряной медалью средней школы № 6 г. Саратова, поступил на физический факультет Саратовского государственного университета, который с отличием окончил в 1965 г.

Свой трудовой путь начал в 1965 г., работая инженером на предприятиях электронной промышленности в г. Саратове, сначала инженером п/я 10, а затем инженером Центрального конструкторского бюро измерительной аппаратуры.

Свою жизнь в науке Д. А. Усанов начал в аспирантуре Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского в 1966 г. под руководством доцента Л. И. Баранова и профессора З. И. Кирьяшкиной.

Окончив аспирантуру, работал инженером научно-исследовательского института механики и физики Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского, а затем старшим научным сотрудником проблемной лаборатории полупроводников Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского (СГУ).

В 1972 г. защитил в специализированном совете при СГУ диссертацию на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности «Физика полупроводников и диэлектриков», а в 1989 г. – диссертацию на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности «Радиофизика, включая квантовую радиофизику». В 1977 г. решением ВАК СССР было присвоено ученое звание старшего научного сотрудника, в 1990 г. – учёное звание профессора по кафедре физики твердого тела.

В 1973 г. был назначен заведующим лабораторией научно-исследовательского института механики и физики Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского. В 1981 г. был избран доцентом кафедры физики твердого тела, а с 1982 г. – заместитель декана физического факультета Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского.



Дмитрий Александрович Усанов, 24.07.1943–05.06.2019

Dmitriy A. Usanov, July 24, 1943 – June 5, 2019

В 1985 г. был избран заведующим кафедрой физики твердого тела, с 1989 г. стал проректором по научно-исследовательской работе ГОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского».

Д. А. Усанов являлся руководителем сформированной им научно-образовательной школы, у истоков которой стояли выдающиеся ученые и организаторы науки и образования А. Ф. Иоффе, В. П. Жузе, Е. Ф. Гроссе, З. И. Кирьяшкина [1–4].

Он автор более 400 научных статей. Результаты его работ обобщены в 13 монографиях [5–14] и 27 учебных пособиях [15–23]. Под его руководством защищены 60 кандидатских и 8 докторских диссертаций. Он отмечен почетными званиями «Почетный профессор СГУ», «Почетный доктор Башкирского государственного университета».

Д. А. Усанов сочетал научную деятельность с научно-организационной. Он был членом Президиума Международной академии наук высшей школы, академиком Российской академии естественных наук, старшим членом Международного института электрорадиоинженеров (IEEE), членом национальной гильдии экспертов

в сфере профессионального образования, экспертом Минобрнауки РФ, экспертом Федерального государственного бюджетного научного учреждения Научно-исследовательский институт – Республиканский исследовательский научно-консультационный центр экспертизы (ФГБНУ НИИ РИНКЦЭ), экспертом РАН, членом Учебно-методического объединения Министерства образования и науки РФ по направлению «Электроника и микроэлектроника», специальности «Микроэлектроника и полупроводниковые приборы», главным редактором журнала «Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика», заместителем главного редактора журнала «Известия вузов. Прикладная нелинейная динамика», в организации издания которого ему принадлежит значительная заслуга, членом редколлегии журналов «Известия вузов. Электроника», «Физика волновых процессов и радиотехнические системы», «Электронная техника. Серия 1: СВЧ-техника», «Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии», членом диссертационного совета при СГУ по защите докторских



и кандидатских диссертаций по специальности «Биомеханика».

В 1989 г. под руководством Д. А. Усанова в Саратовском госуниверситете была создана отраслевая лаборатория Министерства электронной промышленности СССР.

В 1990 г. Д. А. Усанов возглавил диссертационный совет по физико-математическим наукам при Саратовском университете. Номенклатура специальностей совета со временем менялась – защищались диссертации по радиофизике, физической электронике, физике полупроводников, твердотельной электронике, оптике. Неизменными оставались принципиальность и требовательность Д. А. Усанова к качеству представляемых к защите диссертационных работ (а они поступали из различных мест Поволжского региона). Знакомясь с диссертациями, он в случае необходимости делал замечания и указывал направления «доводки» работ. Все присужденные ученые степени за тридцатилетний период, когда Дмитрий Александрович возглавлял совет, были подтверждены Высшей аттестационной комиссией. Одновременно он принимал своевременные решения, направленные на выполнение требований, которые ВАК предъявлял к диссертационным советам, ведущим организациям и официальным оппонентам.

Столь же скрупулезно Д. А. Усанов работал с текстами статей, поступавшими в редакцию журнала «Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика», организовал их независимое рецензирование высококвалифицированными российскими и зарубежными специалистами. Это способствовало повышению научного авторитета и известности издания в российских и зарубежных научных сообществах.

Д. А. Усанов активно участвовал в решении проблем, связанных с реформированием системы высшего профессионального образования.

Под его руководством впервые в Саратовском университете с 1998/1999 учебного года была открыта подготовка бакалавров, а с 1999/2000 учебного года велась подготовка магистров по направлению «Электроника и микроэлектроника». В 2000 г. в СГУ, в числе первых российских университетов, была открыта специальность «Медицинская физика».

В рамках Федеральной целевой программы «Интеграция», программы Российского гуманитарного научного фонда, программ Министерства образования Российской Федерации «Создание

системы открытого образования» и «Государственная поддержка региональной научно-технической политики высшей школы и развитие ее научного потенциала» Д. А. Усанов разработал обоснованную стратегию развития научных исследований в университете в условиях рыночной экономики. Создал новое направление научных исследований по проблемам развития образования в России «Взаимодействие техникумов, школ и вузов в рамках университетского комплекса», актуальное для региона и страны. Являлся разработчиком программы развития образования и науки в Саратовской области на 1997–2000 и 2001–2005 гг.

Свой опыт работы в качестве проректора СГУ по проблемам фундаментализации высшего образования, интеграции вузов и средних специальных учреждений на региональном уровне, организации инновационной деятельности в классических университетах он обобщил в ряде монографий и статей (например, «Интеграция – бремя ожиданий: Социально-экономические аспекты интеграции в системе образования и науки», «Фундаментализация университетского образования (опыт работы)»).

Д. А. Усанов, работая более 20 лет (с 1989 по 2000 г. и с 2003 по 2013 г.) в должности проректора по научно-исследовательской работе, внес неоценимый вклад в получении Саратовским университетом статуса Национального исследовательского университета.

Д. А. Усанов – известный в стране и за рубежом ученый, активно работавший на стыке твердотельной электроники, радиофизики, оптики и медико-биологической диагностики, руководитель ведущего научно-педагогического коллектива Министерства образования и науки РФ.

Среди научных достижений Д. А. Усанова – установление новых закономерностей взаимодействия электромагнитного излучения с полупроводниковыми элементами, в том числе обусловленных возбуждением высших типов колебаний и волн. Им обнаружено возникновение и исчезновение отрицательного сопротивления в полупроводниковых приборах, стимулированное электромагнитным излучением, эффекты не взаимности при одновременном воздействии на полупроводник электрического и магнитного полей, эффект автодинного детектирования в современных полупроводниковых приборах, эффекты возникновения в диодах Ганна стационарного многодоменного режима и формирования пространственно-неоднородной структуры в полупроводниковых



структурах с инъекцией неравновесных носителей заряда.

Оригинальные теоретические и экспериментальные исследования позволили предложить и создать новые типы устройств, выпущенные в виде серии. Среди наиболее известных – измеритель толщины покрытий типа СИТ-40, который был успешно применён для контроля теплозащитного покрытия на советском космическом корабле «Буран».



Проректор по научной работе СГУ Д. А. Усанов на презентации, подготовленной Министерством промышленности и энергетики Правительства Саратовской области на Международном экономическом форуме. Санкт-Петербург, 2013 г.

Vice-Rector of SSU for Scientific Work Dmitriy A. Usanov at a presentation prepared by the Ministry of Industry and Energy of the Government of the Saratov region at the International Economic Forum. Saint Petersburg, 2013

Д. А. Усанов и сотрудники его коллектива в 1982 г. создали и запатентовали один из самых распространенных типов СВЧ-микроскопов – ближнеполевой СВЧ-микроскоп с коаксиальным зондом.

Значительное число научных трудов Д. А. Усанова относятся к исследованию свойств СВЧ фотонных кристаллов и созданию на их основе элементной базы радиоэлектроники и новых способов измерения параметров наноконструкций, микро- и наноструктур. Д. А. Усановым разработаны новые типы сверхмалогогабаритных широкополосных согласованных нагрузок

сверхвысокочастотного, КВЧ и субтерагерцового диапазонов на основе разупорядоченных брэгговских структур.

В последние годы Д. А. Усанов большое внимание уделял разработке и созданию новых методов диагностики медико-биологических систем. Под его руководством совместно с сотрудниками Московского НИИ глазных болезней им. Гельмгольца и Клиники глазных болезней Саратовского государственного медицинского университета разработан и внедрен в медицинскую практику уникальный метод лечения тяжёлых зрительных нарушений у детей, разработан на основе лазерного автодина измеритель внутриглазного давления.

Д. А. Усанов – известный в стране и за рубежом изобретатель автор более 200 изобретений, в том числе 32 внедренных в виде серий в промышленности и использующихся в медицинской практике. Внедрение созданных изобретений позволило улучшить технические характеристики выпускаемой промышленной продукции и решить ряд значимых проблем в области экологии и здравоохранения. Общий экономический эффект составляет более 32.0 млн руб., доля автора составляет 13.3 млн руб.

За разработку и внедрение новых типов приборов, созданных на основе его изобретений, Д. А. Усанов награждался знаками «Победитель социалистического соревнования» (1978, 1979), «Ударник десятой пятилетки» (1981), «Отличник изобретательства и рационализации» (1983), «Отличник изобретательства и рационализации XI пятилетки» (1986), «Лучший изобретатель Саратовской области» (1980, 1987), 35 золотыми, серебряными и бронзовыми медалями на выставках изобретений и инноваций в Париже, Брюсселе, Москве, Женеве, Сучжоу (Китай), Сеуле, Нюрнберге, Слатине (Хорватия), Куньшане (Китай) и других городах (2001–2012 гг.), медалями ВДНХ СССР (1982, 1987, 1989, 1991) и Всероссийского выставочного центра (2005–2010 гг.).

Д. А. Усанов активно участвовал в организации изобретательской работы в Саратовском университете и Саратовской области. Многие годы являлся председателем Совета ВОИР СГУ, проректором Общественного института патентования, ректором Института методологии технического творчества и патентования, заместителем председателя Областного правления НТО РЭС им. А. С. Попова. Награждён знаком «За активную работу в ВОИР». В 1987 г. награждён



Ж. И. Алфёров знакомится с работой научной группы Д. А. Усанова в рамках XX Международного симпозиума «Наноструктуры: физика и технология». Саратов, 28 июня 2012 г.

Zhores I. Alferov gets acquainted with the work of Dmitriy A. Usanov's scientific group at the XX International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology" on June 28, 2012 in Saratov

грамотой от имени ЦК КПСС, Совета министров СССР, ВЦСПС и ЦК ВЛКСМ.

Д. А. Усанов в 2008 г. награждён золотыми медалями Международной федерации Ассоциаций изобретателей (International Federation of Inventors' Associations (IFIA)) за победу в финале Кубка Европы (Europe and America Semifinal, IENA Nuremberg, 1–4 ноября 2007 г.) и финале Кубка мира (The 6th International Exhibition of Inventions, IFIA General Assembly, г. Сучжоу, КНР, 17–20 октября 2008 г.) Всемирного конкурса на лучшее изобретение в области компьютерных технологий (World Cup of Computer Implemented Inventions (World Cup of CIIs) – IFIA Project, 2007–2008, при поддержке Microsoft). В 2009 г. награждён Гран-при на 5-й Международной ярмарке изобретений SIIF-2009 (г. Сеул, Республика Корея, 2009 г.). В 2011 г. награждён Гран-при «Agro Arca» на 4-й Международной Ярмарке инноваций, экологической идеи и технологии в сельском хозяйстве и пищевой промышленности Agro Arca 2011 (г. Слатина, Хорватия).

За заслуги в научно-техническом творчестве Д. А. Усанов награжден бельгийскими орденами Офицера (2005) и Командора (2008), медалью

Всероссийского выставочного центра «За успехи в научно-техническом творчестве» (2008), Почетным знаком «Во благо России» Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам (2009). В 2011 г. Федерацией космонавтики России Д. А. Усанов был награжден медалью им. Первого космонавта Земли Ю. А. Гагарина.

За активную научно-педагогическую деятельность Д. А. Усанов награжден Почетной грамотой Министерства общего и профессионального образования РФ, почетным знаком «Почетный работник высшего профессионального образования РФ», медалью МАН ВШ «За заслуги перед высшей школой».

В период с 2006 по 2012 г. Д. А. Усанов принял активное участие в организации и проведении семи Саратовских салонов изобретений инноваций и инвестиций в качестве члена оргкомитетов, редактора сборников трудов участников салонов.

В 2014 г. Д. А. Усанов организовал проведение ежегодной Всероссийской научной школы-семинара «Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктура-



ми, метаматериалами и биообъектами», бессменным Председателем оргкомитета которой являлся с 2014 по 2019 г.

За заслуги в развитии науки и высшего образования Дмитрий Александрович Усанов удостоен государственных наград РФ: в 1998 г. присвоено звание «Заслуженный деятель науки РФ», в 2003 г. награжден медалью ордена «За заслуги перед Отечеством» 2-й степени, в 2010 г. – «Орденом Почета». Указом Президента Российской Федерации от 28 ноября 2018 г. № 674 ему присвоено звание «Заслуженный изобретатель РФ».

В последние годы Д. А. Усанов много творческих сил отдавал работе на посту Председателя Совета ветеранов СГУ, реализовав много инициатив по сохранению исторической памяти и воспитанию молодежи. По его инициативе вышло два издания воспоминаний сотрудников СГУ «Детство, опаленное войной» [24]. Как председатель Совета ветеранов СГУ Д. А. Усанов входил в президиум Кировского районного совета ветеранов войны, труда, вооружённых сил и правоохранительных органов. Осенью 2018 г. его имя было занесено на Почетную доску Кировского района г. Саратова.

За активную общественную работу Д. А. Усанов заносился на Доску почета работников образования Саратовской области (2008, 2014). В 2010 г. Д. А. Усанов был награжден Почетной грамотой и медалью Федерации независимых профсоюзов России «100 лет профсоюзам России».

Энциклопедичность знаний и патриотическое отношение к прошлому позволили Д. А. Усанову создать замечательные очерки о выдающихся ученых А. Ф. Иоффе, В. П. Жузе, Е. Ф. Гроссе, З. И. Кирьяшкиной, ставших основателями направления в области физики полупроводников, благодаря развитию которого кафедра физики твердого тела Саратовского университета стала известной в нашей стране и за рубежом, а Саратовский университет в 2015 г. стал участником учредительного собрания Ассоциации Российских вузов по электронной компонентной базе (ЭКБ).

Научная школа, созданная Дмитрием Александровичем Усановым, продолжает своё дальнейшее развитие в области микроэлектроники и наноэлектроники, твердотельной электроники СВЧ, медицинской физики, материаловедения.

Коллектив кафедры физики твердого тела, бессменным руководителем которой на протяже-

нии 34 лет являлся Д. А. Усанов, продолжает подготовку специалистов по направлению бакалавриата и магистратуры «Электроника и наноэлектроника», кадров высшей квалификации по специальности «Электронная компонентная база микро- и наноэлектроники, квантовых устройств». Специалисты этого профиля востребованы промышленными предприятиями нашей страны, в том числе предприятиями г. Саратова.

Список литературы

Исторические очерки

1. Усанов Д. А. Кафедре физики твердого тела 70 лет // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Физика. 2015. Т. 15, вып. 3. С. 55–61. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2015-15-3-55-31>
2. Усанов Д. А. Саратовские страницы истории физики: В. П. Жузе, Е. Ф. Гросс // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Физика. 2018. Т. 18, вып. 3. С. 228–236. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2018-18-3-228-236>
3. Усанов Д. А. Зинаида Ивановна Кирьяшкина (1914–1985). К 100-летию со дня рождения // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Физика. 2014. Т. 14. Отдельный оттиск. С. 5–7.
4. Усанов Д. А., Аникин В. М. Саратовские научные и педагогические школы по физике (к 80-летию образования Саратовской области) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Физика. 2016. Т. 16, вып. 3. С. 178–190. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2016-16-3-178-190>

Монографии

5. Одномерные СВЧ фотонные кристаллы. Новые области применения / Усанов Д. А., Никитов С. А., Скрипаль А. В., Пономарев Д. В. 2-е изд., доп. и перераб. Саратов : Издательство Саратовского университета, 2020. 236 с.
6. Usanov D. A., Nikitov S. A., Skripal A. V., Ponomarev D. V. One-Dimensional Microwave Photonic Crystals. New Applications. CRC Press, 2019. 154 p. <https://doi.org/10.1201/9780429276231>
7. Усанов Д. А., Никитов С. А., Скрипаль А. В., Пономарев Д. В. Одномерные СВЧ фотонные кристаллы. Новые области применения. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2018. 184 с.
8. Usanov D., Skripal A. Chapter 2: Photonic Crystal Waveguides. P. 23–48 // Emerging Waveguide Technology / ed. Dr. Kok Yeow You. Intechopen Limited, Registered in England and Wales, 2018. 384 p. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.76797>; <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.71142>
9. Усанов Д. А., Скрипаль А. В. Полупроводниковые лазерные автодины для измерения параметров движения при микро- и наносмещениях. Саратов : Издательство Саратовского университета, 2014. 136 с.
10. Мельникова И. П., Муллин В. В., Усанов Д. А. Пути повышения долговечности и эмиссионной способности



катодов и катодно-сеточных узлов в электровакуумных приборах СВЧ. Саратов : Издательство Саратовского университета, 2011. 200 с.

11. Усанов Д. А., Горбатов С. С. Эффекты ближнего поля в электродинамических системах с неоднородностями и их использование в технике СВЧ. Саратов : Издательство Саратовского университета, 2011. 392 с.
12. Усанов Д. А. Ближнеполевая сканирующая СВЧ-микроскопия и области ее применения. Саратов : Издательство Саратовского университета, 2010. 100 с.
13. Абрамов А. В., Амосова А. И., Анищенко Л. Н. [и др.] Биорадиолокация. 2-е изд. / под ред. А. С. Бугаева, С. И. Ивашова. М. : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2018. 396 с.
14. Усанов Д. А., Скрипаль Ал. В., Скрипаль Ан. В. Физика полупроводниковых радиочастотных и оптических автодинов. Саратов : Издательство Саратовского университета, 2003. 312 с.
15. Усанов Д. А., Скрипаль А. В. Физика работы полупроводниковых приборов в схемах СВЧ. Саратов : Издательство Саратовского университета, 1999. 376 с.

Учебные пособия

16. Усанов Д. А., Никитов С. А., Скрипаль А. В., Пonomarev Д. В. СВЧ фотонные кристаллы – новая разновидность периодических структур в радиоэлектронике: учебное пособие. Саратов : Издательство Саратовского университета, 2016. 68 с.
17. Сагайдачный А. А., Скрипаль А. В., Усанов Д. А. Тепловизионная биомедицинская диагностика: учебное пособие. 2-е изд. Саратов : Издательство «Саратовский источник», 2019. 156 с.
18. Усанов Д. А., Рытик А. П., Бондаренко А. В. Автоколебательные процессы в химических системах при воздействии температуры и электромагнитного излучения: учебное пособие. Саратов : Издательство Саратовского университета, 2014. 56 с.
19. Аникин В. М., Усанов Д. А. Диссертация в зеркале автореферата: методическое пособие для аспирантов и соискателей ученой степени естественно-научных специальностей. Изд. 3-е, перераб. и доп. М. : Издательство «НИЦ ИНФРА-М», 2013. 128 с.
20. Усанов Д. А., Лутьянова О. Н., Сучков Д. С. Введение в инноватику: учебное пособие. Саратов : Издательство Саратовского университета, 2011. 96 с.
21. Усанов Д. А., Скрипаль А. В., Усанова Т. Б. Методы исследования и коррекции движения глаз при нистагме. Саратов : Издательство Саратовского университета, 2008. 116.
22. Усанов Д. А., Сучков С. Г. Многочастичные квантовые эффекты в физике твердого тела (экситон, квантовые эффекты Холла, сверхпроводимость): учебное пособие. Саратов : Издательство Саратовского университета, 2007. 116 с.
23. Романова Н. В., Вагарин А. Ю., Усанов Д. А. Основы научно-технического творчества и патентования: учебное пособие для студентов физического факультета. Саратов : Издательство Саратовского университета, 2003. 60 с.

24. Детство, опаленное войной. 1941–1945. Воспоминания сотрудников Саратовского университета / сост. Н. А. Осенькина, Д. А. Усанов, А. К. Филиппов. 2-е изд., доп. Саратов : Издательство Саратовского университета, 2018. 166 с.

References

Historical essays

1. Usanov D. A. 70 years of the Department of Solid State Physics. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2015, vol. 15, iss. 3, pp. 55–61 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2015-15-3-55-31>
2. Usanov D. A. Saratov Pages of the History of Physics: V. P. Jousset, E. F. Gross. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2018, vol. 18, iss. 3, pp. 228–236 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2018-18-3-228-236>
3. Usanov D. A. Zinaida Ivanovna Kiryashkina (1914–1985). To the 100th anniversary of her birth. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2014, vol. 14, separate print, pp. 5–7 (in Russian).
4. Usanov D. A., Anikin V. M. Scientific and Educational Physical Schools in Saratov (on the 80th Anniversary of the Saratov Region). *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2016, vol. 16, iss. 3, pp. 178–190 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2016-16-3-178-190>

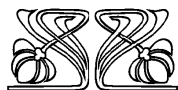
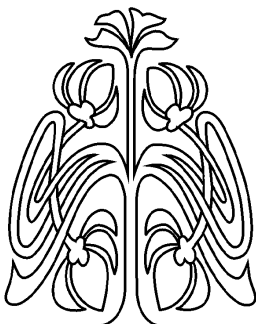
Monographs

5. Usanov D. A., Nikitov S. A., Skripal A. V., Ponomarev D. V. *Odnomernye SVCH fotonnye kristally. Novye oblasti primeneniya. 2-e izd., dop. i pererab.* [One-dimensional microwave photonic crystals: New applications. 2nd ed., add. and rev.]. Saratov, Saratov State University Publ., 2020. 236 p. (in Russian).
6. Usanov D. A., Nikitov S. A., Skripal A. V., Ponomarev D. V. *One-Dimensional Microwave Photonic Crystals: New Applications*. Taylor Francis Group, Boca Raton, London, New York, CRC Press, 2019. 154 p. <https://doi.org/10.1201/9780429276231>
7. Usanov D. A., Nikitov S. A., Skripal A. V., Ponomarev D. V. *Odnomernye SVCH fotonnye kristally: Novye oblasti primeneniya* [One-Dimensional Microwave Photonic Crystals: New Applications]. Moscow, FIZMATLIT, 2018. 184 p. (in Russian).
8. Dmitriy Usanov, Alexander Skripal. Chapter 2: Photonic Crystal Waveguides. P. 23–48. In: Dr. Kok Yeow You, ed. *Emerging Waveguide Technology*. Intechopen Limited, Registered in England and Wales, 2018. 372 p. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.76797>, <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.71142>
9. Usanov D. A., Skripal A. V. *Poluprovodnikovye lazernye avtodiny dlya izmereniya parametrov dvizheniya pri mikro- i nanosmeshcheniyakh* [Semiconductor laser autodynes for measuring motion parameters at micro- and nanosizing]. Saratov, Saratov State University Publ., 2014. 136 p. (in Russian).
10. Melnikova I. P., Mullin V. V., Usanov D. A. *Puti povysheniya dolgovechnosti i emissionnoi sposobnosti katodov i katodno-setochnykh uzlov v elektrovakuumnykh priborakh SVCH* [Ways to increase the durability and emissivity of cathodes and cathode-grid nodes in microwave

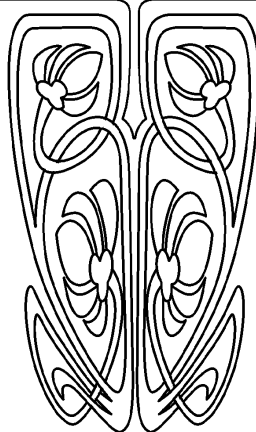


- vacuum devices]. Saratov, Saratov State University Publ., 2011. 200 p. (in Russian).
11. Usanov D. A., Gorbatov S. S. *Effekty blizhnego polya v elektrodinamicheskikh sistemakh s neodnorodnostyami i ikh ispol'zovanie v tekhnike SVCH* [Near-field effects in electrodynamic systems with inhomogeneities and their use in microwave technology]. Saratov, Saratov State University Publ., 2011. 392 p. (in Russian).
 12. Usanov D. A. *Blizhnepolevaya skaniruyushchaya SVCH-mikroskopiya i oblasti ee primeneniya* [Near-field scanning microwave microscopy and its applications]. Saratov, Saratov State University Publ., 2010. 100 p. (in Russian).
 13. Abramov A. V., Amosova A. I., Anishchenko L. N. et al. *Bioradiolokatsiya* [Bugaev A. S., Ivashov S. I., eds. Bio-radiolocation. 2nd edition]. Moscow, Bauman Moscow State Technical University Publ., 2018. 396 p. (in Russian).
 14. Usanov D. A., Skripal A. V., Skripal A. V. *Fizika poluprovodnikovyykh radiochastotnykh i opticheskikh avtodinov* [Physics of semiconductor radio frequency and optical autodynes]. Saratov, Saratov State University Publ., 2003. 312 p. (in Russian).
 15. Usanov D. A., Skripal A. V. *Fizika raboty poluprovodnikovyykh priborov v skhemakh SVCH* [Physics of operation of semiconductor devices in microwave circuits]. Saratov, Saratov State University Publ., 1999. 376 p. (in Russian).
- Study guides**
16. Usanov D. A., Nikitov S. A., Skripal A. V., Ponomarev D. V. *SVCH fotonnye kristally – novaya raznovidnost' periodicheskikh struktur v radioelektronike* [Microwave photonic crystals are a new kind of periodic structures in radio electronics. Study guide]. Saratov, Saratov State University Publ., 2016. 68 p. (in Russian).
 17. Sagaidachny A. A., Skripal A. V., Usanov D. A. *Teplovizionnaya biomeditsinskaya diagnostika* [Thermal imaging biomedical diagnostics. Textbook. 2nd ed.]. Saratov, Izdatel'stvo "Saratovskij istochnik", 2019. 156 p. (in Russian).
 18. Usanov D. A., Rytik A. P., Bondarenko A. V. *Avtokolebatel'nye protsessy v khimicheskikh sistemakh pri vozdejstvii temperatury i elektromagnitnogo izlucheniya* [Self-oscillating processes in chemical systems under the influence of temperature and electromagnetic radiation. Study guide]. Saratov, Saratov State University Publ., 2014. 56 p. (in Russian).
 19. Anikin V. M., Usanov D. A. *Dissertatsiya v zerkale avtoreferata: metodicheskoe posobie dlya aspirantov i soiskatelej uchenoi stepeni estestvenno-nauchnykh special'nostei. Izd. 3-e, pererab. i dop.* [Dissertation in the mirror of the abstract: A methodological guide for graduate students and applicants for a degree in natural science specialties. 3rd ed., rev. and add.]. Moscow, Publishing house "SIC INFRA-M", 2013. 128 p. (in Russian).
 20. Usanov D. A., Lutyanova O. N., Suchkov D. S. *Vvedenie v innovatiku* [Introduction to innovation]. Saratov, Saratov State University Publ., 2011. 96 p. (in Russian).
 21. Usanov D. A., Skripal A. V., Usanova T. B. *Metody issledovaniya i korrektsii dvizheniya glaz pri nistagme* [Methods of investigation and correction of eye movement in nystagmus]. Saratov, Saratov State University Publ., 2008. 116 p. (in Russian).
 22. Usanov D. A., Suchkov S. G. *Mnogochastichnye kvantovye efekty v fizike tvyordogo tela (eksiton, kvantovye efekty Holla, sverhprovodimost': uchebnoe posobie* [Multiparticle quantum effects in solid state physics (exciton, quantum Hall effects, superconductivity): study guide]. Saratov, Saratov State University Publ., 2007. 116 p. (in Russian).
 23. Romanova N. V., Vagarin A. Yu., Usanov D. A. *Osnovy nauchno-tehnicheskogo tvorchestva i patentovedeniya: uchebnoe posobie dlya studentov fizicheskogo fakul'teta* [Fundamentals of scientific and technical creativity and patenting: Textbook. Manual for students of the Faculty of Physics]. Saratov, Saratov State University Publ., 2003. 60 p. (in Russian).
 24. *Detstvo, opalennoe voinoi. 1941–1945. Vospominaniya sotrudnikov Saratovskogo universiteta* [Osen'kina N. A., Usanov D. A., Filippov A. K., comp. A childhood scorched by war. 1941–1945. Memoirs of employees of Saratov University. 2nd ed., add.]. Saratov, Saratov State University Publ., 2018. 166 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 30.06.2023; одобрена после рецензирования 31.07.2023; принята к публикации 04.08.2023
 The article was submitted 30.06.2023; approved after reviewing 31.07.2023; accepted for publication 04.08.2023



ПОДПИСКА



Подписка на печатную версию

Подписной индекс издания 36015
Оформить подписку на печатную версию
можно в Интернет-каталоге
ГК «Урал-Пресс» (ural-press.ru)
Журнал выходит 4 раза в год
Цена свободная

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

Адрес Издательства

Саратовского университета (редакции):

410012, Саратов, Астраханская, 83

Тел.: +7(845-2) 51-29-94, 51-45-49, 52-26-89

Факс: +7(845-2) 27-85-29

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

Адрес редколлегии серии:

410012, Саратов, Астраханская, 83,

СГУ имени Н. Г. Чернышевского,
физический факультет

Тел./факс: +7 (8452) 52-27-05

E-mail: fizik@sgu.ru

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



ISSN 1817-3020 (Print). ISSN 2542-193X (Online)
Известия Саратовского университета. Новая серия.
Серия: Физика. 2023. Том 23, выпуск 3

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

