

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

ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Новая серия

Серия: Физика

2025

Том 25

Выпуск 2



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 2

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



Научный журнал
2025 Том 25

ISSN 1817-3020 (Print)

ISSN 2542-193X (Online)

Издаётся с 2005 года

СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Радиофизика, электроника, акустика

Кузнецов А. П., Седова Ю. В.

Ансамбли четырех дискретных фазовых осцилляторов

134

Коробко М. А., Бух А. В.

Восстановление параметров компартментной модели динамических систем
на примере эпидемиологической модели SIR

147

Оптика и спектроскопия. Лазерная физика

Тен Г. Н., Пляксин М. И.

Применение золотых нанокластеров Au₁₀ для блокировки образования ДНК
из неканонических форм

157

Физика конденсированного состояния вещества

Мандель А. М., Ошурко В. Б., Карпова Е. Е., Соломахо К. Г.

Квантовые шайбы в сильном магнитном поле – носители электронных состояний
с управляемыми квантовыми числами

167

Панферов А. Д., Новиков Н. А.

Моделирование отклика графена на действие импульсов дальнего ИК-диапазона

178

Биофизика и медицинская физика

Бакал В. А., Гусякова О. И., Прихожденко Е. С.

Детектирование глюкозы с помощью ГКР-подложек и машинного обучения

189

Алаа Сабих Шансхул, Лазарева Е. Н., Сурков Ю. И., Саид Зиаи, Тимошина П. А.,

Серебрякова И. А., Тучина Д. К., Генина Э. А., Тучин В. В.

Различия в кинетике оптического просветления здоровых тканей головы
и при сахарном диабете

201

Твердотельная электроника, микро- и нанoeлектроника

Семёнов А. А., Вениг С. Б., Дронкин А. С.

Узлы троичного процессора, разработанные на основе аналоговых моделей
троичных логических элементов

211

Нанотехнологии, наноматериалы и метаматериалы

Ilicheva P. M., Reshetnik I. A., Drozd D. D., Pidenko P. S., Burmistrova N. A.

Characterization of imprinted albumin by molecular modelling and spectroscopy

[Ильичева П. М., Решетник И. А., Дрозд Д. Д., Пиденко П. С., Бурмистрова Н. А.]

Характеризация импринтированного альбумина методами молекулярного
моделирования и спектроскопии

222

Злобина И. В., Бекренев Н. В., Чуриков Д. О.

Эффективность влияния СВЧ-излучения и конвекционного нагрева на релаксацию
внутренних напряжений в отвержденных полимерных композиционных материалах

230

Методический отдел

Давидович М. В.

Об огибающей волнового пакета (импульса)

242

Университетская летопись

Из истории физики

Аникин В. М.

К истории физико-математического научно-исследовательского института
Саратовского университета

255

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.

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

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 (категория К1, 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, 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

Трубникова Татьяна Александровна,

Редактор-стилист

Агафонов Андрей Петрович

Верстка

Пермяков Алексей Сергеевич

Технический редактор

Каргин Игорь Анатольевич

Корректор

Ковалева Наталья Владимировна

В оформлении издания использованы работы художника Соколова Дмитрия Валерьевича (13.11.1940–20.11.2023)

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 23.06.2025.

Подписано в свет 30.06.2025.

Выход в свет 30.06.2025.

Формат 60 × 84 1/8.

Усл. печ. л. 15.4 (16.5).

Тираж 100 экз. Заказ 57-Т.

Отпечатано в типографии

Саратовского университета.

Адрес типографии:

410012, Саратов, Б. Казачья, 112А

© Саратовский университет, 2025



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 Р 7.0.5-2008 «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 редколлегия 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

- Kuznetsov A. P., Sedova Yu. V.**
Ensembles of four discrete phase oscillators 134

- Korobko M. A., Bukh A. V.**
Recovery of compartment model parameters of dynamical systems for the epidemiological SIR model 147

Optics and Spectroscopy. Laser Physics

- Ten G. N., Plaksin M. I.**
Application of Au₁₀ gold nanoclusters to block the formation of DNA from non-canonical forms 157

Physics of Condensed Matter

- Mandel A. M., Oshurko V. B., Karpova E. E., Solomakho K. G.**
Quantum shims in a strong magnetic field – carriers of electronic states with controllable quantum numbers 167

- Panferov A. D., Novikov N. A.**
Simulation the response of graphene to far-infrared pulses 178

Biophysics and Medical Physics

- Bakal V. A., Gusliakova O. I., Prikhozhenko E. S.**
Sensing using SERS-substrate and machine learning approaches 189

- Alaa Sabeeh Shanshool, Lazareva E. N., Surkov Y. I., Saeed Ziaee, Timoshina P. A., Serebryakova I. A., Tuchina D. K., Genina E. A., Tuchin V. V.**
Differences in the kinetics of optical clearing of healthy and diabetic head tissues 201

Solid-State Electronics, Micro- and Nanoelectronics

- Semenov A. A., Venig S. B., Dronkin A. S.**
Developed ternary processor units based on analog models of ternary logic elements 211

Nanotechnologies, Nanomaterials and Metamaterials

- Ilicheva P. M., Reshetnik I. A., Drozd D. D., Pidenko P. S., Burmistrova N. A.**
Characterization of imprinted albumin by molecular modelling and spectroscopy 222

- Zlobina I. V., Bekrenev N. V., Churikov D. O.**
The effectiveness of the effect of microwave radiation and convection heating on the relaxation of internal stresses in cured polymer composite materials 230

Methodological Part

- Davidovich M. V.**
About the envelope of the wave packet (pulse) 242

University Chronicle

From the History of Physics

- Anikin V. M.**
To the history of the Physical and Mathematical Research Institute of Saratov State University 255



**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)

Дербов Владимир Леонардович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

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

Жу Дан, Ph.D., профессор Хуачжунского университета науки и технологий (Ухань, Китай)

Захарова Анна Сергеевна, Dr. Habil, профессор Берлинского технического университета (Берлин, Германия)

Ларин Кирилл Владимирович, Ph.D., 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)

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, Ph.D., 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)

Vladimir L. Derbov (Saratov, Russia)

Arnaud Dubois (Saint-Aubin, France)

Yuri A. Filimonov (Saratov, Russia)

Alexander V. Gorokhov (Samara, Russia)

Nikolai G. Khlebtsov (Saratov, Russia)

Kirill V. Larin (Houston, USA)

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)

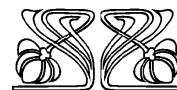
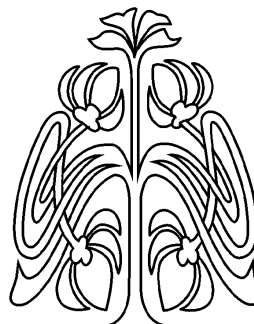
Tatyana E. Vadivasova (Saratov, Russia)

Sergey I. Vinitzky (Dubna, Russia)

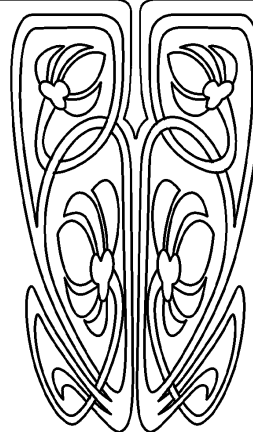
Sergey B. Venig (Saratov, Russia)

Anna S. Zakharova (Berlin, Germany)

Dan Zhu (Wuhan, China)



**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ**





РАДИОФИЗИКА, ЭЛЕКТРОНИКА, АКУСТИКА

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 134–146
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 134–146
<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-134-146>, EDN: ZUYNTS

Научная статья
УДК 530.182

Ансамбли четырех дискретных фазовых осцилляторов

А. П. Кузнецов, Ю. В. Седова✉

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

Кузнецов Александр Петрович, доктор физико-математических наук, профессор, ведущий науч-
ный сотрудник, apkuz@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5528-1979>, AuthorID: 509

Седова Юлия Викторовна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник,
sedovayv@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7843-646X>, AuthorID: 168897

Аннотация. Исследованы ансамбли из четырех дискретных фазовых осцилляторов. Рас-
смотрение проведено с использованием трехмерных отображений для моделирования
относительных фаз осцилляторов. Изучены и сопоставлены случаи связи осцилляторов в це-
почку, кольцо и звезду. Анализ проведен с помощью метода карт ляпуновских показателей,
выявляющего периодические режимы, квазипериодические режимы с разным числом несо-
измеримых частот и хаоса. Для случаев разной топологии связи обсуждение проведено
с учетом возможных резонансов. Наблюдаемые режимы иллюстрируются с помощью фазо-
вых портретов, включая случаи различных квазипериодических резонансов с разным числом
несоизмеримых частот.

Ключевые слова: фаза, модель Курамото, дискретное отображение, показатели Ляпунова,
квазипериодичность

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Института радиотех-
ники и электроники им. В. А. Котельникова РАН.

Для цитирования: Кузнецов А. П., Седова Ю. В. Ансамбли четырех дискретных фазовых ос-
цилляторов // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25,
вып. 2. С. 134–146. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-134-146>, EDN: ZUYNTS

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

Article

Ensembles of four discrete phase oscillators

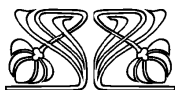
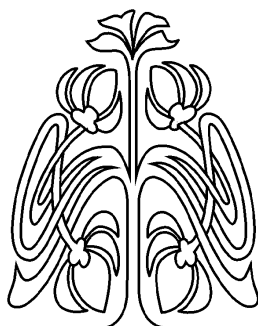
A. P. Kuznetsov, Yu. V. Sedova✉

Saratov Branch of Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of
Sciences, 38 Zelyonaya St., Saratov 410019, Russia

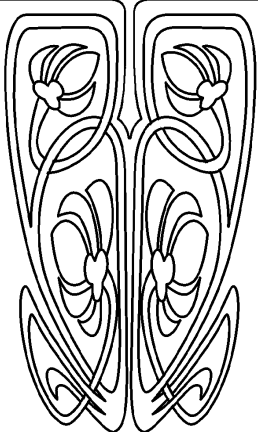
Alexander P. Kuznetsov, apkuz@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5528-1979>, AuthorID:
509

Yuliya V. Sedova, sedovayv@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7843-646X>, AuthorID: 168897

Abstract. Background and Objectives: Ensembles of four discrete phase oscillators are considered.
The aim of the research is to study and compare ensembles with different topologies of coupling:
chains, rings and stars. **Materials and Methods:** We carry out the analysis using three-dimensional
discrete maps for the relative phases of oscillators. We use the method of Lyapunov exponent
chart, which identifies periodic regimes, quasi-periodic regimes with a different number of
incommensurable frequencies and chaos. The various modes are illustrated using phase portraits.



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Results: We have found the regions of different regimes in the frequency detuning space of oscillators for different topologies of coupling. Resonances are indicated and illustrated both for pairs and for triples of synchronized oscillators, which corresponds to three- and two-frequency quasi-periodicity. We observe Arnold resonance web based on four frequency as well as on chaotic regimes. **Conclusion:** The ensemble of four discrete phase oscillators demonstrates a variety of quasi-periodic regimes with a different number of incommensurable frequencies, which are caused by possible resonances depending on the topology of coupling.

Keywords: phase, Kuramoto model, discrete map, Lyapunov exponents, quasi-periodicity

Acknowledgements: The study was carried in the framework of the State Task of Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Sciences.

For citation: Kuznetsov A. P., Sedova Yu. V. Ensembles of four discrete phase oscillators. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 134–146 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-134-146>, EDN: ZUYNTS

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

Введение

Изучение ансамблей нелинейных осцилляторов принадлежит к числу фундаментальных проблем физики, электроники, биологии, химии и других наук [1, 2]. Во многих случаях достаточно следить за динамикой фаз осцилляторов. Одной из основных моделей такого типа является модель Курамото, для которой каждый фазовый осциллятор связан с каждым [1,3,4]:

$$\dot{\psi}_n = \omega_n + \mu \sum_{i=1}^N \sin(\psi_i - \psi_n). \quad (1)$$

Здесь ψ_n – фаза n -го осциллятора, ω_n – его собственная частота, μ – величина связи. Этой модели посвящено огромное количество публикаций, включая монографии и обзоры, описывающие разные аспекты динамики.

В литературе обсуждается также дискретная версия этой модели, когда производные по времени в системе (1) заменяются конечными разностями:

$$\psi_n \rightarrow \omega_n + \psi_n + \mu \sum_{i=1}^N \sin(\psi_i - \psi_n). \quad (2)$$

Удобство построенной таким способом модели состоит в том, что анализ отображений существенно проще, чем дифференциальных уравнений. При этом динамика дискретной модели наследует многие свойства потоковой системы-прототипа, но оказывается даже богаче, чем у исходной системы. Это подтверждают различные примеры систем, построенных путем дискретизации, – моделей нейронов, динамики популяций, генных сетей, электронных генераторов и др. Большое количество примеров и ссылок можно найти в обзорной части [5].

В последнее время при исследовании сетей внимание привлекают ансамбли из сравнительно небольшого числа элементов в силу многообразия возможных нелинейных феноменов [6–9].

Некоторые авторы называют такие системы «минимальными сетями» (minimal networks) [6, 8–9], имея в виду минимальное количество элементов, необходимое для реализации тех или иных эффектов коллективной динамики, например, химерных состояний (chimera states) [8, 9]. Как подчеркнуто в [6], по сравнению с большими сетями минимальные сети более восприимчивы к изменениям параметров связи и топологий сети. В данной работе в этом контексте исследуются сети из четырех дискретных осцилляторов.

Дискретная модель Курамото в виде сети из четырех-пяти осцилляторов исследовалась в [10–13]. Обсуждались такие вопросы, как выявление в пространстве параметров различных типов динамики, разрушение инвариантных торов с возникновением фазового хаоса, мультистабильность и др. В [10, 11] для четырех осцилляторов выявлены области периодических, квазипериодических и хаотических режимов. Используется также построение дополнительного сечения аттрактора. В этом сечении инвариантная кривая (двухчастотный тор) представляется некоторым циклом, так что оказывается возможным визуализировать и классифицировать эти режимы. Однако авторы выбирают определенное, фиксированное соотношение между частотными расстройками осцилляторов. Поэтому в поле зрения не попадают различные резонансы, возможные в системе, а также трех- и четырехчастотные квазипериодические режимы. В [12] анализируется случай пяти осцилляторов для произвольных расстроек; с помощью ляпуновского анализа выявляются квазипериодические режимы разной размерности. Демонстрируется возможность иерархии резонансных квазипериодических режимов, возникающих на поверхности инвариантных торов большей размерности. Обнаружена резонансная паутина Арнольда [14], представляющая собой сеть пересекающихся узких областей квазипериодической динамики на основе колебаний с разным числом несоиз-

меримых частот. Отметим, что большое число дискретных осцилляторов (10^2 и 10^5) исследовано в [15]. Переход от непрерывной к дискретной модели Курамото обсуждается в [16].

Рассматриваются и цепочки из дискретных осцилляторов. Пионерскими работами для трех осцилляторов можно назвать исследования отображения Кима–Остлунда [17, 18]. В рамках этой модели обсуждался широкий круг проблем, включая резонансную паутину Арнольда (в [18] она называется «mode-locking web»), бифуркационное устройство различных резонансов, тороидальный хаос (toroidal chaos) и др. Эта модель, однако, с физической точки зрения имеет некоторую особенность: связь осцилляторов асимметрична и включает диссипативную и активную (отталкивающую) компоненты. Сопоставление дискретных моделей трех осцилляторов с учетом разных типов связи и моделью Кима–Остлунда дано в [19].

В настоящем сообщении мы рассмотрим систему из четырех дискретных фазовых осцилляторов с разной, отличной от глобальной связи «каждый с каждым», топологией связи. В разд. 1 обсуждается цепочка осцилляторов. В разд. 2 мы обсудим случай связи в виде кольца. По аналогии в разд. 3 будет рассмотрена конфигурация ансамбля осцилляторов типа звезда (star network), когда один осциллятор располагается в центре, а остальные – по периферии, и которая также сейчас достаточно популярна [6, 20–22]. В центре нашего внимания будет выяснение возможности квазипериодических колебаний с разным числом несоизмеримых частот, а также возможные основные резонансы в системе.

1. Цепочка четырех дискретных осцилляторов

Обратимся сначала к случаю цепочки из четырех дискретных фазовых осцилляторов. Уравнения в этом случае имеют вид:

$$\begin{aligned}\psi_1 &\rightarrow \omega_1 + \psi_1 + \mu \sin(\psi_2 - \psi_1), \\ \psi_2 &\rightarrow \omega_2 + \psi_2 + \mu \sin(\psi_1 - \psi_2) + \mu \sin(\psi_3 - \psi_2), \\ \psi_3 &\rightarrow \omega_3 + \psi_3 + \mu \sin(\psi_2 - \psi_3) + \mu \sin(\psi_4 - \psi_3), \\ \psi_4 &\rightarrow \omega_4 + \psi_4 + \mu \sin(\psi_3 - \psi_4).\end{aligned}\quad (3)$$

Здесь и далее в силу периодичности по фазам все отображения берутся по $(\bmod 2\pi)$. Введем относительные фазы осцилляторов:

$$\theta = \psi_1 - \psi_2, \phi = \psi_2 - \psi_3, \phi = \psi_3 - \psi_4 \quad (4)$$

для понижения размерности системы до трех:

$$\begin{aligned}\theta &\rightarrow 2\pi w_1 + \theta - 2\mu \sin \theta + \mu \sin \phi, \\ \phi &\rightarrow 2\pi w_2 + \phi + \mu \sin \theta - 2\mu \sin \phi + \mu \sin \phi, \\ \phi &\rightarrow 2\pi w_3 + \phi + \mu \sin \phi - 2\mu \sin \phi.\end{aligned}\quad (5)$$

Введем параметры w_n – относительные числа вращения ($n = 1, 2, 3$), определяемые разностью собственных частот осцилляторов:

$$\begin{aligned}(\omega_1 - \omega_2) &= 2\pi w_1, \\ (\omega_2 - \omega_3) &= 2\pi w_2, \quad (\omega_3 - \omega_4) = 2\pi w_3.\end{aligned}\quad (6)$$

Мы «сконструировали» фазовые уравнения, в случае системы с непрерывным временем они могут быть получены для цепочки осцилляторов ван дер Поля методом медленно меняющихся амплитуд в фазовом приближении [23, 24]. Заменяя, по аналогии с переходом от (1) к (2) производные по времени конечными разностями, можно прийти к уравнениям (5).

Система (5) характеризуется четырьмя параметрами: три числа вращения w_1, w_2, w_3 и константа связи μ . Обратимся к устройству плоскости параметров (w_1, w_2) . Сначала рассмотрим случай малого третьего числа вращения $w_3 = 0.01$. На рис. 1 показана соответствующая ляпуновская карта для величины связи $\mu = 0.3$, на которой разными цветами показаны различные типы режимов в соответствии с сигнатурой спектра показателей Ляпунова (таблица).

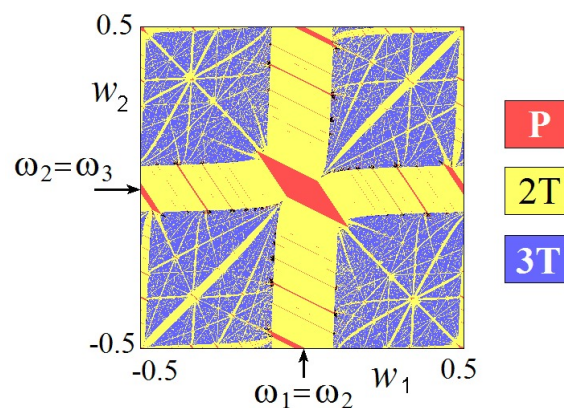


Рис. 1. Ляпуновская карта цепочки осцилляторов (5), $w_3 = 0.01$, $\mu = 0.3$. Стрелками отмечены основные резонансы (цвет онлайн)

Fig. 1. Lyapunov exponent chart for the chain of oscillators (5), $w_3 = 0.01$, $\mu = 0.3$. The arrows mark the main resonances (color online)

Отметим, что при построении карт обращение в ноль показателя определяется с некоторой точностью. Мы полагали ее равной $\nu = 0.001$,



Типы динамики системы и спектр показателей Ляпунова
Table. Types of system dynamics and the spectrum of Lyapunov exponents

Обозначение / Designation	Тип режима / Mode type	Показатели Ляпунова / Lyapunov exponents
P	Равновесие или периодический / Equilibrium or periodic	$\Lambda_1 < 0, \Lambda_2 < 0, \Lambda_3 < 0$
2T	Двухчастотный / Two-frequency	$\Lambda_1 = 0, \Lambda_2 < 0, \Lambda_3 < 0$
3T	Трехчастотный / Three-frequency	$\Lambda_1 = 0, \Lambda_2 = 0, \Lambda_3 < 0$
4T	Четырехчастотный / Four-frequency	$\Lambda_1 = 0, \Lambda_2 = 0, \Lambda_3 = 0$
C	Хаос/Chaos	$\Lambda_1 > 0, \Lambda_2 < 0, \Lambda_3 < 0$

что в данном случае является достаточно подходящим выбором, когда визуализируются даже мелкие элементы структуры. Сильно уменьшать параметр v нецелесообразно, поскольку сами показатели вычисляются приближенно.

В данном случае в силу малости w_3 в соответствии с (6) собственные частоты третьего и четвертого осцилляторов ω_3 и ω_4 очень близки. Поэтому эти осцилляторы взаимно захвачены. В результате устройство плоскости (w_1, w_2) близко к случаю трех осцилляторов [19]. На рис. 1 в центре можно видеть область устойчивой неподвижной точки в форме параллелограмма, отвечающую полной синхронизации всех четырех осцилляторов. Эта область лежит на пересечении двух широких полос двухчастотной квазипериодичности 2T, центры которых отвечают линиям $w_1 = 0$ или $w_2 = 0$. В соответствии с (6), это отвечает резонансным условиям $\omega_1 = \omega_2$ или $\omega_2 = \omega_3$. Для удобства эти резонансы показаны стрелочками (см. рис. 1). В соответствии с ними, с учетом близости частот ω_3 и ω_4 , внутри вертикальной полосы взаимно захвачены попарно первый–второй и третий–четвертый осцилляторы. Соответственно, внутри горизонтальной полосы захвачены второй–третий–четвертый осцилляторы. Вне этих полос располагается область трехчастотной квазипериодичности 3T. В нее погружена система пересекающихся более тонких полос двухчастотных режимов. Она формирует структуру типа сети, известную как резонансная паутина Арнольда [14]. Вершины параллелограмма образуют точки коразмерности два, вблизи которых наблюдается веерообразная структура тонких языков двухчастотных режимов. В [25, 26] для потоков подобные точки получили название «saddle node fan» – седло-узловой веер.

Увеличим теперь третье число вращения до значения $w_3 = 0.1$. Пример такой ляпуновской карты для $\mu = 0.2$ представлен в центре рис. 2. В этом случае картина близка к обсуждавшемуся

выше случаю, показанному на рис. 1, но с заменой периодических режимов на двухчастотные, а трехчастотных – на четырехчастотные. В центре карты на рис. 2, а опять находится область в форме параллелограмма, но теперь ей отвечает двухчастотный режим. Соответствующий фазовый портрет в пространстве (θ, ϕ, ψ) для этой области дан на рис. 2, б. Он представляет собой отрезок инвариантной линии, причем фазы θ и ϕ осциллируют около равновесных значений, а фаза ψ «бежит» в интервале $0 < \psi < 2\pi$. В соответствии с определением относительных фаз (4) это означает, что первый–второй–третий осцилляторы взаимно захвачены, а четвертый по отношению к ним находится в режиме биений. Периодические режимы в данном случае отсутствуют – малая связь не может синхронизовать четвертый осциллятор с остальными. Отметим, что на карте рис. 2, а возникают области хаоса, которые лежат в окрестности точек коразмерности два – вершин параллелограмма, и которых не было на рис. 1.

При переходе от рис. 1 к рис. 2, а на смену двухчастотным режимам, лежащим в окрестности значений $w_1 = 0$ и $w_2 = 0$, приходят полосы трехчастотных режимов. В свою очередь, в них встроены узкие «поперечные» резонансные полосы двухчастотной квазипериодичности. Рис. 2, в, г, д, иллюстрируют вид фазовых портретов в таких резонансных областях, а также их эволюцию при переходе от одного резонанса к другому. Они представляют собой инвариантные кривые разного вида. Эти кривые могут отвечать разному числу точек пересечения граней куба со стороной 2π . Например, случай (в), в отличие от (б), отвечает двум пересечениям верхней грани.

На рис. 2, а отмечены также области четырехчастотной квазипериодичности 4T, со встроенной сетью узких пересекающихся полос резонансных трехчастотных режимов. В увеличенном виде подобная область представлена

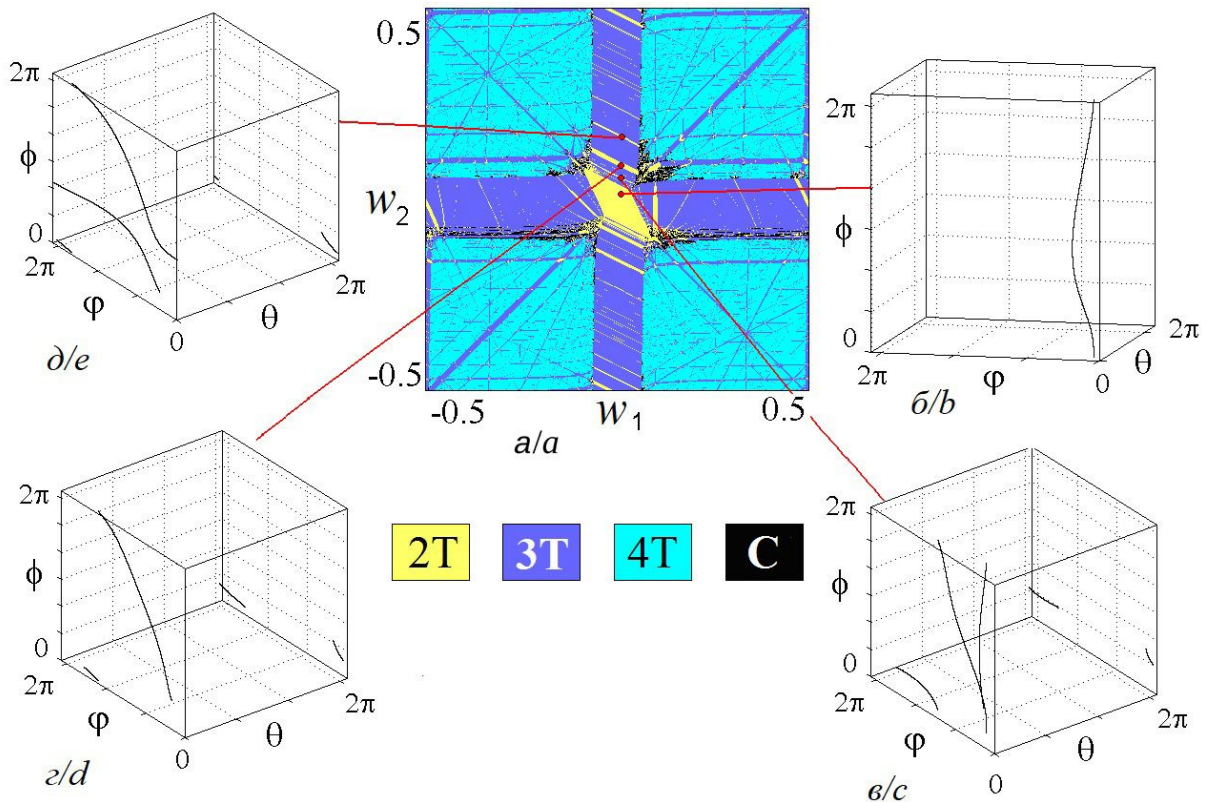


Рис. 2. Карта ляпуновских показателей (а) и фазовые портреты в областях двухчастотной квазипериодичности цепочки осцилляторов для значений $w_1 = 0.01$, $w_3 = 0.1$, $\mu = 0.2$: $w_2 = 0.013$ (б), $w_2 = 0.054$ (в), $w_2 = 0.087$ (г), $w_2 = 0.163$ (д) (цвет онлайн)

Fig. 2. Lyapunov exponent chart (a) and phase portraits in the regions of two-frequency quasi-periodicity of the chain of oscillators; $w_3 = 0.1$, $\mu = 0.2$: $w_2 = 0.013$ (b), $w_2 = 0.054$ (c), $w_2 = 0.087$ (d), $w_2 = 0.163$ (e) (color online)

на рис. 3, а. Таким образом, возникает резонансная паутина Арнольда, но уже на базе четырехчастотных режимов.

Примеры портретов трехчастотных режимов для той же величины связи $\mu = 0.2$ даны по периферии рис. 3. Теперь это некоторые инвариантные поверхности. На рис. 3, е представлен один из «базовых» трехчастотных режимов внутри полосы $w_1 \approx 0$. В этом случае первый и второй осцилляторы взаимно захвачены, так что их относительная фаза θ слабо колеблется около некоторого равновесного значения. Две другие фазы ϕ и ψ пробегают весь интервал $[0; 2\pi]$.

Остальные портреты (б–з) на рис. 3 относятся к трехчастотным нитям резонансной паутины. Соответствующие инвариантные поверхности могут быть разной формы и состоять из нескольких компонент. Рис. 3 иллюстрирует их многообразие. Отметим, что эти поверхности пересекают грани куба по некоторым кривым, дающим их сечение Пуанкаре. Например, для рис. 3, б такое сечение аттрактора плоскостью

$\phi = 2\pi$ дает одну, а для рис. 3, д – две инвариантные кривые.

Кроме основных, в системе возможны вторичные резонансы. На карте рис. 3, а одним из самых выраженных таких трехчастотных режимов является диагональ $w_2 = w_1$. Подставляя это соотношение в выражение для чисел вращения (6), получаем соответствующее резонансное условие $\omega_1 + \omega_3 = 2\omega_2$, и в этом случае собственная частота второго осциллятора совпадает со средней частотой соседних первого и третьего. Из соответствующего фазового портрета на рис. 3, б видно, что аттрактором в этом случае является однокомпонентная (с учетом свойства периодичности) поверхность, но при этом все три фазы (θ , ϕ , ψ) «пробегают» весь интервал $[0; 2\pi]$, в отличие от основного резонанса $\omega_1 = \omega_2$ на рис. 3, е, когда одна из относительных фаз θ осциллирует.

Когда $\omega_2 + \omega_4 = 2\omega_3$, наблюдается достаточно сильный аналогичный резонанс второго, третьего и четвертого осцилляторов. С учетом (6) получаем соответствующее резонансное условие



$w_2 = w_3$. Данная линия также хорошо просматривается на рис. 3, а, как одна из самых широких горизонтальных полос. Соответствующий портрет приведен на рис. 3, г. Для него все три относительные фазы пробегает весь интервал $[0; 2\pi]$.

Увеличим теперь связь до значения $\mu = 0.25$ и перейдем к рис. 4, а. Отмечаем появление, хотя и узкой, области полной синхронизации Р – большая связь позволяет захватить все осцилляторы. «Нити» резонансной паутины становятся шире, и внутри них теперь могут наблюдаться

встроенные островки хаоса. Увеличиваются и полосы двухчастотных режимов. При еще большей связи $\mu = 0.45$ на рис. 4, б возникает картина, отчасти похожая на рис. 1. Можно видеть большую область полной синхронизации в форме параллелограмма, лежащую на пересечении двух полос двухчастотных режимов, и систему паутины режимов этого типа. Но теперь она встроена в хаотическую область. Таким образом, паутина может возникать также и на базе хаоса, когда более высокоразмерные квазипериодические режимы разрушены.

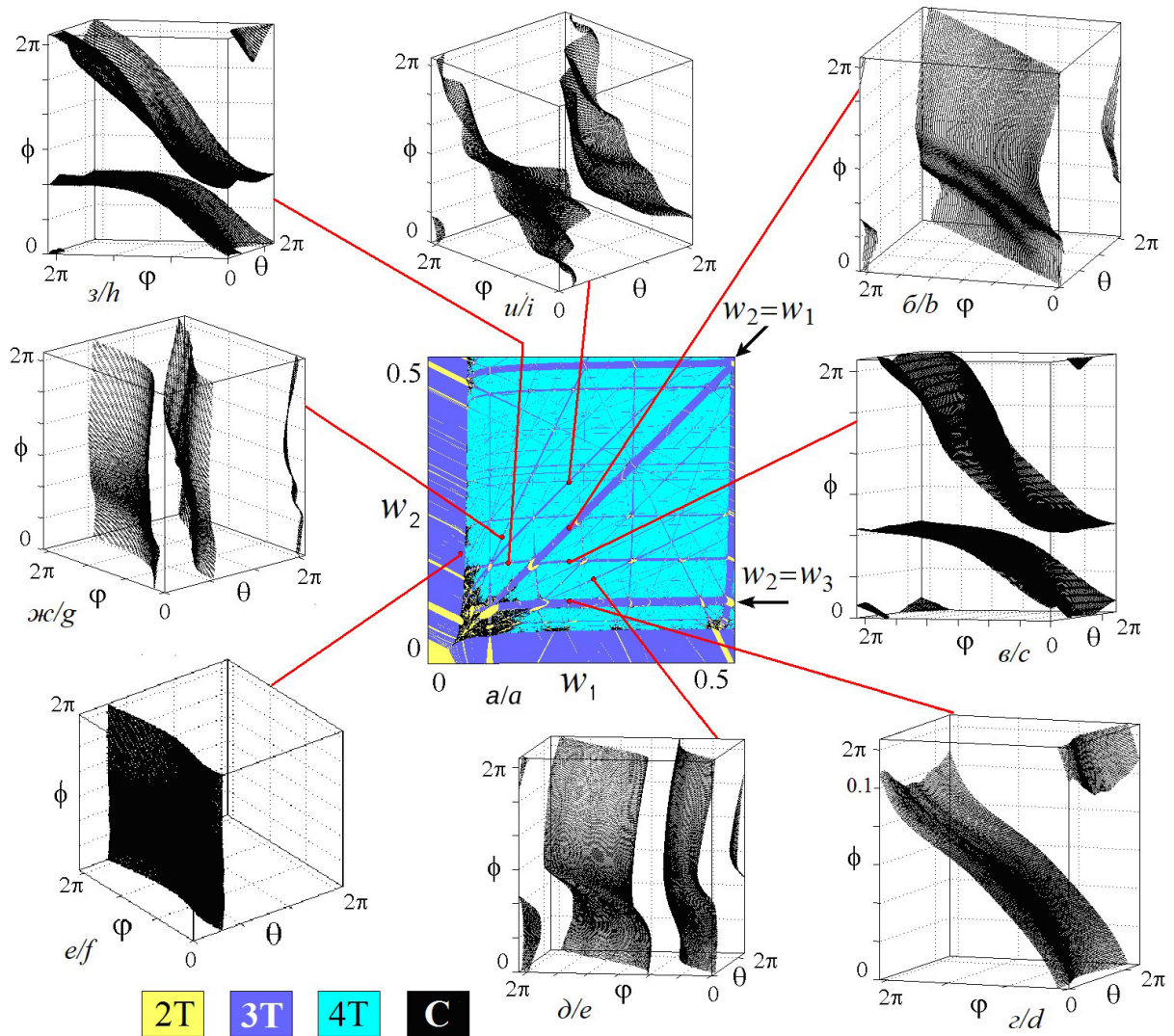


Рис. 3. Фрагмент ляпуновской карты (а) и фазовые портреты трехчастотных режимов для $w_3 = 0.1$, $\mu = 0.2$ (рис. б–з): $w_1 = 0.23$, $w_2 = 0.22$ (б); $w_1 = 0.23$; $w_2 = 0.165$ (в); $w_1 = 0.23$, $w_2 = 0.1$ (г); $w_1 = 0.27$, $w_2 = 0.136$ (д); $w_1 = 0.058$, $w_2 = 0.18$ (е); $w_1 = 0.12$, $w_2 = 0.205$ (ж), $w_1 = 0.13$, $w_2 = 0.163$ (з); $w_1 = 0.23$, $w_2 = 0.295$ (и). Стрелками на карте отмечены области, соответствующие выполнению условий двух вторичных резонансов (цвет онлайн)

Fig. 3. Fragment of the Lyapunov exponent chart (a) and phase portraits of three-frequency regimes for $w_3 = 0.1$, $\mu = 0.2$ (Fig. b–i) and $w_1 = 0.23$, $w_2 = 0.22$ (b); $w_1 = 0.23$; $w_2 = 0.165$ (c); $w_1 = 0.23$, $w_2 = 0.1$ (d); $w_1 = 0.27$, $w_2 = 0.136$ (e); $w_1 = 0.058$, $w_2 = 0.18$ (f); $w_1 = 0.12$, $w_2 = 0.205$ (g), $w_1 = 0.13$, $w_2 = 0.163$ (h); $w_1 = 0.23$, $w_2 = 0.295$ (i). The arrows on the chart indicate the regions corresponding to the conditions of two secondary resonances (color online)

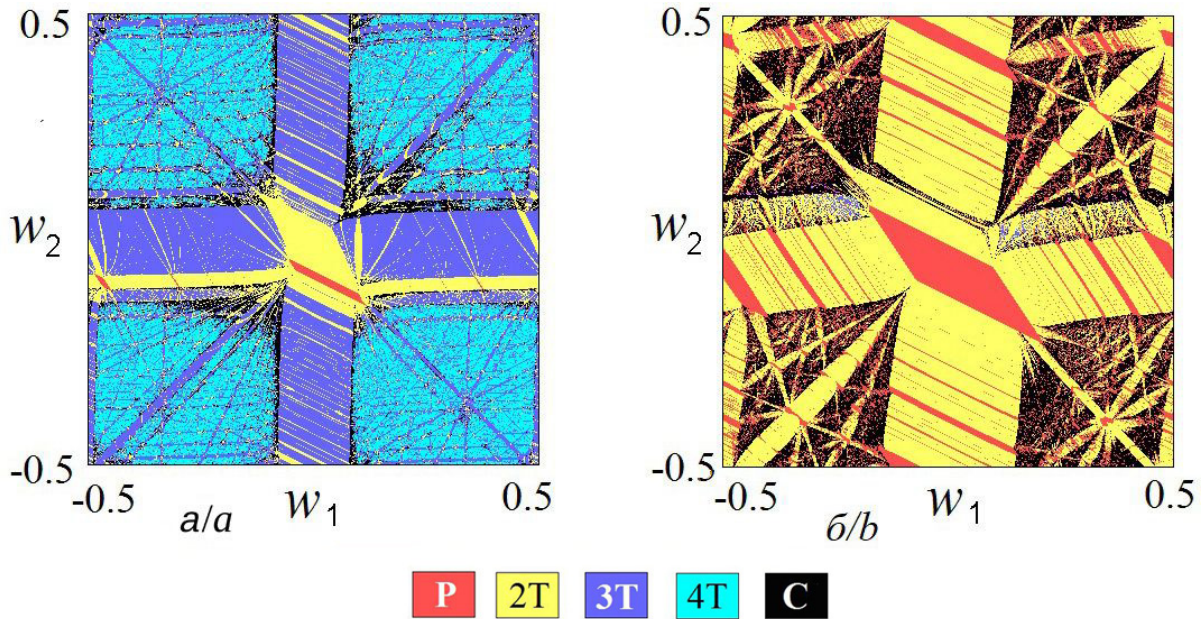


Рис. 4. Ляпуновские карты цепочки осцилляторов для $w_3 = 0.1$ и $\mu = 0.25$ (а), $\mu = 0.45$ (б) (цвет онлайн)
Fig. 4. Lyapunov exponent charts for the chain of oscillators for $w_3 = 0.1$; $\mu = 0.25$ (a), $\mu = 0.45$ (b) (color online)

2. Кольцо из четырех дискретных осцилляторов

Выберем теперь топологию связи в виде кольца. В этом случае каждый осциллятор связан с двумя соседями, так что для фаз можно записать:

$$\begin{aligned}\psi_1 &\rightarrow \omega_1 + \psi_1 + \mu \sin(\psi_2 - \psi_1) + \mu \sin(\psi_4 - \psi_1), \\ \psi_2 &\rightarrow \omega_2 + \psi_2 + \mu \sin(\psi_1 - \psi_2) + \mu \sin(\psi_3 - \psi_2), \\ \psi_3 &\rightarrow \omega_3 + \psi_3 + \mu \sin(\psi_2 - \psi_3) + \mu \sin(\psi_4 - \psi_3), \\ \psi_4 &\rightarrow \omega_4 + \psi_4 + \mu \sin(\psi_3 - \psi_4) + \mu \sin(\psi_1 - \psi_4).\end{aligned}\quad (7)$$

Вводя относительные фазы в соответствии с (4), получаем:

$$\begin{aligned}\theta &\rightarrow 2\pi w_1 + \theta - 2\mu \sin \theta - \mu \sin(\theta + \phi + \phi) + \mu \sin \phi, \\ \phi &\rightarrow 2\pi w_2 + \phi - 2\mu \sin \phi + \mu \sin \theta + \mu \sin \phi, \\ \phi &\rightarrow 2\pi w_3 + \phi - 2\mu \sin \phi + \mu \sin \phi - \mu \sin(\theta + \phi + \phi).\end{aligned}\quad (8)$$

Как и для цепочки, начнем обсуждение со случая малых частотных расстройок третьего и четвертого осцилляторов w_3 . На рис. 5 показана ляпуновская карта при $w_3 = 0.01$ для величины связи $\mu = 0.15$. В силу малости w_3 третий и четвертый осцилляторы взаимно захвачены, и картина оказывается аналогичной случаю трех осцилляторов. Область полной синхронизации теперь имеет форму овала и лежит на пересечении уже трех резонансных полос двухчастотных режимов. Условия этих резонансов в кольце

соответствуют его топологии и указаны на рисунке. Данная структура погружена в область трехчастотной квазипериодичности. Для потоковой системы аналогичное описание для кольца из трех фазовых осцилляторов можно найти в [26].

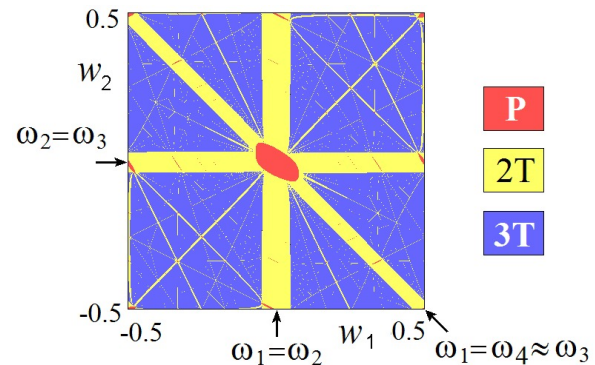


Рис. 5. Ляпуновская карта для кольца осцилляторов (8), $w_3 = 0.01$, $\mu = 0.15$ (цвет онлайн)

Fig. 5. Lyapunov exponent chart for the ring of oscillators (8), $w_3 = 0.01$, $\mu = 0.15$ (color online)

Увеличим теперь расстройку четвертого осциллятора до значения $w_3 = 0.1$ при той же связи $\mu = 0.15$. На рис. 6, а показана соответствующая ляпуновская карта. Можно видеть, что трехчастотные режимы сменились на четырехчастотные, а полосы двухчастотных – на трехчастотные. При этом полная синхронизация в окрестности точки $w_1 = w_2 = 0$ не наблюдается. Вместо нее

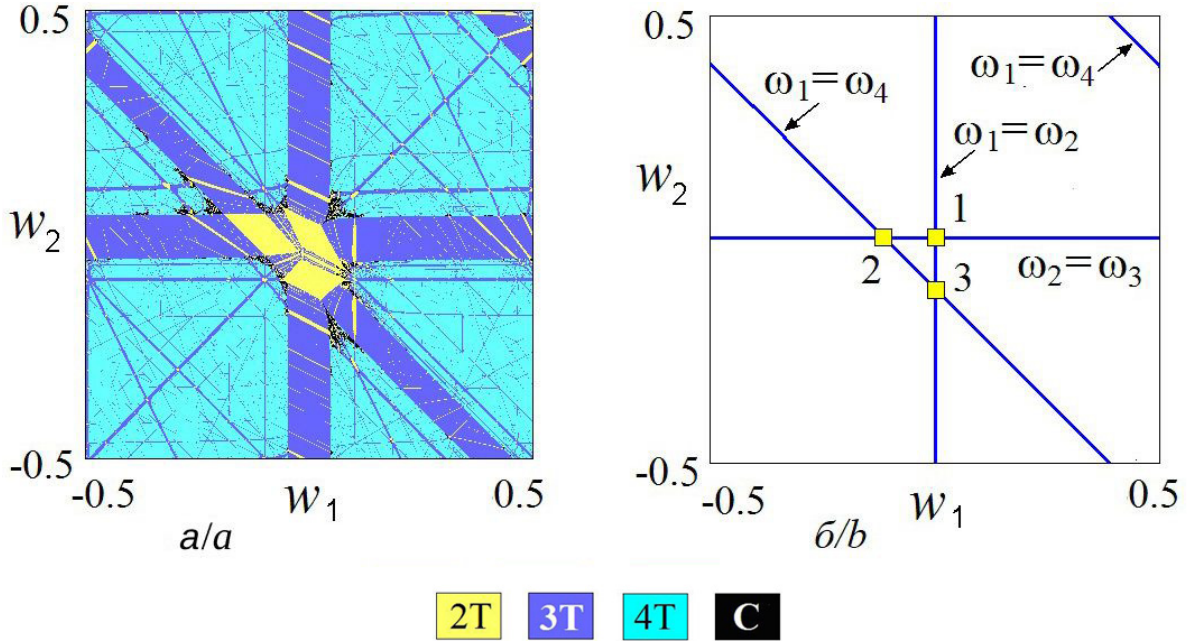


Рис. 6. Ляпуновская карта кольца из осцилляторов для $w_3 = 0.1$, $\mu = 0.15$ (а), линии и точки резонансных условий (9) и (11) (б) (цвет онлайн)

Fig. 6. Lyapunov exponent chart for the ring of oscillators, $w_3 = 0.1$, $\mu = 0.15$ (a); lines and points of resonance conditions (9) and (11) (b) (color online)

возникают двухчастотные режимы, представленные тремя близко расположенными островами. Чтобы пояснить характер динамики в этом случае, обсудим подробнее основные резонансы в кольцевой системе.

В соответствии с конфигурацией связи в виде кольца их три, когда совпадают собственные частоты первого – второго, второго – третьего и первого – четвертого осцилляторов, так что при точном резонансе $\omega_1 = \omega_2$, $\omega_2 = \omega_3$ и $\omega_1 = \omega_4$. Подобный резонанс третьего и четвертого осцилляторов невозможен, поскольку мы рассматриваем случай конечной их расстройки w_3 . В соответствии с (6) получаем три резонансных условия:

$$\begin{aligned} w_1 &= 0, \\ w_2 &= 0, \\ w_2 &= -w_1 - w_3. \end{aligned} \quad (9)$$

Первые два из них совпадают со случаем цепочки и отвечают горизонтальной и вертикальной полосам трехчастотных режимов на рис. 6, а. Третье резонансное условие является новым, в соответствии с ним на рис. 6, а наблюдается полоса трехчастотных режимов в окрестности линии $w_2 = -w_1 - w_3$. Для удобства восприятия на рис. 6, б показаны линии (9) и приведены соответствующие резонансные условия. Отметим,

что в силу периодичности системы по фазам и числам вращения линия резонанса $\omega_1 = \omega_4$ на рис. 6, б состоит из двух, продолжающих друг друга ветвей. На рисунке они отмечены стрелочками.

Фазовые портреты аттракторов для основных трехчастотных полос показаны на рис. 7. Внутри вертикальной полосы относительная фаза первого и второго осцилляторов θ колеблется около некоторого равновесного значения, что отвечает режиму, когда частично захвачены первый и второй осцилляторы. На втором портрете для горизонтальной полосы осциллирует относительная фаза ϕ , что отвечает трехчастотному режиму с захватом второго–третьего осцилляторов. Портрет, отвечающий резонансу $\omega_1 = \omega_4$, показан на рис. 7, в. Чтобы проиллюстрировать данный резонанс, портрет построен в координатах $(\theta + \phi + \phi, \phi, \phi)$, поскольку в соответствии с (4)

$$\psi_1 - \psi_4 = \theta + \phi + \phi. \quad (10)$$

Можно видеть, что эта переменная осциллирует вблизи равновесного значения, что говорит о захвате первого и четвертого осцилляторов.

Проведем сопоставление с предыдущими рисунками. Линии на рис. 6, б пересекаются

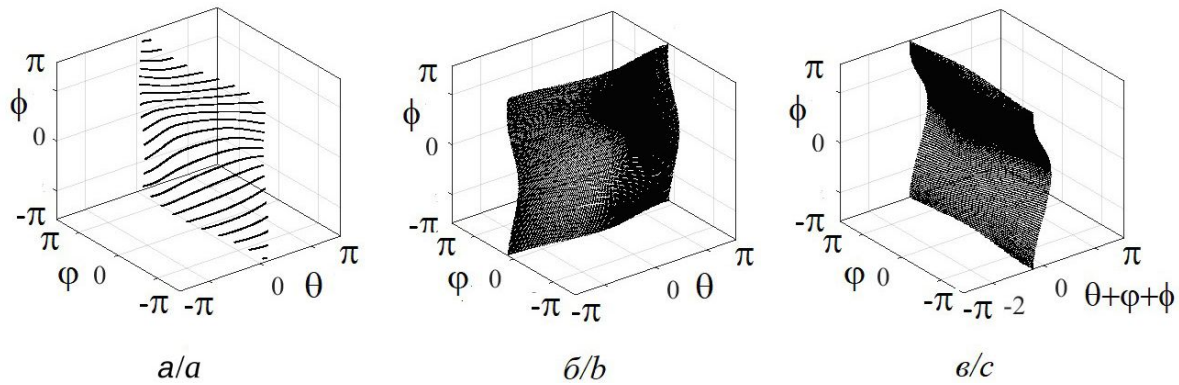


Рис. 7. Фазовые портреты «базовых» трехчастотных режимов для кольца ($w_3 = 0.1$, $\mu = 0.15$): $w_1 = 0.005$, $w_2 = 0.3$ (а), $w_1 = 0.15$, $w_2 = -0.015$ (б), $w_1 = -0.3$, $w_2 = 0.2$ (в)
 Fig. 7. Phase portraits of the «base» three-frequency regimes for the ring ($w_3 = 0.1$, $\mu = 0.15$): $w_1 = 0.005$, $w_2 = 0.3$ (a), $w_1 = 0.15$, $w_2 = -0.015$ (b), $w_1 = -0.3$, $w_2 = 0.2$ (c)

в трех точках, в которых выполняются одновременно по два резонансных условия:

$$\begin{aligned} \text{точка 1: } \omega_1 &= \omega_2 = \omega_3, \\ \text{точка 2: } \omega_1 &= \omega_4, \omega_2 = \omega_3, \\ \text{точка 3: } \omega_1 &= \omega_2 = \omega_4. \end{aligned} \quad (11)$$

На ляпуновской карте рис. 6, а в окрестности каждой из таких точек возникают острова двухчастотных режимов. На схематическом рис. 6, б резонансные точки (11) выделены квадратиками, как и двухчастотные режимы на картах. Фазовые портреты в каждом из этих островов приведены на рис. 8. Портрет в окрестности точки 1 иллюстрирует колебания относительных фаз θ и ϕ , что в соответствии с (4) отвечает захвату первого, второго и третьего осцилляторов. Для идентификации режима в окрестности точки 2 использована переменная, отвечающая

разностям фаз $\psi_1 - \psi_4 = \theta + \phi + \phi$. По ее поведению и поведению фазы ϕ заключаем, что попарно захвачены первый-четвертый и второй-третий осцилляторы. Для точки 3 используем переменные θ , $\psi_2 - \psi_4 = \phi + \phi$ и ϕ . Тогда можно видеть двухчастотный режим захвата первого-второго-четвертого осцилляторов.

Для рис. 6, а указанные острова двухчастотных режимов расположены близко друг к другу в силу малости параметра $w_3 = 0.1$. Увеличим теперь его значение до $w_3 = 0.3$. Такая карта показана на рис. 9, а. В этом случае в соответствии с (9) линия резонанса $\omega_1 = \omega_4$ (точнее, ее два «куска») существенно опускается вниз, а линии двух других резонансов не меняются, как показано на схематическом рис. 9, б. В соответствии с этим можно видеть заметное смещение полосы третьего резонанса вниз. В результате три основных острова двухчастотных режимов ока-

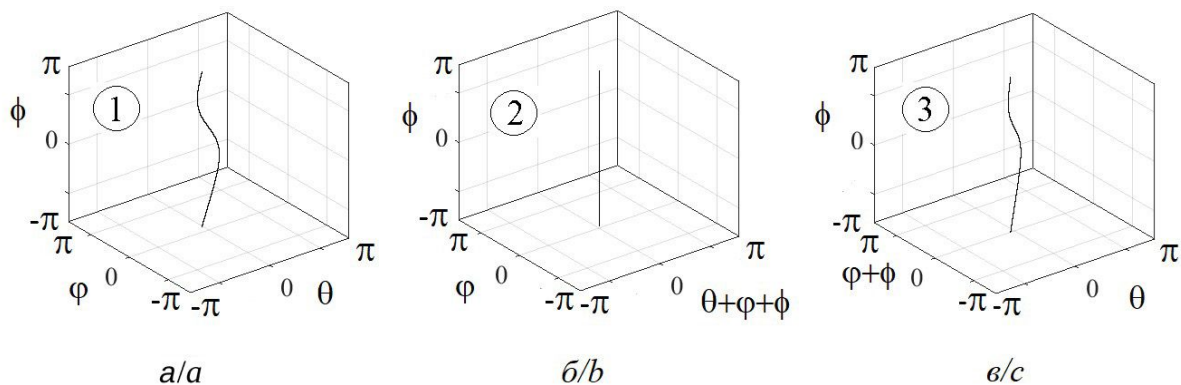


Рис. 8. Фазовые портреты основных двухчастотных режимов для кольца ($w_3 = 0.1$, $\mu = 0.15$): $w_1 = 0.005$, $w_2 = 0.0$ (а), $w_1 = -0.1$, $w_2 = 0.005$ (б), $w_1 = 0.005$, $w_2 = -0.1$ (в)
 Fig. 8. Phase portraits of the base two-frequency regimes for the ring ($w_3 = 0.1$, $\mu = 0.15$): $w_1 = 0.005$, $w_2 = 0.0$ (a), $w_1 = -0.1$, $w_2 = 0.005$ (b), $w_1 = 0.005$, $w_2 = -0.1$ (c)

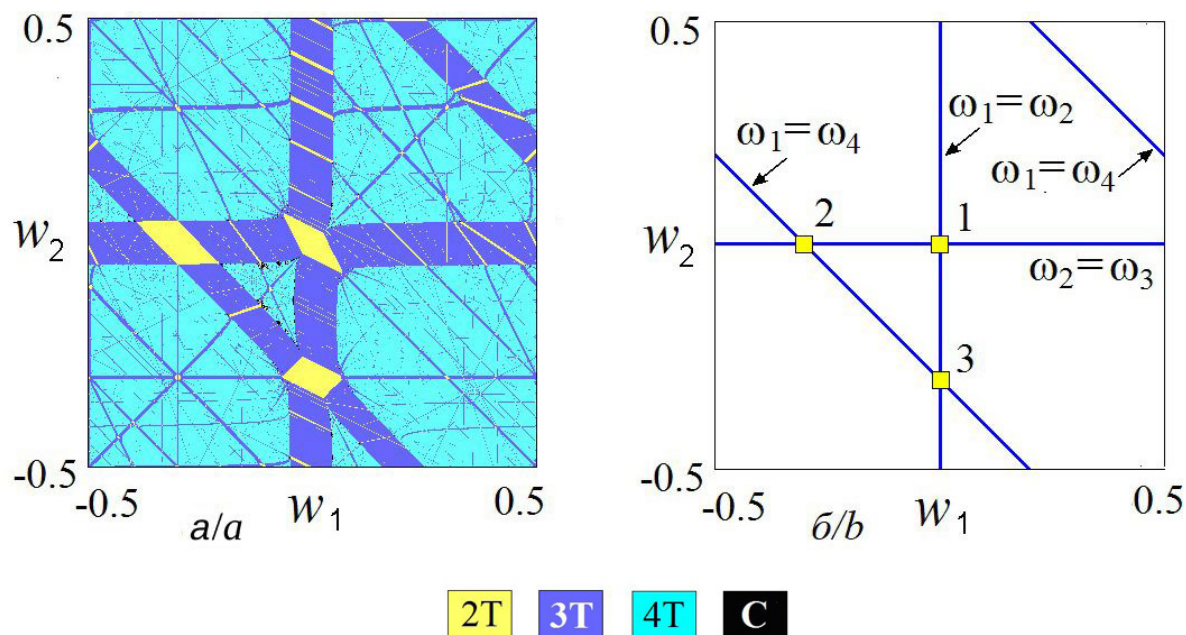


Рис. 9. Ляпуновская карта кольца из осцилляторов для $w_3 = 0.3$, $\mu = 0.15$ (а) линии и точки резонансных условий (9) и (11) (б) (цвет онлайн)

Fig.9. Lyapunov exponent chart for the ring of oscillators, $w_3 = 0.3$, $\mu = 0.15$ (a), lines and points of resonance conditions (9), (11) (b) (color online)

зываются сильно разнесенными. При этом они, как и в случае цепочки, имеют форму параллелограммов, что обусловлено заметной частотной отстройкой четвертого осциллятора.

Обсудим теперь влияние величины связи μ . Сначала вернемся к случаю небольшой расстрой-

ки $w_3 = 0.1$. Ляпуновская карта для $\mu = 0.25$ показана на рис. 10, а. По сравнению с рис. 6, а увеличение связи привело к объединению двух-частотных островов, хотя их структура отчасти просматривается. На их фоне возникла также область полной синхронизации – увеличение

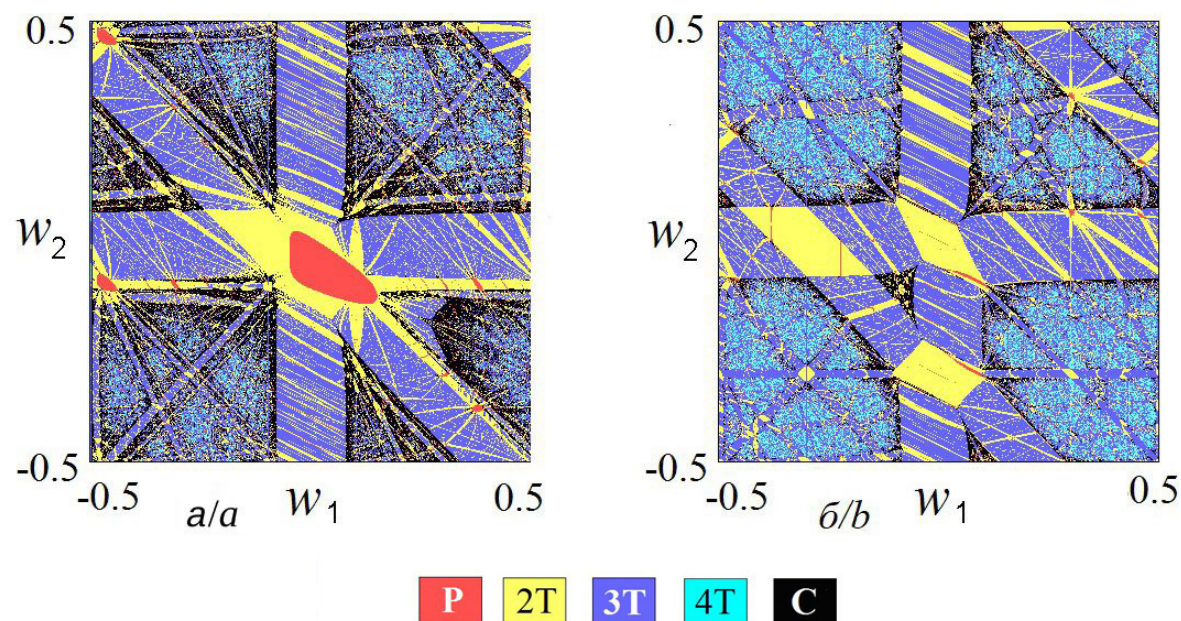


Рис. 10. Ляпуновские карты кольца из осцилляторов для $\mu = 0.25$: $w_3 = 0.1$ (а), $w_3 = 0.3$ (б) (цвет онлайн)

Fig.10. Lyapunov exponent charts for the ring of oscillators for $\mu = 0.25$: $w_3 = 0.1$ (a), $w_3 = 0.3$ (b) (color online)



связи сделало возможным захват всех четырех осцилляторов. Отмечаем также расширение полос трехчастотных режимов и встроенных в них областей двухчастотных.

Сравнивая со случаем цепочки, заключаем, что для кольца связь оказывается более «сильной», чем для цепочки. Это проявляется в появлении большой области полной синхронизации всех четырех осцилляторов, а также выраженном разрушении резонансной паутины на бее четырехчастотного режима с образованием хаоса. Причина состоит в том, что для цепочки два осциллятора имеют двух соседей, а два других – только одного. Для кольца все осцилляторы имеют по два соседа.

На рис. 10, б для той же связи показан случай большой расстройки $w_3 = 0.3$. Увеличение расстройки снова приводит к появлению трех характерных двухчастотных островов. Из-за увеличения связи их размер и размер резонансных полос больше, чем на рис. 9, а. Кроме того, увеличение расстройки отчасти подавляет хаос в области резонансной паутины.

3. Звезда из четырех дискретных осцилляторов

Обратимся теперь к связи типа звезда. В этом случае центральный осциллятор связан с тремя периферийными, а они только с ним. Будем считать, что в центре находится четвертый осциллятор. Тогда можно записать следующее отображение для фаз:

$$\begin{aligned}\psi_1 &\rightarrow \omega_1 + \psi_1^+ \mu \sin(\psi_4 - \psi_1), \\ \psi_2 &\rightarrow \omega_2 + \psi_2 + \mu \sin(\psi_4 - \psi_2), \\ \psi_3 &\rightarrow \omega_3 + \psi_3 + \mu \sin(\psi_4 - \psi_3), \\ \psi_4 &\rightarrow \omega_4 + \psi_4 + \mu \sin(\psi_1 - \psi_4) + \\ &\quad + \mu \sin(\psi_2 - \psi_4) + \mu \sin(\psi_3 - \psi_4).\end{aligned}\quad (12)$$

Вводя относительные фазы в соответствии с (4), получаем:

$$\begin{aligned}\theta &\rightarrow 2\pi w_1 + \theta - \mu \sin(\theta + \phi + \phi) + \mu \sin(\phi + \phi), \\ \phi &\rightarrow 2\pi w_2 + \phi - \mu \sin(\phi + \phi) + \mu \sin \phi, \\ \phi &\rightarrow 2\pi w_3 + \phi - 2\mu \sin \phi - \mu \sin(\theta + \phi + \phi) - \\ &\quad - \mu \sin(\phi + \phi).\end{aligned}\quad (13)$$

В случае очень малой расстройки w_3 эта система редуцируется к случаю цепочки из трех осцилляторов. Это очевидно из геометрии связи, когда третий и четвертый осцилляторы захвачены. Поэтому сразу обсудим случай конечных w_3 .

Резонансные условия для звезды имеют вид (исключается, как и выше, случай $\omega_3 = \omega_4$):

$$\omega_1 = \omega_4, \quad \omega_2 = \omega_4. \quad (14)$$

Используя соотношения (6), получаем резонансные условия для чисел вращения:

$$w_2 = -w_1 - w_3, \quad w_2 = -w_3. \quad (15)$$

Эти линии на плоскости (w_1, w_2) пересекаются в точке

$$w_1 = 0, \quad w_2 = -w_3. \quad (16)$$

Соответствующая ляпуновская карта для $w_3 = 0.1$ и $\mu = 0.15$ показана на рис. 11, а. Сравнивая ее со случаем цепочки на рис. 2, а, заключаем, что эти два случая качественно близки. Основное отличие состоит в конфигурации основных резонансов – для звезды они даются линиями (15) и точкой (16). В то же время есть и отличия в структуре резонансной паутины. Так по сравнению со случаем цепочки исчезает обсуждавшийся в разделе 1 резонанс $\omega_1 + \omega_3 = 2\omega_2$, для которого $w_2 = w_1$. Причина состоит в том, что для звезды первые три осциллятора не являются соседями. Также можно отметить несколько более развитые области хаоса вблизи вершин параллелограмма, отвечающего основному двухчастотному режиму.

На рис. 11, б показана карта для звезды для несколько большего значения связи $\mu = 0.25$. Сравнение со случаем цепочки говорит о более сильном влиянии связи для звезды – резонансная паутина сильно разрушена и хаос более выражен. За счет более сильной связи на рис. 11, б также появляется область полной синхронизации – в форме треугольника. Отмечаем также появление двух не очень широких двухчастотных полос в окрестности линий $w_2 = 0$ $w_2 = -w_1$. Они отвечают резонансам $\omega_2 = \omega_3 = \omega_4$ и $\omega_1 = \omega_2 = \omega_4$. Они возникают на границах трехчастотных полос за счет их расширения и захвата еще одного осциллятора. Таким образом, внутри двухчастотных полос будут захвачены по два периферийных (второй – третий или первый – второй) и центральный осциллятор.

Заключение

Дискретные отображения оказываются удобным объектом для исследования ансамблей фазовых осцилляторов. Метод карт ляпуновских показателей, дополненный построением фазовых портретов, позволяет выявить периодические, двух-, трех- и четырехчастотные квазипериодические режимы, а также области хаоса для

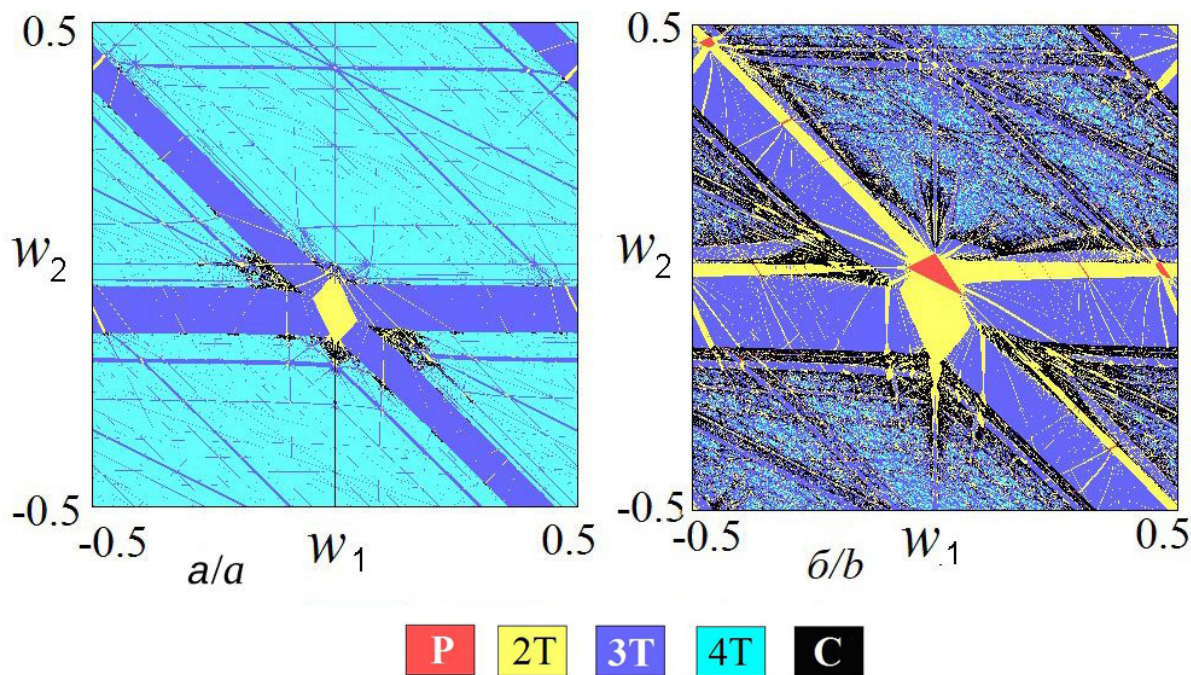


Рис. 11. Ляпуновские карты звезды из осцилляторов для $w_3 = 0.1$: $\mu = 0.15$ (а), $\mu = 0.25$ (б) (цвет онлайн)
Fig.11. Lyapunov exponent charts for the star of oscillators, $w_3 = 0.1$: $\mu = 0.15$ (a), $\mu = 0.25$ (b) (color online)

четырёх фазовых осцилляторов. Для таких ансамблей устройство пространства параметров относительных частотных расстройок для случаев связи типа цепочки, кольца и звезды имеют свои особенности. Они обусловлены различием условий основных резонансов в системах с разной топологией связи. При этом можно выделить резонансы как для пар, так и для троек синхронизированных осцилляторов, чему отвечают разные типы трехчастотных и двухчастотных колебаний. Наблюдается резонансная паутина Арнольда на базе четырехчастотных колебаний. Для нее характерны резонансы более высокого порядка, например, когда собственная частота одного из осцилляторов равна средней для двух ближайших соседей. При сильной связи возможно появление резонансной паутины на базе хаоса. Воздействие связи по сравнению со случаями цепочки для кольца и звезды оказывается более выраженным, что обусловлено увеличением количества связей в двух последних случаях.

Список литературы / References

1. Pikovsky A., Rosenblum M., Kurths J. *Synchronization: A Universal Concept in Nonlinear Science*. Cambridge University Press, 2001. 411 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511755743>
2. Balanov A., Janson N., Postnov D., Sosnovtseva O. *Synchronization: From Simple to Complex*. Springer, 2009. 425 p.
3. Strogatz S. H. From Kuramoto to Crawford: Exploring the onset of synchronization in populations of coupled oscillators. *Physica D*, 2000, vol. 143, iss. 1–4, pp. 1–20. [https://doi.org/10.1016/S0167-2789\(00\)00094-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2789(00)00094-4)
4. Acebrón J. A., Bonilla L. L., Pérez Vicente C. J., Ritort F., Spigler R. The Kuramoto model: A simple paradigm for synchronization phenomena. *Rev. of Mod. Phys.*, 2005, vol. 77, iss. 1, pp. 137–185. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.77.137>
5. Kuznetsov A. P., Sedova Y. V., Stankevich N. V. Discrete Rössler Oscillators: Maps and Their Ensembles. *Int. J. of Bifur. and Chaos*, 2023, vol. 33, no. 15, art. 2330037. <https://doi.org/10.1142/S0218127423300379>
6. Biju A. E., Srikanth S., Manoj K., Pawar S. A., Sujith R. I. Dynamics of minimal networks of limit cycle oscillators. *Nonlinear Dynamics*, 2024, vol. 112, pp. 11329–11348. <https://doi.org/10.1007/s11071-024-09641-5>
7. Arefev A. M., Grines E. A., Osipov G. V. Heteroclinic cycles and chaos in a system of four identical phase oscillators with global biharmonic coupling. *Chaos*, 2023, vol. 33, iss. 8, art. 083112. <https://doi.org/10.1063/5.0156446>
8. Ashwin P., Burylko O. Weak chimeras in minimal networks of coupled phase oscillators. *Chaos*, 2015, vol. 25, iss. 1, art. 013106. <https://doi.org/10.1063/1.4905197>
9. Guan Y., Moon K., Kim K. T., Li L. K. Chimera states in a can-annular combustion system. *INTER-NOISE and NOISE-CON Congress and Conference Proceedings*,



- 2023, vol. 265, iss. 4, pp. 3350–3357. https://doi.org/10.3397/IN_2022_{_}0473
10. Maistrenko V., Vasylenko A., Maistrenko Y., Mosekilde E. Phase chaos in the discrete Kuramoto model. *Int. J. of Bifur. and Chaos*, 2010, vol. 20, no. 6, pp. 1811–1823. <https://doi.org/10.1142/S0218127410026861>
11. Maistrenko V., Vasylenko A., Maistrenko Y., Mosekilde E. Phase chaos and multistability in the discrete Kuramoto model. *Nonlinear Oscillations*, 2008, vol. 11, pp. 229–241. <https://doi.org/10.1007/s11072-008-0026-4>
12. Kuznetsov A. P., Sedova Y. V. Low-dimensional discrete Kuramoto model: Hierarchy of multifrequency quasiperiodicity regimes. *Int. J. of Bifur. and Chaos*, 2014, vol. 24, no. 7, art. 1430022. <https://doi.org/10.1142/S0218127414300225>
13. Shim W. On the generic complete synchronization of the discrete Kuramoto model. *Kinetic & Related Models*, 2020, vol. 13, iss. 5, pp. 979–1005. <https://doi.org/10.3934/krm.2020034>
14. Broer H., Simó C., Vitolo R. The Hopf-saddle-node bifurcation for fixed points of 3D-diffeomorphisms: the Arnol'd resonance web. *Bull. Belg. Math. Soc. Simon Stevin*, 2008, vol. 15, iss. 5, pp. 769–787. <https://doi.org/10.36045/bbms/1228486406>
15. Barlev G., Girvan M., Ott E. Map model for synchronization of systems of many coupled oscillators. *Chaos*, 2010, vol. 20, iss. 2, art. 023109. <https://doi.org/10.1063/1.3357983>
16. Ha S. Y., Kim D., Kim J., Zhang X. Uniform-in-time transition from discrete to continuous dynamics in the Kuramoto synchronization. *J. of Mathematical Phys.*, 2019, vol. 60, iss. 5, art. 051508. <https://doi.org/10.1063/1.5051788>
17. Kim S., MacKay R. S., Guckenheimer J. Resonance regions for families of torus maps. *Nonlinearity*, 1989, vol. 2, no. 3, pp. 391–404. <https://doi.org/10.1088/0951-7715/2/3/001>
18. Baesens C., Guckenheimer J., Kim S., MacKay R. S. Three coupled oscillators: mode-locking, global bifurcations and toroidal chaos. *Physica D*, 1991, vol. 49, iss. 3, pp. 387–475. [https://doi.org/10.1016/0167-2789\(91\)90155-3](https://doi.org/10.1016/0167-2789(91)90155-3)
19. Kuznetsov A. P., Sataev I. R., Sedova Y. V., Turukina L. V. On modelling the dynamics of coupled self-oscillators using the simplest phase maps. *Izvestiya VUZ. Applied Nonlinear Dynamics*, 2012, vol. 20, no. 2, pp. 112–137 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/0869-6632-2012-20-2-112-137>
20. Chen J., Zhou L., Sun W. Consensus analysis of chain star networks coupled by leaf nodes. *Physica Scripta*, 2023, vol. 98, no. 12, art. 125204. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ad0588>
21. Chen X., Li F., Liu S., Zou W. Emergent behavior of conjugate-coupled Stuart–Landau oscillators in directed star networks. *Physica A*, 2023, vol. 629, art. 129211. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2023.129211>
22. Li X. Y., Chang J. M. LP-Star: Embedding Longest Paths into Star Networks with Large-Scale Missing Edges under an Emerging Assessment Model. *IEEE TETC*, 2025, vol. 13, pp. 147–161. <https://doi.org/10.1109/TETC.2024.3387119>
23. Kuznetsov A. P., Sataev I. R., Turukina L. V. Regional Structure of Two-and Three-Frequency Regimes in a Model of Four Phase Oscillators. *Int. J. of Bifur. and Chaos*, 2022, vol. 32, no. 3, art. 2230008. <https://doi.org/10.1142/S0218127422300087>
24. Emelianova Y. P., Kuznetsov A. P., Turukina L. V., Sataev I. R., Chernyshov N. Y. A structure of the oscillation frequencies parameter space for the system of dissipatively coupled oscillators. *Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simul.*, 2014, vol. 19, iss. 4, pp. 1203–1212. <https://doi.org/10.1016/j.cnsns.2013.08.004>
25. Ashwin P., Guaschi J., Phelps J. M. Rotation sets and phase-locking in an electronic three oscillator system. *Physica D*, 1993, vol. 66, iss. 3–4, pp. 392–411. [https://doi.org/10.1016/0167-2789\(93\)90075-C](https://doi.org/10.1016/0167-2789(93)90075-C)
26. Kuznetsov A. P., Turukina L. V., Sataev I. R., Chernyshov N. Y. Synchronization and multi-frequency quasi-periodicity in the dynamics of coupled oscillators. *Izvestiya VUZ. Applied Nonlinear Dynamics*, 2014, vol. 22, no. 1, pp. 27–54 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/0869-6632-2014-22-1-27-54>

Поступила в редакцию 27.11.2024; одобрена после рецензирования 11.01.2025;
принята к публикации 20.01.2025; опубликована 30.06.2025

The article was submitted 27.11.2024; approved after reviewing 11.01.2025;
accepted for publication 20.01.2025; published 30.06.2025



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 147–156

Izvestiya of Saratov University. Physics, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 147–156

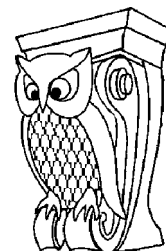
<https://fizika.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-147-156>, EDN: UPIJYC

Научная статья

УДК 530.182:004.942:616-036.22

Восстановление параметров компартментной модели динамических систем на примере эпидемиологической модели SIR



М. А. Коробко, А. В. Бух[✉]

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

Коробко Михаил Алексеевич, магистрант кафедры радиофизики и нелинейной динамики, m.a.korobko_1@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0004-5697-0329>

Бух Андрей Владимирович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры радиофизики и нелинейной динамики, buh.andrey@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4786-6157>, AuthorID: 1133338

Аннотация. Представлен улучшенный алгоритм оценки значений управляющих параметров модельных динамических систем. Описан принцип работы алгоритма и продемонстрирована его работа на примере модели распространения эпидемий SIR в виде системы из трех обыкновенных дифференциальных уравнений. Метод демонстрирует хорошие результаты по восстановлению параметров данной модели как в случае установившихся решений, отличных от состояния равновесия, так и в случае переходных процессов. Рассмотрено влияние шума в исходных данных на качество определения значений модельных параметров.

Ключевые слова: обратная задача, восстановление параметров, динамическая система, дифференциальная модель, модель распространения эпидемий, компартментная модель

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Совета по грантам Президента Российской Федерации СП-774.2022.5.

Для цитирования: Коробко М. А., Бух А. В. Восстановление параметров компартментной модели динамических систем на примере эпидемиологической модели SIR // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 147–156. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-147-156>, EDN: UPIJYC

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

Article

Recovery of compartment model parameters of dynamical systems for the epidemiological SIR model

М. А. Korobko, А. V. Bukh[✉]

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

Mikhail A. Korobko, m.a.korobko_1@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0004-5697-0329>

Andrei V. Bukh, buh.andrey@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4786-6157>, AuthorID: 1133338

Abstract. Background and Objectives: In problems where the model of dynamical system is known and the parameters need to be determined, researchers most often encounter the problem of "getting stuck" in local minima of the cost function. Most known methods do not guarantee finding the global minimum, although they increase the probability of finding it. A known method of avoiding local maxima, which consists of simultaneously using several cost functions that behave differently in the vicinity of local minima, detecting the minimum as local, in some cases does not find a way to leave the region of the local minimum of the cost function. In this paper, we propose an improvement in the latter method, which allows finding the global minimum with a higher probability. **Materials and Methods:** In this paper, 4 different error values were calculated at each iteration of the parameter selection algorithm. The parameter values were saved when at least one of the cost functions reaches a new minimum value. Both the parameters were varied, and the random choice between the saved sets of parameters corresponding to the smallest value of at least one of the cost functions was made, when the procedure is "getting stuck" in local minima. **Results:** An improved algorithm for estimating the values of control parameters of ordinary differential equation models has been presented. The method demonstrates good results in restoring the parameters of the considered dynamical system both in the case of steady-state solutions different from the equilibrium state and in the case of transient processes. **Conclusion:** As the results of numerical modeling using the described algorithm have shown, preserving several sets of parameters that correspond to the best values of error values allows us to avoid local minima of cost functions with a higher probability in the presence of noise.

Keywords: inverse problem, parameter recovery, dynamical system, differential model, epidemic spread model, compartment model



Acknowledgments: This work was supported by the Grant Council of the President of the Russian Federation (project No. SP-774.2022.5).

For citation: Korobko M. A., Bukh A. V. Recovery of compartment model parameters of dynamical systems for the epidemiological SIR model. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 147–156 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-147-156>, EDN: UPIJYC

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

Введение

Модели динамических систем в виде обыкновенных дифференциальных уравнений широко применяются во многих научных областях, включая физику, химию, биологию, медицину, инженерию, науки об окружающей среде, климатические исследования [1–5]. Когда исследователи работают с системами, описываемыми обыкновенными дифференциальными уравнениями, они сталкиваются с прямой задачей. Она заключается в определении динамики модели за все время наблюдения при определенных начальных и граничных условиях, а также в оценке чувствительности модели к изменениям начальных условий. Более сложная обратная задача заключается в определении значений параметров модели в форме дифференциального уравнения на основе экспериментальных данных (временных реализаций). Сложность задачи обусловливается наличием множества комбинаций параметров, которые управляют поведением изучаемой системы.

При построении моделей в форме обыкновенных дифференциальных уравнений существует три ситуации:

- законы функционирования моделируемой системы не известны, и возможно использование только описательной статистики;
- исследуемая динамическая система точно подчиняется известным законам, а ее параметры явным образом включены в модель;
- структура изучаемой системы известна частично, так что ее параметры остаются неизвестными [6].

В последнем случае самый неоптимальный способ поиска параметров – это их перебор, поскольку даже в случае небольшого количества параметров, число их комбинаций велико. По этой причине процесс определения параметров по экспериментальным данным целесообразно оптимизировать.

В задачах, в которых модель известна, а параметры требуется определить, исследователи чаще всего сталкиваются с проблемой «застревания» в локальных минимумах функции стоимости [7, 8]. Большинство известных методов

не гарантирует нахождение глобального минимума, хотя и увеличивают вероятность его найти [9]. Наиболее распространенными в задачах оптимизации параметров математической модели являются градиентные методы, которые состоят в изменении функции, дающей квадратичную суммарную ошибку, в сторону ее уменьшения [10]. Такие способы, как метод Ньютона [11], метод сопряженных градиентов [12] и другие усовершенствования метода градиентного спуска также подразумевают известность решения модели в общем явном виде, в силу чего их применение для моделей в виде систем обыкновенных дифференциальных уравнений затруднено.

Кроме того, градиентные методы характеризуются существенным недостатком – попаданием функции стоимости в локальные минимумы. Поэтому их часто применяют совместно с другими методами, увеличивающими вероятность избежать подобную ситуацию. Некоторые из этих решений включают в себя методы мултистартовой оптимизации [13], многокритериальной оптимизации [14], случайных перезапусков [15], имитации отжига [16], оптимизации серого волка [17], кита [18], пламени мотылька [19], алгоритм оптимизации роевого интеллекта [20] и др.

В [8] был предложен новый способ ухода от локальных максимумов, состоящий в одновременном использовании нескольких функций стоимости, которые ведут себя по-разному в окрестности локальных минимумов. В рамках настоящей работы мы предлагаем улучшение метода, раскрытого в [8], позволяющее с большей вероятностью находить глобальный минимум. Исследование проведено на примере компартментной эпидемиологической модели SIR с нелинейной скоростью распространения вируса [21], на которой, к примеру, проявляется недостаток ранее предложенного в [8] метода.

Компартментные эпидемиологические модели с нелинейными характеристиками в настоящее время широко используются в области нелинейной динамики [22, 23]. Следуя работе [8], на каждой итерации алгоритма подбора параметров вычислялись 4 различные величины ошибки. Однако значения параметров сохранялись в памяти компьютера по достижении



нового минимального значения хотя бы по одной из функций стоимости. В случае «застревания» функции стоимости осуществлялись не только вариации параметров, но и случайный выбор между сохраненными наборами параметров, отвечающими наименьшему значению хотя бы одной из функций стоимости.

1. Описание улучшенного алгоритма восстановления параметров дифференциальной модели

Поиск параметров дифференциальной модели представляет собой сложную задачу из-за необходимости интегрирования модели для оценки её соответствия данным, что требует учёта предыдущих состояний, поскольку без этого состояние модели в каждый момент времени не может быть определено. Однако это открывает возможность введения различных функций стоимости, основанных на эволюции модели. Рассмотрим модель динамической системы, представляемую в следующем общем виде:

$$\frac{d\vec{u}}{dt} = \vec{F}(\vec{u}, \vec{p}), \quad (1)$$

где вектор \vec{u} задает фазовое состояние модели в произвольный момент времени t , а векторная функция $\vec{F}(\vec{u}, \vec{p})$ определяет эволюцию модели в зависимости от значений векторных параметров \vec{p} и может быть, например, задана в виде многомерного степенного полинома с параметрами перед каждым из слагаемых этого полинома. Предлагаемый алгоритм разработан для описанной модели в общем виде, и большинство моделей динамических систем можно свести к такому виду.

В качестве основной ошибки E_f будем использовать величину

$$E_f = \frac{1}{PN} \sum_{i=1}^P \sum_{j=1}^N (x_{j,i} - y_{j,i})^2, \quad (2)$$

где P – количество точек в исходных данных, N – размерность фазового пространства исходных данных модели, индекс $j = 1, 2, \dots, N$ отвечает номеру динамической переменной, а индекс i – номеру момента времени t_i , $x_{j,i}$ – значение переменной с номером j в момент времени t_i для исходных данных. При расчете E_f для получения значений $y_{j,i} = u_{j,i}$, соответствующих значениям $x_{j,i}$, настраиваемая модель интегрируется независимо от исходных данных; только начальное состояние выбирается равным соответствующему исходным данным $x_{0,i}$ начальному

состоянию. Значения $y_{j,i} = u_{j,i}$ получаются в результате интегрирования модели (1) в течение времени $t \in [t_0; t_P]$. Отклонение состояний модели может значительно различаться для разных точек, поэтому в качестве второй оценки целесообразно также рассмотреть максимальное значение отклонений

$$\max E_f = \max_{i=1}^P \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (x_{j,i} - y_{j,i})^2, \quad (3)$$

которое также подлежит минимизации (под \max понимается оператор нахождения максимального значения). В уравнении (3) обозначения соответствуют обозначениям в уравнении (2).

В функциях стоимости (2) и (3) ошибка оценивается за весь период рассмотрения модели без коррекции начальных условий в промежуточных точках, известных из исходных данных $x_{j,i}$, в результате этого на выбор параметров модели оказывает влияние только вклад начальных условий (отвечающих исходным данным в начале процесса). Для учета влияния всех точек исходных данных при моделировании в качестве функции стоимости используется значение [8]

$$E_p = \frac{1}{PN} \sum_{i=1}^P \sum_{j=1}^N (x_{j,i} - z_{j,i})^2, \quad (4)$$

где значения $z_{j,i} = u_{j,i}$, соответствующие исходным данным $x_{j,i}$ в моменты времени с номерами i для переменных с номерами j , получается при корректировке начальных условий в модели так, чтобы они совпадали с исходными данными в контрольных точках. Другими словами, начальные условия модели устанавливаются в каждый из моментов времени t_i (кроме последнего t_P), после чего модели интегрируется до следующего момента времени t_{i+1} . Значения $z_{j,i}$ получаются в результате интегрирования подстраиваемой модели в течение промежутка времени $t \in [t_i; t_{i+1}]$. Аналогичным образом рассматривается не только средняя ошибка (4), но и максимальное отклонение от данной траектории

$$\max E_p = \max_{i=1}^P \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (x_{j,i} - z_{j,i})^2. \quad (5)$$

Определенные таким образом ошибки позволяют оценивать степень соответствия модели при заданных параметрах исходным данным. При наилучшем соответствии $E_f = \max E_f = E_p = \max E_p = 0$. Для восстановления значений параметров модели, представляемой системой обыкновенных дифференциальных уравнений, будем рассматривать две копии такой модели,



первая из которых используется для создания исходных данных, по которым восстанавливаются параметры во второй модели. Первая система численно интегрируется методом Рунге – Кутты с достаточно малым шагом 0.001, однако для второй системы в качестве исходных данных выбирается небольшое количество точек от 10 до 100 из исходной временной реализации, полученной в первой копии модели. Точки выбираются так, чтобы охватить как можно больше уникальных наборов значений переменных, например, с равномерным шагом по времени из части временной реализации, характеризующейся немонотонным поведением.

Ниже представлено описание улучшенного (в сравнении с [8]) алгоритма восстановления параметров на примере эпидемиологической модели SIR [21], описываемой системой уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dS}{dt} = B - DS - \beta I(S + vIS) + \gamma R, \\ \frac{dI}{dt} = \beta I(S + vIS) - \alpha I - DI, \\ \frac{dR}{dt} = \alpha I - \gamma R - DR, \end{cases} \quad (6)$$

Модель является трехмерной ($N = 3$) и характеризуется наличием зависимости между переменными величинами: $S(t) + I(t) + R(t) = M(t)$, где $M(t)$ – численность популяции, которая по отношению к эпидемиологическим процессам изменяется медленно. Переменные S , I , R определяют численности способных заразиться, инфицированных и имеющих иммунитет частей популяции, соответственно. Параметры B , D определяют естественные прирост и убыль населения, соответственно; β , v – линейную и нелинейную скорости распространения эпидемии, соответственно; γ – скорость потери иммунитета; α – скорость приобретения иммунитета. Алгоритм, представленный в работе [8], не обеспечивает восстановление параметров эпидемиологической модели SIR (6), что может быть связано с наличием сильной взаимосвязанностью переменных $S(t) + I(t) + R(t) = M(t)$ и наличием большого количества сосуществующих решений, характеризующихся нейтральной устойчивостью в одном из направлений трехмерного фазового пространства [21].

На подготовительном этапе подстройки параметров необходимо записать модель таким образом, чтобы она соответствовала системе (1) с многомерными степенными полиномами в правой части. В случае $\vec{u} = (S, I, R)$ такое преобразование для модели (6) выглядит следующим

образом:

$$\begin{cases} \frac{dS}{dt} = p_0 - p_1 S - p_2 IS - p_3 I^2 S + p_4 R, \\ \frac{dI}{dt} = p_2 IS + p_3 I^2 S - p_5 I, \\ \frac{dR}{dt} = p_6 I - p_7 R, \end{cases} \quad (7)$$

где $p_0 = B$, $p_1 = D$, $p_2 = \beta$, $p_3 = \beta v$, $p_4 = \gamma$, $p_5 = \alpha + D$, $p_6 = \alpha$, $p_7 = \gamma + D$. Стоит отметить, что количество параметров в приведенной к виду (1) модели (7) может отличаться от количества параметров в исходной модели (6) в большую сторону из-за введения параметров для каждого слагаемого многомерного степенного полинома. В рассматриваемом случае количество параметров в исходной модели равно 6, тогда как в приведенной к виду (1) модели количество параметров равно 7. Вместе с тем, результаты проведенного исследования показали, что во всех случаях алгоритм находит набор параметров, сводимый к исходным параметрам. Начальные значения массива параметров $\vec{p} = (p_1, p_2, p_3, p_4, p_5, p_6, p_7)$ в модели (7) задаются произвольным образом или вычисляются на основе произвольных значений параметров в модели SIR в виде (6). Также на подготовительном этапе произвольным образом выбирается параметр для произвольного изменения (уменьшения или увеличения). После установки произвольных начальных значений параметров p_k , $k = 1, 2, \dots, 7$, произвольного выбора параметра для изменения и характера его изменения (уменьшения или увеличения произвольным образом) и вычисления стартовых значений ошибок E_f , $\max E_f$, E_p , $\max E_p$ в соответствии с выбранными параметрами циклично (до достижения требуемой точности – минимума ошибки) выполняются следующие действия:

1. Производится небольшое (порядка $10^{-4}\%$) изменение значения одного из параметров p_k в соответствии с установленным для него характером изменения (уменьшения или увеличения).

2. Вычисляются ошибки для измененного вектора параметров и сравниваются с ошибками на предыдущей итерации. Если хотя бы одна ошибка уменьшилась, успешная модификация параметров сохраняется с заменой предыдущей успешной модификации для данной ошибки. При этом успешные модификации по другим функциям стоимости не заменяются. Изменение (уменьшение или увеличение) продолжается



с ускорением до тех пор, пока оно приводит к уменьшению указанной ошибки. Каждый раз при уменьшении хотя бы одной из ошибок найденные успешные модификации меняют предыдущие успешные модификации для данной ошибки.

3. В случае отсутствия хотя бы незначительного улучшения результата на предыдущей итерации произвольным образом выбирается параметр или группа параметров для последующего изменения. При этом для каждого изменяемого параметра в случае группы параметров отдельно определяется характер изменения (уменьшение или увеличение). Дополнительно произвольным образом выбирается один из четырех сохраненных векторов параметров в качестве стартового для следующей итерации (для каждой ошибки на шаге с номером 2 сохраняется соответствующий ей оптимальный набор параметров).

4. Проверяется необходимость останова алгоритма, который останавливается либо по причине достижения требуемой точности, либо при обнаружении минимумов во всех функциях стоимостей. Условие достижения точности проверяется по среднему геометрическому по всем рассмотренным ошибкам:

$$\langle E \rangle = (E_f \cdot \max E_f \cdot E_p \cdot \max E_p)^{1/4}. \quad (8)$$

По завершении алгоритма выбирается вектор, отвечающий минимально достигнутому значению ошибки $\max E_f$, которая превосходит по значению все остальные ошибки.

Как показали результаты численного моделирования на основе описанного алгоритма, сохранение нескольких наборов параметров, отвечающих наилучшим значениям величин ошибок, позволяет с большей вероятностью избегать локальных минимумов функций стоимости.

2. Восстановление параметров эпидемиологической модели

Для демонстрации работы алгоритма минимизации ошибки, описанного выше, проинтегрируем систему (6) с шагом интегрирования 0.05 методом Рунге – Кутты четвертого порядка в течение 100 единиц безразмерного системного времени. Полученную реализацию фильтруем, выбирая для эксперимента 41 точку (с шагом 2.5 единицы безразмерного времени) и добавляем к каждой из точек значение источника белого гауссовского шума со среднеквадратичным отклонением σ^2 . Затем запускаем разработанный

алгоритм минимизации ошибки, задав значительно отличающиеся от истинных значения параметров $B = D = \beta = v = \gamma = \alpha = 0.1$.

Результат работы алгоритма проиллюстрирован на рис. 1–4 для двух наборов исходных параметров модели и двух значений параметра шума σ . На всех рисунках под литерой *a/a* отображается зависимость величины ошибки E (в смысле формулы (8)) от числа итераций, под литерой *b/b* – относительные ошибки определения параметров, обозначаемые через $\phi(p)$, под литерой *в/c* дается график зависимости $x(t)$ в восстанавливаемой модели. Относительные ошибки вычисляются как $\phi(p) = (p - p_{\text{ист}})/p_{\text{ист}}$, где p представляет собой текущее значение подбираемого параметра, а $p_{\text{ист}}$ – искомое значение параметра. Горизонтальной пунктирной линией (на рисунках с литерой *a*) и численно (на рисунках с литерами *a* и *б*) отмечен уровень максимальной величины ошибки по завершении работы алгоритма.

На рис. 2 представлены результаты численного моделирования и подбора параметров для случая, когда система (6) демонстрирует одно колебание и стремится к состоянию равновесия (рис. 2, *в*). Несмотря на то, что динамика модели является очень простой и кривая зависимости $x(t)$ характеризуется только одним локальным минимумом, с помощью предложенного алгоритма удается достаточно быстро (20712 итераций) и точно (самая большая ошибка $\phi(\gamma) = 1.9\%$) восстановить исходные параметры модели.

На рис. 3 представлены результаты для режима модели (6), характеризующегося иным характером приближения к состоянию равновесия (рис. 3, *в*). Предположительно, значительное увеличение времени работы алгоритма обусловлено более сложной формой траектории в фазовом пространстве. Однако параметры были восстановлены в худшем случае с точностью 0.8%. В предыдущем случае худшая точность составила 1.9%, что может быть связано с достаточно простой формой траектории в фазовом пространстве и сложностью отличить ее от подобных траекторий, наблюдаемых при других наборах значений параметров модели.

Нужно отметить, что оба эксперимента (см. рис. 1 и 2) были проведены в условиях незначительного шума ($\sigma^2 = 10^{-9}$). На рис. 3 и 4 представлены результаты для случая достаточно большой интенсивности шума ($\sigma^2 = 10^{-3}$). В случае типичных для модели значений параметров (см.

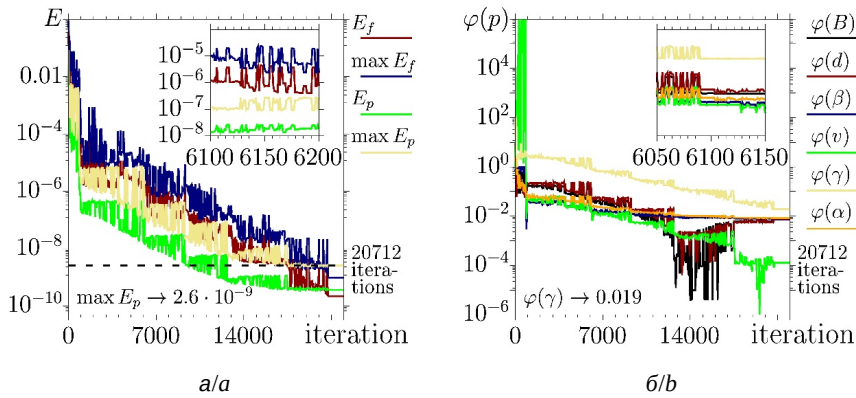


Рис. 1. Результаты работы алгоритма для $B = 0.01$, $d = 0.01$, $\beta = 0.06$, $v = 10$, $\gamma = 0.001$, $\alpha = 0.031$, $\sigma^2 = 10^{-9}$: зависимость ошибки E от числа итераций (а); относительные ошибки определения параметров модели (б); график моделируемой переменной $x(t)$ (в) (цвет онлайн)

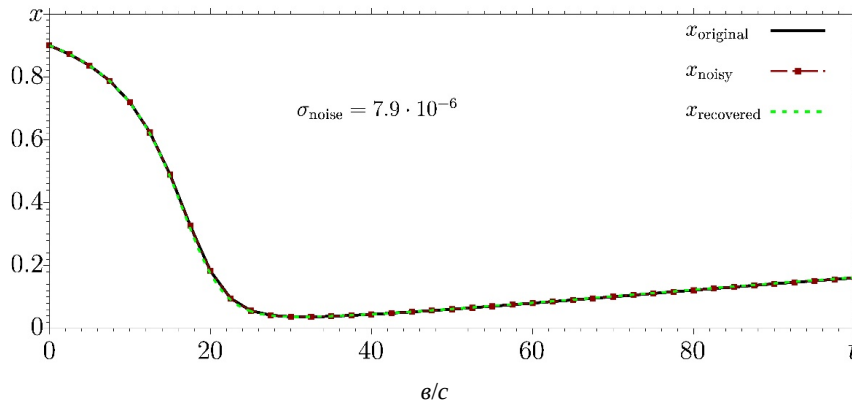


Fig. 1. Numerical results obtained for $B = 0.01$, $d = 0.01$, $\beta = 0.06$, $v = 10$, $\gamma = 0.001$, $\alpha = 0.031$, $\sigma^2 = 10^{-9}$: dependence of the error E on the number of iterations (a); relative errors by determining the model parameters (b); graph of the modeled variable $x(t)$ (c) (color online)

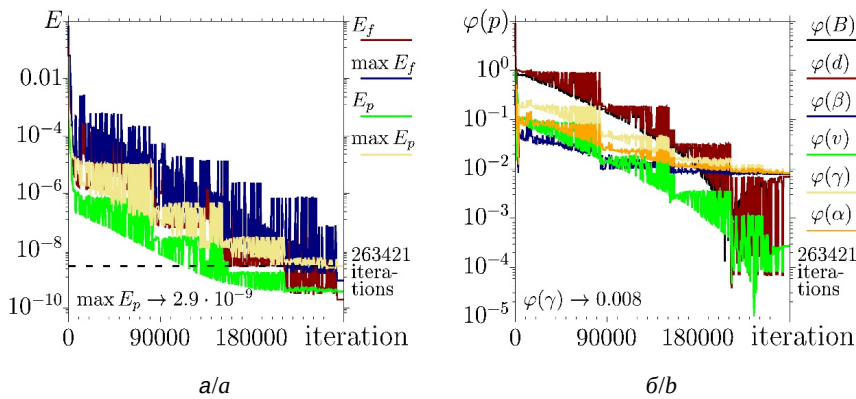


Рис. 2. Результаты работы алгоритма для $B = 0.01$, $d = 0.01$, $\beta = 0.07$, $v = 10$, $\gamma = 0.07$, $\alpha = 0.07$, $\sigma^2 = 10^{-9}$: зависимость ошибки E от числа итераций (а); относительные ошибки определения параметров модели (б); график моделируемой переменной $x(t)$ (в) (цвет онлайн)

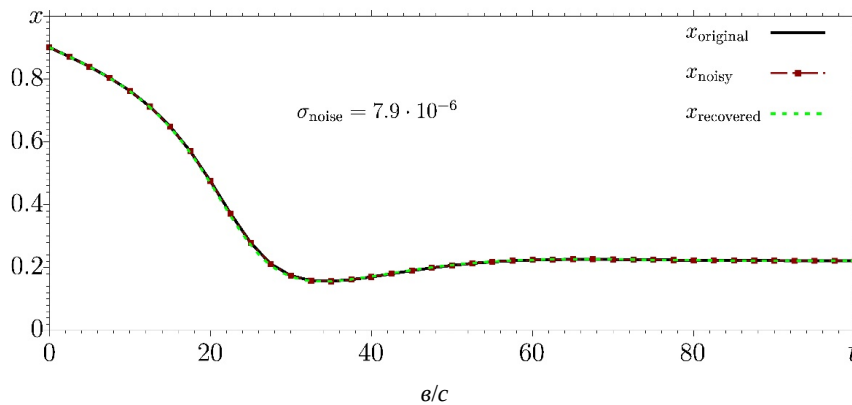


Fig. 2. Numerical results obtained for $B = 0.01$, $d = 0.01$, $\beta = 0.07$, $v = 10$, $\gamma = 0.07$, $\alpha = 0.07$, $\sigma^2 = 10^{-9}$: dependence of the error E on the number of iterations (a); relative errors by determining the model parameters (b); graph of the modeled variable $x(t)$ (c) (color online)

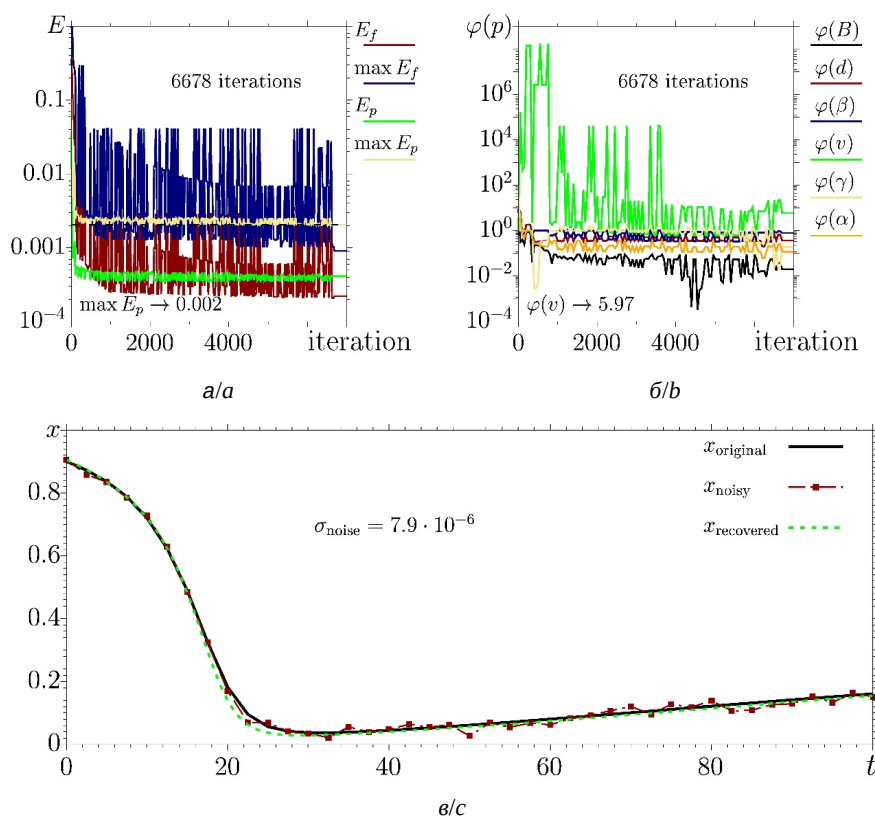


Рис. 3. Результаты работы алгоритма для $B = 0.01$, $d = 0.01$, $\beta = 0.06$, $v = 10$, $\gamma = 0.001$, $\alpha = 0.031$, $\sigma^2 = 10^{-3}$: зависимость ошибки E от числа итераций (а); относительные ошибки определения параметров модели (б); график моделируемой переменной $x(t)$ (в) (цвет онлайн)

Fig. 3. Numerical results obtained for $B = 0.01$, $d = 0.01$, $\beta = 0.06$, $v = 10$, $\gamma = 0.001$, $\alpha = 0.031$, $\sigma^2 = 10^{-3}$: dependence of the error E on the number of iterations (a); relative errors by determining the model parameters (b); graph of the modeled variable $x(t)$ (c) (color online)

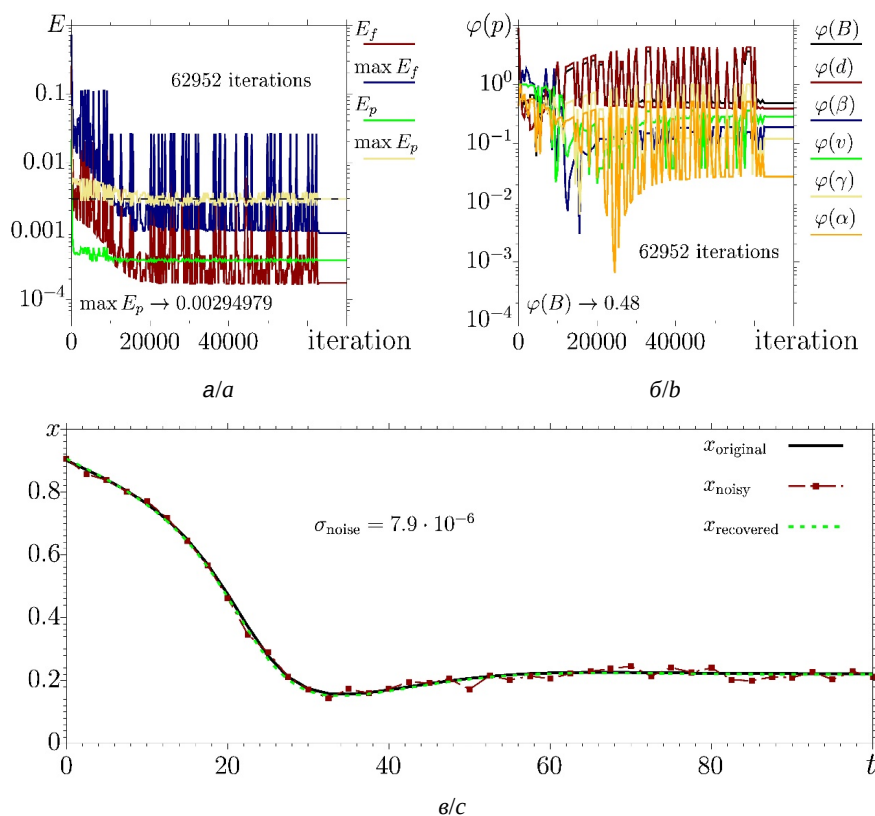


Рис. 4. Результаты работы алгоритма при $B = 0.01$, $d = 0.01$, $\beta = 0.07$, $v = 10$, $\gamma = 0.07$, $\alpha = 0.07$, $\sigma^2 = 10^{-3}$: зависимость ошибки E от числа итераций (а); относительные ошибки определения параметров модели (б); график моделируемой переменной $x(t)$ (в) (цвет онлайн)

Fig. 4. Numerical results obtained for $B = 0.01$, $d = 0.01$, $\beta = 0.07$, $v = 10$, $\gamma = 0.07$, $\alpha = 0.07$, $\sigma^2 = 10^{-3}$: dependence of the error E on the number of iterations (a); relative errors by determining the model parameters (b); graph of the modeled variable $x(t)$ (c) (color online)



рис. 3) траектория восстановлена с хорошей точностью с ошибкой порядка интенсивности шума. Однако эта траектория получена при параметрах, значительно отличающихся от исходных. Это свидетельствует о том, что при достаточно большой интенсивности шума рассматриваемый режим становится неотличимым от подобных режимов на уровне шума с выбранной интенсивностью $\sigma^2 = 10^{-3}$.

Интересно, что в случае более сложной траектории (рис. 4) восстановление параметров происходит гораздо лучше (с худшей ошибкой меньше 50% при интенсивности шума $\sigma^2 = 10^{-3}$). При этом результат, по точности сравнимый с интенсивностью шума, в случае значительно значения параметра σ достигается гораздо быстрее (см. рис. 4), чем в случае незначительно возмущенной исходной траектории (см. рис. 2). Таким образом, алгоритм восстановления модели с неизвестными параметрами хорошо показывает себя в случае зашумленных исходных данных.

На рис. 5 приведены результаты для серии запусков исследуемого алгоритма подбора параметров модели для случаев с различной интенсивностью шума. Во всех примерах удается достаточно хорошо восстановить траекторию модели, что проиллюстрировано линейной зависимостью средней ошибки $\langle E \rangle = (4\sigma)^2$ (линия на рис. 5, а). Однако параметры исходной моде-

ли восстанавливаются достаточно точно (ошибка менее 10%) только при $\sigma < 10^{-3}$. При $\sigma > 10^{-3}$ точно восстанавливаются только некоторые параметры, тогда как большая часть заметно отличается по величине от исходных.

Таким образом, предложенный улучшенный алгоритм восстановления параметров дифференциальной модели по временной реализации демонстрирует хорошие результаты при наличии шума достаточно большой интенсивности $\sigma \sim 5 \cdot 10^{-4}$.

Заключение

На примере компартментной эпидемиологической модели SIR представлен алгоритм, позволяющий с задаваемой точностью восстанавливать значения параметров дифференциальной системы. Для обнаружения локальных минимумов вычисляются четыре величины ошибки, как описано в работе [8], но ошибки E_f и E_p определены как средние величины, что позволяет сравнивать все четыре ошибки между собой. Кроме того, для увеличения вероятности обнаружения глобального минимума, когда все четыре ошибки минимальны, было предложено сохранять значения параметров, отвечающие достигнутому локальным минимумам и периодически возвращаться к сохраненным наборам значений параметров в случае «застывания» алгоритма. Такая модификация способа является

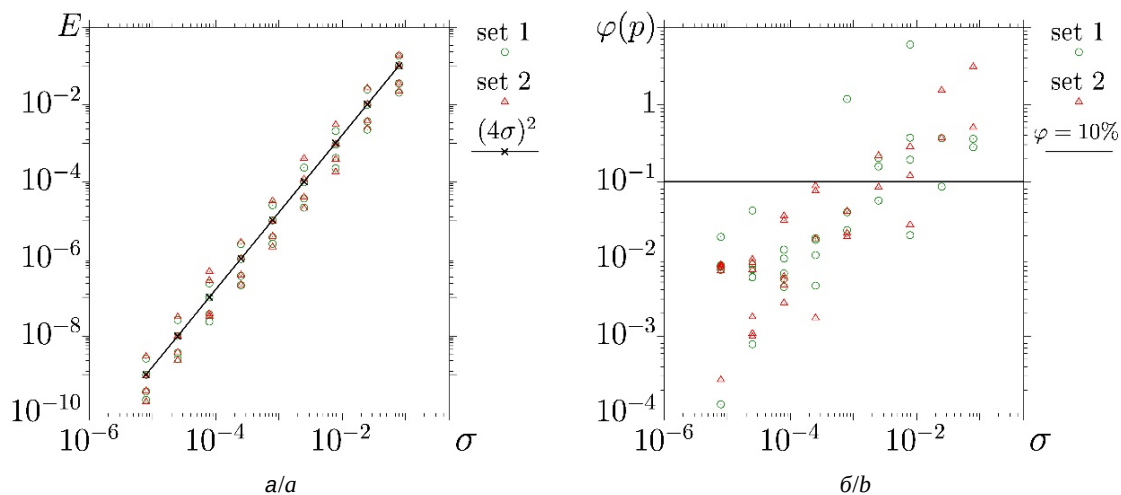


Рис. 5. Зависимости средней величины ошибки (а) и относительных ошибок определения параметров системы (б) от значения характеристики шума σ (горизонтальной линией отмечен уровень, ниже которого относительная ошибка величины параметра меньше 10%). Круглыми точками обозначены результаты при $B = 0.01$, $d = 0.01$, $\beta = 0.06$, $v = 10$, $\gamma = 0.001$, $\alpha = 0.031$, а треугольниками – при $B = 0.01$, $d = 0.01$, $\beta = 0.07$, $v = 10$, $\gamma = 0.07$, $\alpha = 0.07$

Fig. 5. Dependences of the obtained values of the cost function (a) and relative errors of the parameter values (b) on the value of the noise parameter σ . The horizontal line indicates the level below which the relative error of the parameter value is less than 10%. The round dots indicate the results for $B = 0.01$, $d = 0.01$, $\beta = 0.06$, $v = 10$, $\gamma = 0.001$, $\alpha = 0.031$, and the triangles indicate the results for $B = 0.01$, $d = 0.01$, $\beta = 0.07$, $v = 10$, $\gamma = 0.07$, $\alpha = 0.07$



более гибкой, поскольку обеспечивается автоподстройка алгоритма под наиболее изменяющуюся функцию стоимости в каждом отдельном случае.

Для оценки работы алгоритма предлагается вычислять среднее геометрическое по всем ошибкам, а не использовать только максимальную из них. Среднее геометрическое характеризует качество набора значений параметров в целом по всем ошибкам, тогда в случае застревания алгоритма может быть выбран наилучший из сохраненных наборов параметров. Это особенно полезно при наличии шума в исходных данных, из-за которого глобальный минимум функции стоимости может оказаться меньше интенсивности шума и перестать быть различимым.

Представленные результаты демонстрируют возможность восстановления параметров модели, характеризующейся высокой степенью мультистабильности, в которой, кроме того, существуют очень близкие между собой траектории при заметно различающихся значениях параметров. Восстановление параметров реализуется даже при достаточно большой интенсивности шума, добавленного к исходным данным, что иллюстрирует устойчивость предложенного метода, дающего заметное отличие локальных минимумов от глобального.

В то же время существуют случаи, когда алгоритм не обнаруживает новых значений параметров, ведущим к уменьшению хотя бы одной из используемых функций стоимости. Это происходит в том случае, когда все четыре функции стоимости оказались в своих локальных минимумах. Разрешение подобной ситуации требует дальнейших исследований. Возможно, полезным будет использование случайных комбинаций значений параметров из разных наборов, отвечающим различным минимумам функций стоимостей, потому что в проведенных исследованиях нередко часть параметров восстанавливалась хорошо в одном локальном минимуме, а другая часть – в другом локальном минимуме.

В работе исследовано применение алгоритма поиска параметра модели, задаваемой многомерными степенными полиномами в правой части, однако возможность использования раскрытого метода для моделей с более сложными нелинейными слагаемыми не исследована.

Список литературы / References

1. Bocharov G. A., Rihan F. A. Numerical modelling in biosciences using delay differential equations. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 2000, vol. 125, no. 1–2, pp. 183–199. [https://doi.org/10.1016/S0377-0427\(00\)00468-4](https://doi.org/10.1016/S0377-0427(00)00468-4)
2. Polynikis A., Hogan S. J., Di Bernardo M. Comparing different ODE modelling approaches for gene regulatory networks. *Journal of Theoretical Biology*, 2009, vol. 261, no. 4, pp. 511–530. <https://doi.org/10.1016/j.jtbi.2009.07.040>
3. Miao H., Xia X., Perelson A. S., Wu H. On identifiability of nonlinear ODE models and applications in viral dynamics. *SIAM Review*, 2011, vol. 53, no. 1, pp. 3–39. <https://doi.org/10.1137/090757009>
4. Dahlhoff E. P. Biochemical indicators of stress and metabolism: Applications for marine ecological studies. *The Annual Review of Physiology*, 2004, vol. 66, pp. 183–207. <https://doi.org/10.1146/annurev.physiol.66.032102.114509>
5. McLean K. A. P., McAuley K. B. Mathematical modelling of chemical processes – obtaining the best model predictions and parameter estimates using identifiability and estimability procedures. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2012, vol. 90, no. 2, pp. 351–366. <https://doi.org/10.1002/cjce.20660>
6. Boukouvala F., Hasan M. M. F., Floudas C. A. Global optimization of general constrained grey-box models: New method and its application to constrained PDEs for pressure swing adsorption. *Journal of Global Optimization*, 2017, vol. 67, pp. 3–42. <https://doi.org/10.1007/s10898-015-0376-2>
7. Edsberg L., Wedin P. Å. Numerical tools for parameter estimation in ODE-systems. *Optimization Methods and Software*, 1995, vol. 6, no. 3, pp. 193–217. <https://doi.org/10.1080/10556789508805633>
8. Bukh A. V., Kashtanova S. V., Shepelev I. A. Complex error minimization algorithm with adaptive change rate. *Chaos, Solitons & Fractals*, 2023, vol. 176, art. 114154. <https://doi.org/10.1016/j.chaos.2023.114154>
9. Wright A. H. Genetic algorithms for real parameter optimization. *Foundations of Genetic Algorithms*, 1991, vol. 1, pp. 205–218. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-050684-5.50016-1>
10. Dondelinger F., Husmeier D., Rogers S., Filippone M. ODE parameter inference using adaptive gradient matching with Gaussian processes. *Journal of Machine Learning Research*, 2013, vol. 31, pp. 216–228.
11. Newton I. *The Principia: Mathematical Principles of Natural Philosophy*. Translation by I. Bernard Cohen and Anne Whitman. Berkeley, Univ. of California Press, 1999. 974 p.
12. Fletcher R., Reeves C. M. Function minimization by conjugate gradients. *The Computer Journal*, 1964, vol. 7, no. 2, pp. 149–154. <https://doi.org/10.1093/comjnl/7.2.149>
13. Martí R., Resende M. G. C., Ribeiro C. C. Multi-start methods for combinatorial optimization. *European Journal of Operational Research*, 2013, vol. 226, iss. 1, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ejor.2012.10.012>
14. Mirjalili S., Jangir P., Saremi S. Multi-objective ant lion optimizer: a multi-objective optimization algorithm for solving engineering problems. *Applied Intelligence*,



- 2017, vol. 46, pp. 79–95. <https://doi.org/10.1007/s10489-016-0825-8>
15. Hu X., Shonkwiler R., Spruill M. C. *Random restarts in global optimization*. Georgia Institute of technology, Atlanta, GA, 1994. 32 p. Available at: https://www.researchgate.net/publication/40220792_Random_Restarts_in_Global_Optimization (accessed 20 September 2024).
16. Goffe W. L., Ferrier G. D., Rogers J. Global optimization of statistical functions with simulated annealing. *Journal of Econometrics*, 1994, vol. 60, no. 1–2, pp. 65–99. [https://doi.org/10.1016/0304-4076\(94\)90038-8](https://doi.org/10.1016/0304-4076(94)90038-8)
17. Mirjalili S., Mirjalili S. M., Lewis A. Grey wolf optimizer. *Advances in Engineering Software*, 2014, vol. 69, pp. 46–61. <https://doi.org/10.1016/j.advengsoft.2013.12.007>
18. Trivedi I. N., Pradeep J., Narottam J., Arvind K., Dilip L. Novel adaptive whale optimization algorithm for global optimization. *Indian Journal of Science and Technology*, 2016, vol. 9, no. 3, pp. 319–326. <https://doi.org/10.17485/ijst/2016/v9i38/101939>
19. Buch H., Trivedi I. N., Jangir P. Moth flame optimization to solve optimal power flow with non-parametric statistical evaluation validation. *Cogent Engineering*, 2017, vol. 4, no. 1, art. 1286731. <https://doi.org/10.1080/23311916.2017.1286731>
20. Jangir P., Parmar S. A., Trivedi I. N., Bhesdadiya R. H. A novel hybrid particle swarm optimizer with multi verse optimizer for global numerical optimization and optimal reactive power dispatch problem. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 2017, vol. 20, no. 2, pp. 570–586. <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2016.10.007>
21. Jin Y., Wang W., Xiao S. An SIRS model with a nonlinear incidence rate. *Chaos, Solitons & Fractals*, 2007, vol. 34, no. 5, pp. 1482–1497. <https://doi.org/10.1016/j.chaos.2006.04.022>
22. Barman M., Mishra N. Hopf bifurcation analysis for a delayed nonlinear-SEIR epidemic model on networks. *Chaos, Solitons & Fractals*, 2024, vol. 178, art. 114351. <https://doi.org/10.1016/j.chaos.2023.114351>
23. Buonomo B., Giacobbe A. Oscillations in SIR behavioural epidemic models: The interplay between behaviour and overexposure to infection. *Chaos, Solitons & Fractals*, 2023, vol. 174, art. 113782. <https://doi.org/10.1016/j.chaos.2023.113782>

Поступила в редакцию 27.09.2024; одобрена после рецензирования 22.11.2024;
принята к публикации 10.12.2024; опубликована 30.06.2025

The article was submitted 27.09.2024; approved after reviewing 22.11.2024;
accepted for publication 10.12.2024; published 30.06.2025

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ. ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 157–166
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2025, vol. 25, iss. 2. P. 157–166
<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-157-166>, EDN: TCANCU

Научная статья
УДК 543.421

Применение золотых нанокластеров Au₁₀ для блокировки образования ДНК из неканонических форм

Г. Н. Тен[✉], М. И. Пласин

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

Тен Галина Николаевна, доктор физико-математических наук, профессор кафедры радиотехники и электродинамики, TenGN@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5037-4105>, AuthorID: 40954
Пласин Михаил Игоревич, аспирант кафедры радиотехники и электродинамики, pascals6.16@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0007-6194-6296>

Аннотация. Объектами исследования являются золотые нанокластеры и основания нуклеиновых кислот. Цель работы – изучить взаимодействие золотых пластинок в виде нейтральных плоских 2D кластеров ($l = 10$) с каноническими и редкими таутомерными формами оснований нуклеиновых кислот, а также с комплементарными парами аденин-тимин (Ade-Thy) и гуанин-цитозин (Gua-Cyt). Расчёт структуры и колебательных спектров выполнен методом DFT с использованием программы Gaussian-09. Корректность полученных результатов была апробирована на ИК спектрах оснований нуклеиновых кислот, вычисленных методами B3LYP в базисах 6-31/G(d,p) и CEP/31G. Показано, что взаимодействие кластеров золота Au₁₀ с каноническими формами пар оснований нуклеиновых кислот происходит за счет образования водородных связей и мало влияет на структуру и энергию водородных связей, связывающих пары Ade-Thy и Gua-Cyt. Иной характер наблюдается при взаимодействии нанокластеров золота Au₁₀ с редкими формами оснований нуклеиновых кислот: в этом случае происходит образование между ними ковалентных связей, что позволяет заблокировать или ограничить неконтролируемый процесс образования ДНК из неканонических форм.

Ключевые слова: кластеры золота, основания нуклеиновых кислот, канонические и редкие формы, энергия водородной и ковалентной связи, ИК спектры

Для цитирования: Тен Г. Н., Пласин М. И. Применение золотых нанокластеров Au₁₀ для блокировки образования ДНК из неканонических форм // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 157–166. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-157-166>, EDN: TCANCU

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

Article

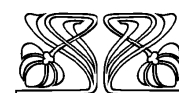
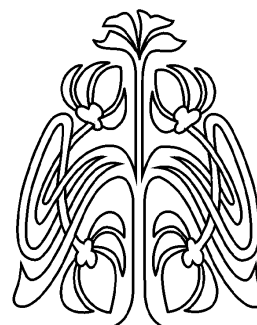
Application of Au₁₀ gold nanoclusters to block the formation of DNA from non-canonical forms

G. N. Ten[✉], M. I. Plaksin

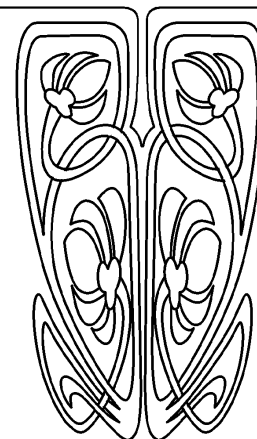
Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Galina N. Ten, TenGN@yandex.ru <https://orcid.org/0000-0001-5037-4105>, AuthorID: 40954
Mikhail I. Plaksin, pascals6.16@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0007-6194-6296>

© Тен Г. Н., Пласин М. И., 2025



**НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ**





Abstract. Background and Objectives: The objects of this study are gold nanoclusters and nucleic acid bases. The aim of the work is to study the interaction of gold plates, for which gold neutral flat 2D clusters ($n = 10$) were selected, with canonical and rare tautomeric forms of nucleic acid bases (BNA), as well as complementary pairs of Ade-Thy and Gua-Cyt. **Materials and Methods:** Calculations of the structure and vibrational spectra have been performed by the DFT method using the Gaussian-09 program. **Results:** The different character of interaction of gold Au_{10} nanoclusters with rare forms of nucleic acid bases has been observed. **Conclusion:** This feature leads to the formation of covalent bonds between them, which makes it possible to block or limit the uncontrolled process of DNA formation from non-canonical forms. **Keywords:** gold clusters, nucleic acid bases, canonical and rare forms, hydrogen and covalent bond energy, IR spectra

For citation: Ten G. N., Plaksin M. I. Application of Au_{10} gold nanoclusters to block the formation of DNA from non-canonical forms. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 157–166 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-157-166>, EDN: TCANCU

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

Введение

Одной из причин, которая привлекает внимание многих исследователей к золотым наночастицам, является их специфическое взаимодействие с раковыми клетками, открывающее возможность определить не только местоположение золотых наночастиц и раковых клеток, но и проводить диагностику заболевания с последующим лечением опухоли. Ранее были выполнены комплексные исследования по определению наиболее оптимальных размеров и формы золотых частиц, условий их стабилизации, снижению токсичности и продлению времени циркуляции в организме. Это позволило разработать методику визуализации и терапии, причем применительно ко многим типам наноматериалов [1–5]. Для наблюдения за процессом и результатом взаимодействия наночастиц, в том числе и золотых, и молекулярными структурами клетки используют различные экспериментальные и теоретические методы, среди которых как наиболее часто используемые можно выделить оптические методы и методы квантовой химии [6–10]. Надо отметить, что молекулярный механизм взаимодействия золотых наночастиц с раковой клеткой до сих пор изучен не до конца.

Как известно, онкогенез является следствием мутаций и эпимутаций генетического материала нормальных клеток, приводящий к неконтролируемому делению клеток в организме, при этом нормальные клетки превращаются в раковые. В свою очередь, мутации появляются постоянно в ходе таких процессов, как репликация ДНК, нарушения репарации ДНК, транскрипции и генетической рекомбинации.

В настоящее время существует несколько моделей, объясняющих причину возникновения мутагенеза, среди которых общепринятой является таутомерная модель Уотсона и Крика. Они предположили, что основания ДНК способны переходить при некоторых условиях в неканонические таутомерные формы, влияющие на характер спаривания оснований. Эту тео-

рию подтверждают результаты многочисленных экспериментальных и теоретических исследований, свидетельствующих, что основания ДНК могут переходить из канонических таутомерных форм в редкие таутомерные состояния [11, 12]. Например, экспериментально были обнаружены редкие таутомерные формы цитозина в кристаллах оснований нуклеиновых кислот, облученных ультрафиолетовым светом [13].

Образование редких таутомерных форм приводит к неконтролируемому образованию неканонических пар, которые, в свою очередь, провоцируют образование злокачественных опухолей. Вопрос блокировки размножения редких таутомерных форм в данное время не решен.

Цель данной работы – выявление особенностей взаимодействия кластеров золота Au_{10} с каноническими и редкими таутомерными формами оснований нуклеиновых кислот, а также парами оснований нуклеиновых кислот для определения влияния Au_{10} на процесс репликации молекул ДНК.

Оптимизация рассматриваемых молекулярных структур и расчёт ИК спектров были выполнены методом DFT с использованием гибридного функционала B3LYP и базисного набора CEP/31G, который, как ранее было показано, применим для расчёта характеристик металлов, в том числе энергии и структуры золотых кластеров. Кроме того, данный базис содержит диффузные функции, позволяющие проводить адекватные расчёты взаимодействия кластера золота с основаниями нуклеиновых кислот. Расчёт проводился по программе Gaussian-09 [14].

Результаты и их обсуждение

При теоретических исследованиях взаимодействия составных элементов ДНК и РНК с золотыми частицами было показано, что водородная связь существует между анионами $[Au_n]^-$ или нейтральными кластерами $[Au_n]^0$ ($n = 1–4$) и основаниями нуклеиновых кислот, причем длины связей и углы водородных связей $Au \cdots H-X$



не всегда являются надежными показателями силы взаимодействия [5].

Кластеры золота могут иметь плоскую или объемную структуру. Плоский кластер золота, состоящий из 10 атомов, является пограничной моделью, так как увеличение числа атомов золота (больше 10) приводит к образованию объемного кластера. На рис. 1 приведены молекулярная диаграмма кластера Au_{10} с нумерацией атомов и соответствующий ИК спектр. В данной работе в качестве нанокластера был выбран золотой нейтральный плоский 2D кластер ($n = 10$), в котором атомы золота образуют равносторонние треугольники с длиной связи 2.73 Å (см. рис. 1, а). Такая модель позволяет решить сразу две задачи – выполнить моделирование плоского кластера, который в то же время является исходной моделью для объемного кластера.

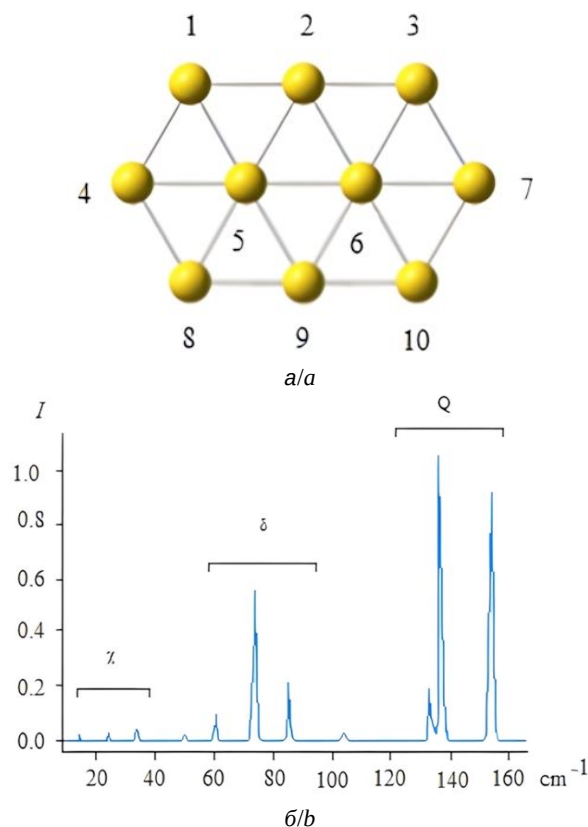


Рис. 1. Молекулярная диаграмма кластера Au_{10} с нумерацией атомов (а) и вычисленный ИК спектр поглощения (б) (цвет онлайн)

Fig. 1. Molecular diagram of the Au_{10} cluster with atomic numbering (a) and calculated IR absorption spectrum (b) (color online)

Необходимо отметить, что теоретические результаты исследования кластеров с разным числом Au и разным строением могут быть реализованы на практике, так как современные

способы синтеза наночастиц золота, например «green» методом, формируют их непосредственно в матрице полимера, что позволяет их создавать (в отличие от многих других частиц) бездефектными [15].

Колебательный спектр кластера Au_{10} лежит в низкочастотной области (до 200 cm^{-1}): валентные $Q(Au-Au)$ и деформационные $\delta(Au-Au-Au)$ колебания проявляются в области $\sim 130\text{--}160$ и $\sim 60\text{--}100\text{ cm}^{-1}$, соответственно, а неплоские χ колебания лежат в области до 50 cm^{-1} .

Дальнейший анализ результатов взаимодействия оснований нуклеиновых кислот с кластером золота основан на сравнении структуры и ИК спектров их комплексов (все вычисления проводились в базисе CEP/31G). Ранее вычисленные колебательные спектры оснований нуклеиновых кислот одинаково удовлетворительно воспроизводят экспериментальные спектры (частоты и интенсивности), с использованием как базиса 6-311/G++(d,p), так и базиса 6-31/G(d,p) [16, 17]. Учитывая это, нами были выполнены расчёты ИК спектров оснований нуклеиновых кислот в базисе CEP/31G и проведено их сравнение с ИК спектрами, вычисленными в базисе 31/G(d,p). В качестве примера на рис. 2 приведены ИК спектры Ade. Сравнение ИК спектров оснований нуклеиновых кислот, вычисленных в базисах 6-31/G(d,p) и CEP/31G, показывает, что базис CEP/31G может быть успешно использован для расчёта колебательных спектров оснований нуклеиновых кислот.

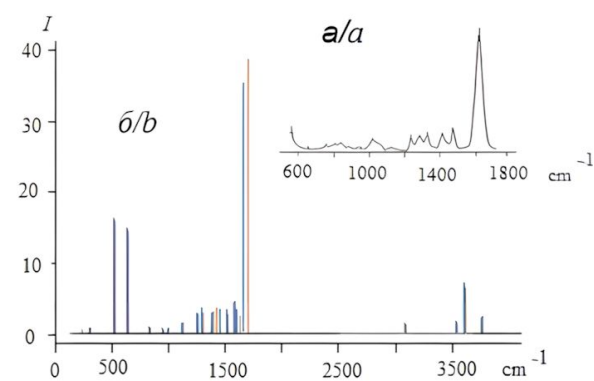


Рис. 2. Экспериментальный ИК спектр Ade [16] (а) и вычисленный ИК спектр методом B3LYP в базисах 6-31/G(d,p) (—) и CEP/31G (—) (б) (цвет онлайн)

Fig. 2. Experimental IR spectra of Ade [16] (a) and calculated by the B3LYP method in bases 6-31/G(d,p) (—) and CEP/31G (—) (b) (color online)

Сравнение ИК спектров Ade, вычисленных методом B3LYP в базисах 6-31/G(d,p) и CEP/31G



показывает, что частотные отклонения составляют не более 5%, а отклонения по интенсивности соответствующих полос поглощения – не более 10%. При этом наблюдается хорошее согласие вычисленных спектров с экспериментальным ИК спектром Ade, измеренным для изолированного состояния [16, 17].

Взаимодействие канонических форм оснований нуклеиновых кислот с кластером золота

На рис. 3 приведены оптимизированные молекулярные структуры, характеризующие взаимодействие канонических форм оснований нуклеиновых кислот Ade, Thy, Gua и Cyt с кластерами золота Au_{10} . Перед оптимизацией кластеры золота и молекулы оснований нуклеиновых кислот располагались параллельно друг другу на расстоянии 3.5–4 Å, что исключало образование каких-либо водородных связей.

В табл. 1 приведены характеристики предполагаемых водородных связей (ВС) $NH...Au$ – параметры водородного мостика и энергия ВС,

значение которой вычислялось как разница составляющих структурных фрагментов молекулярного комплекса $E_{BC} = E_{ОНК+Au} - E_{ОНК} - E_{Au}$ (ОНК – основания нуклеиновых кислот). Как отмечалось ранее, длины связей и углы водородных связей $Au...H-X$ не всегда являются надежными показателями силы взаимодействия, что связано с «агостичностью» взаимодействия $Au...H-X$ (в ранних работах $X = C$) [18, 19].

Действительно, молекулярные комплексы с пуриновыми основаниями Ade и Gua с кластерами золота Au_{10} при практически равных длинах, но разных углах водородного мостика (отличие на 46.7 град), имеют практически равные энергии ВС (см. табл. 1). А у комплексов с пиримидиновыми основаниями Thy и Cyt, напротив, при мало отличающихся углах водородных мостиков и разнице длин ВС на 0.33 Å, энергии ВС отличаются в ~ 1.5 раза. Здесь необходимо учитывать, что, во-первых, в комплексе $Gua-Au_{10}$ образуются две водородные связи, и, во-вторых, при образовании ВС оснований нуклеиновых кислот с золотой

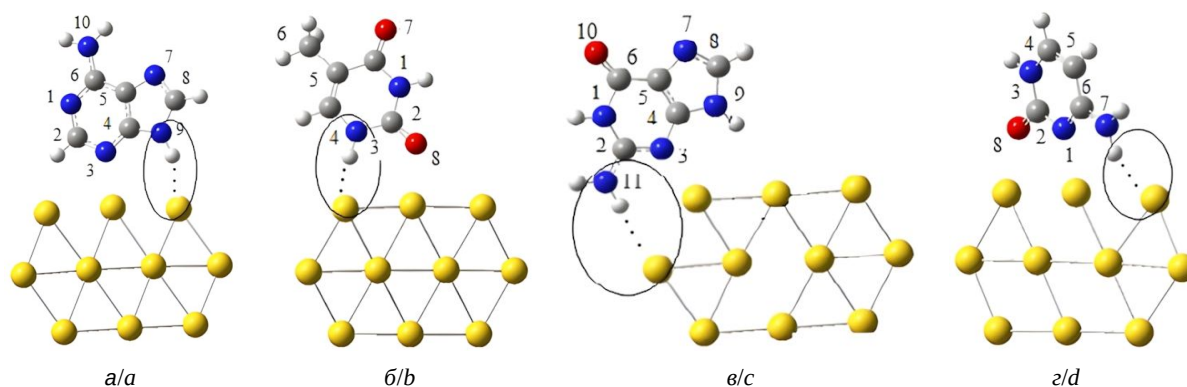


Рис. 3. Относительное расположение взаимодействия канонических форм Ade (а), Thy (б), Gua (в) и Cyt (г) с кластерами золота Au_{10} с нумерацией атомов оснований нуклеиновых кислот (цвет онлайн)

Fig. 3. Relative location of the interaction of the canonical forms Ade (a), Thy (b), Gua (c) and Cyt (d) with Au_{10} gold clusters with numbering of BNA atoms (color online)

Таблица 1 / Table 1

Параметры водородных связей молекулярных комплексов аминокислот и нанокластеров золота
Parameters of hydrogen bonds of molecular complexes of amino acids and gold nanocluster

Молекулярный комплекс / Molecular complex	ВС / HB	Длина ВС, Å / HB length, Å	Угол водородного мостика, град / Hydrogen bridge angle, deg	Энергия ВС, ккал/моль / HB energy, kcal/mol
Ade- Au_{10}	$N_9H... Au_{10}$	2.87	124.2	19.0
Thy- Au_{10}	$N_3H... Au_{10}$	2.58	153.8	10.8
Gua- Au_{10}	$N_{11}H... Au_{10}$	2.82	170.9	18.5
	$N_9H... Au_{10}$	2.94	158.4	–
Cyt- Au_{10}	$N_7H... Au_{10}$	2.85	147.9	16.0



пластинкой происходит удлинение длин связей Au–Au до $\sim 3.3\text{--}3.5$ Å с их последующим разрывом (см. рис. 3), поэтому сравнение энергий ВС для рассматриваемых комплексов не является корректным.

Поскольку важнейшей характеристикой силы ВС является электроотрицательность, были рассчитаны заряды на атомах, образующих ВС.

Ранее было показано, что низко скоординированные атомы золота обладают приблизительно одинаковой каталитической активностью [20]. При этом атомы золота на краях и углах наночастицы являются наиболее активными. Основное предположение, объясняющее активность золотых кластеров, связано с наличием у них большого количества атомов с недостаточным координационным окружением, то есть атомов на поверхности (или ребрах граней) наночастиц [20]. При уменьшении частиц до определённого размера плотность таких нескоординированных атомов на единицу объёма сильно возрастает. В настоящее время вопрос о влиянии водородной связи на каталитическую активность золотых нанокластеров не изучен. Кроме того, взаимодействие кластеров золота с различными молекулярными структурами приводит к изменению строения Au и перераспределению заряда в кластере.

Как видно из рис. 3, образование водородных связей оснований нуклеиновых кислот также происходит с атомами Au, расположенными по краям пластинки или углам. Как известно, образование водородных связей происходит меж-

ду электроотрицательными атомами. При этом наблюдается перераспределение зарядов на атомах кластера золота.

На рис. 4 приведены заряды на атомах золота в кластере Au₁₀, а в табл. 1 – их изменение в случае образования водородной связи с каноническими формами оснований нуклеиновых кислот. Заряды на атомах Au распределены неравномерно – на углах имеют отрицательный заряд (от -0.088 до -0.111), а между угловыми атома и внутри – положительный (от 0.015 до 0.272).

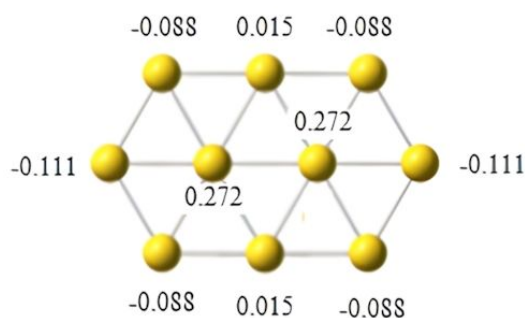


Рис. 4. Заряды по Малликену на атомах кластера Au₁₀

Fig. 4. Mulliken charges on Au₁₀ cluster atoms

Для учета каталитической активности кластера золота и силы взаимодействия атомов, в табл. 2 приведены значения зарядов атомов золота по Малликену для оснований нуклеиновых кислот и атомов золота, участвующих в образовании водородных связей. Заряды по Малликену

Таблица 2 / Table 2

Электроотрицательность (по Малликену) атомов, образующих водородную связь в молекулярных комплексах основания нуклеиновых кислот – Au₁₀

Electronegativity (according to Mulliken) of atoms forming a hydrogen bond in BNA – Au₁₀ molecular complexes

Молекулярный комплекс / Molecular complex	Составляющие комплекса и их электроотрицательность / Components of the complex and their electronegativity		
Ade–Au ₁₀	N ₉	H	Au ₁₀
	–0.013	0.381	–0.166 (–0.088)
Thy–Au ₁₀	N ₃	H	Au ₁₀
	–0.027	0.351	–0.180 (–0.088)
Gua–Au ₁₀	N ₁₁	H	Au ₁₀
	–0.303	0.355	–0.250 (–0.111)
	N ₉	H	Au ₁₀
Cyt–Au ₁₀	–0.012	0.353	–0.085 (0.015)
	N ₇	H	Au ₁₀
	–0.269	0.341	–0.206 (–0.088)

Примечание. В скобках указана электроотрицательность атомов Au₁₀ до взаимодействия с основаниями нуклеиновых кислот.

Note. The electronegativity of Au₁₀ atoms before interaction with nucleic acid bases is given in the brackets.



позволяют выполнить сравнительный анализ зарядов на атомах и их изменение при образовании водородных связей.

Как и ожидалось, взаимодействие между основаниями нуклеиновых кислот и атомами золота наблюдается для краевых атомов кластера Au_{10} . При этом электроотрицательность атомов золота увеличивается в ~ 2.1 – 2.3 раза, а заряды на атомах N пуриновых и пиримидиновых оснований отличаются в ~ 10 раз. Для Ade и Thy, а также одной из ВС Gua– Au_{10} , электроотрицательность атомов N, участвующих в образовании водородных связей, на порядок меньше, чем для Gua и Cyt. Сравнение электроотрицательности атомов, участвующих в образовании ВС, показывает, что сила образования водородных связей убывает в таком ряду: Gua– Au_{10} , Cyt– Au_{10} , Thy– Au_{10} и, наконец, Ade– Au_{10} .

Данная последовательность значительно отличается от той, которая была получена на основе изучения параметров водородного мостика и с учетом структурных изменений нанокластера золота.

Одной из важных характеристик ВС является смещения частот валентных колебаний атомов, участвующих в образовании ВС, и увеличение интенсивности соответствующих ИК полос поглощения. Для анализа результатов, полученных на основе значения электроотрицательностей атомов, были выполнены расчёты ИК спектров рассматриваемых комплексов и проведено их сравнение в области валентных колебаний

3000 – 4000 cm^{-1} . На рис. 5 приведены ИК спектры, а в табл. 3 – численные значения смещения частот и относительные изменения интенсивностей.

Наибольшие изменения частот наблюдаются для Gua и Cyt: симметричные колебания аминных групп NH_2 , а именно колебания связей $N_{11}H_2$ и N_7H_2 , смещаются в низкочастотную область практически на одну и ту же величину – 125 и 126 cm^{-1} соответственно (табл. 3). Для валентных колебаний N_3H и N_9H для Thy и Ade смещения частот при образовании ВС Thy... Au_{10} и Ade... Au_{10} составляют 113 и 86 cm^{-1} . Эти смещения подтверждают результаты анализа электроотрицательности атомов, согласно которым Gua и Cyt образуют более сильные ВС, чем Thy и Ade. Кроме того, для пуриновых оснований энергия взаимодействия кластера золота с Gua больше, чем для Ade, а для пиримидиновых оснований – для Cyt выше, чем для Thy. Аналогичные изменения наблюдаются и при сравнении относительных интенсивностей при образовании ВС (табл. 3).

Взаимодействие кластеров Au_{10} с анионами оснований нуклеиновых кислот и отрицательно заряженными парами ДНК

Важным моментом является определение характера взаимодействия Au_{10} с анионами оснований нуклеиновых кислот. Была выполнена оптимизация ряда структур, результаты которой приведены на рис. 6.

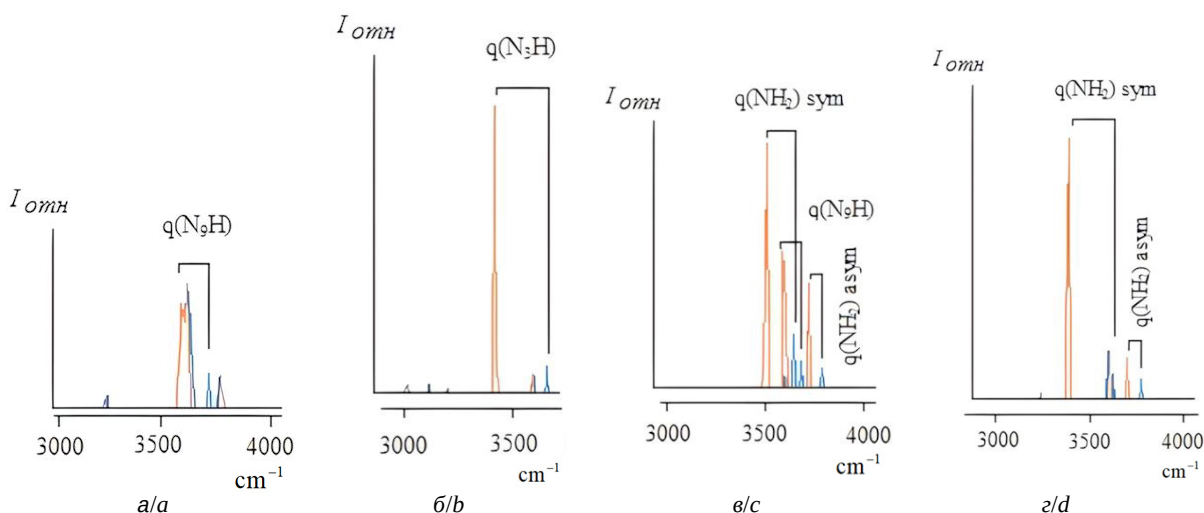


Рис. 5. Сравнение ИК спектров оснований нуклеиновых кислот Ade, Thy, Gua, Cyt (—) и молекулярных комплексов Ade... Au_{10} (а), Thy... Au_{10} (б), Gua... Au_{10} (в), Cyt... Au_{10} (г) (—) в области валентных колебаний 3000 – 4000 cm^{-1} (цвет онлайн)

Fig. 5. Comparison of IR spectra of BNA (Ade, Thy, Gua, Cyt —) and molecular complexes Ade... Au_{10} (a), Thy... Au_{10} (b), Gua... Au_{10} (c), Cyt... Au_{10} (d) (—) in the range of valence vibrations 3000 – 4000 cm^{-1} (color online)



Таблица 3 / Table 3

Изменение частот ($\Delta\nu = \nu_{\text{ОНК...Au}_{10}} - \nu_{\text{ОНК}}$, см⁻¹) и отношение абсолютных значений интенсивностей $I_{\text{ОНК}}/I_{\text{ОНК...Au}_{10}}$ валентных колебаний атомов, участвующих в образовании ВС

Frequency variation ($\Delta\nu = \nu_{\text{BNA...Au}_{10}} - \nu_{\text{BNA}}$, см⁻¹) and the ratio of absolute intensities of $I_{\text{BNA}}/I_{\text{BNA...Au}_{10}}$ valence vibrations of atoms involved in the formation of HB

Сравниваемые молекулярные соединения / Compared molecular compounds	Колебание / Oscillation	$\nu_{\text{ОНК}}/\nu_{\text{ОНК-Au}_{10}} / \nu_{\text{BNA}}/\nu_{\text{BNA-Au}_{10}}$	$\Delta\nu$, см ⁻¹ /см ⁻¹	$I_{\text{ОНК}}/I_{\text{ОНК-Au}_{10}} / I_{\text{BNA}}/I_{\text{BNA-Au}_{10}}$
Ade/Ade...Au ₁₀	N ₉ H	3674/3588	86	81/180
Thy/Thy...Au ₁₀	N ₃ H	3541/3428	113	163/816
Gua/Gua...Au ₁₀	N ₁₁ H ₂ (асим./asym.)	3781/3723	58	46/234
	N ₁₁ H ₂ (сим./sym.)	3630/3505	125	112/509
	N ₉ H	3672/3562	110	70/249
Cyt/Cyt...Au ₁₀	N ₇ H ₂ (асим./asym.)	3769/3692	77	38/121
	N ₇ H ₂ (сим./sym.)	3611/3485	126	96/532

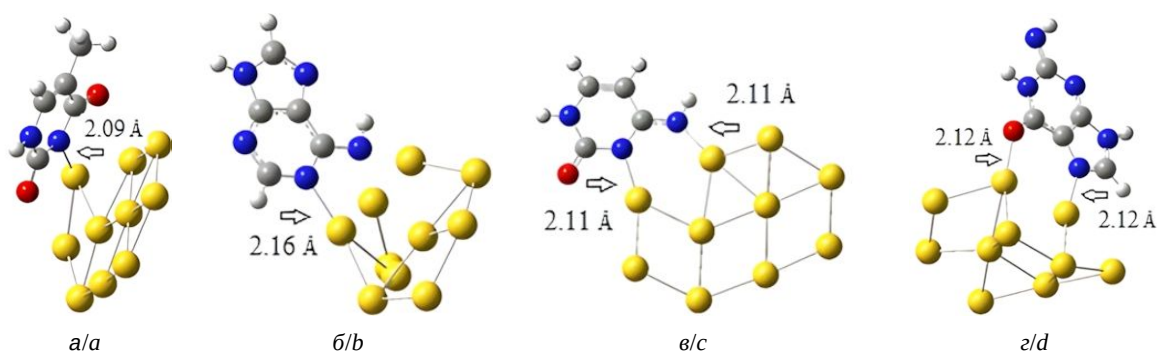


Рис. 6. Оптимизированные структуры анионов Thy (а), Ade (б), Cyt (в) и Gua (г) со значениями длин ковалентных связей
Fig. 6. Optimized structures of Thy (a), Ade (b), Cyt (c) and Gua (d) anions with covalent bond lengths

Основными особенностями взаимодействия кластеров золота с анионами оснований нуклеиновых кислот в отличие от нейтральных оснований являются, во-первых, значительные структурные изменения кластера Au₁₀, которые перестают иметь плоскую конфигурацию; во-вторых, образование ковалентных связей. Если для анионов Thy и Ade образуется одна ковалентная связь с Au₁₀, то для анионов Cyt и Gua – две. Длины ковалентных связей меняются в пределах 2.09–2.16 Å, а энергия их образования составляет ~140–150 ккал/моль. Частоты валентных колебаний связей Au-N и Au-O проявляется в области 520–560 см⁻¹, интенсивности полос которых в ИК спектрах являются очень слабыми.

Образование ковалентных связей анионов оснований нуклеиновых кислот блокирует образование неканонических пар и их дальнейшее бесконтрольное воспроизведение. В том случае, когда образование таких пар все же произошло, то угол, под которым такие пары располага-

ются друг относительно друга, составляет для разных пар от 120 до 160 град. В качестве примера на рис. 7 приведена пара Ade-Thy*. Взаимодействие между кластерами золота с неканоническими парами характеризуется слабыми ван-дер-ваальсовыми силами.

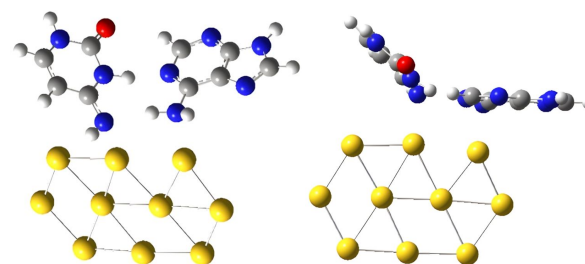


Рис. 7. Геометрическая структура неканонической пары Ade-Thy*

Fig. 7. Geometric structure of the non-canonical Ade-Thy* pair

Очевидно, что влияние золотых нанопластинок на геометрическое расположение неканонических пар не дает возможности образовывать



из них нити ДНК, где основания нуклеиновых кислот в комплементарных парах расположены в плоскости.

Заключение

Исследование особенностей взаимодействия золотых нанокластеров Au_{10} с основаниями нуклеиновых кислот проводилось в несколько этапов.

Во-первых, был выполнен анализ водородных связей, образующихся между золотыми пластинками золота и каноническими формами оснований нуклеиновых кислот. Показано, что параметры водородного мостика меняются: длина ВС лежит в пределах 2.58–2.94 Å, а углы – от 124.2 до 170.9 град. Но об энергии ВС, которая меняется от 10.8 до 19.0 ккал/моль, однозначно судить по параметрам водородного мостика нельзя.

Для более точного определения силы взаимодействия между основаниями нуклеиновых кислот и золотыми частицами была рассмотрена каталитическая активность золотых нанокластеров на основе оценки величины зарядов. Для этого были определены изменения зарядов по Малликену на атомах золота и проведено сравнение зарядов до и после образования водородных связей с каноническими формами оснований нуклеиновых кислот. Было показано, что сила образования водородных связей убывает в ряду $Gua-Au_{10}$, $Cyt-Au_{10}$, $Thy-Au_{10}$ и $Ade-Au_{10}$, причем эта последовательность отличается от той, которая была получена на основе изучения параметров водородного мостика.

Для уточнения силы водородной связи были вычислены ИК спектры и проведено сравнение спектров между основаниями нуклеиновых кислот и комплексами основания нуклеиновых кислот+нанокластер золота. Были проанализированы смещения частот водородных связей и изменения интенсивностей полос поглощения для колебаний валентных связей NH. Эти смещения подтверждают результаты анализа электроотрицательности атомов, согласно которым Gua и Cyt образуют более сильные ВС, чем Thy и Ade .

Во-вторых, как показало исследование, при взаимодействии кластеров Au_{10} с анионами оснований нуклеиновых кислот и отрицательно заряженными парами ДНК между ними происходят значительные структурные изменения кластера Au_{10} и образование ковалентных связей. Такие изменения не дают возможности образовывать классические нити ДНК, где основания

нуклеиновых кислот в комплементарных парах расположены в плоскости. Образование ковалентных связей анионов оснований нуклеиновых кислот блокирует образование неканонических пар и их дальнейшее бесконтрольное воспроизведение.

Список литературы

1. Dykman L. A., Khlebtsov N. G. Gold Nanoparticles in Biology and Medicine: Recent Advances and Prospects // *Acta Naturae*. 2011. Vol. 3, № 2. P. 34–55. <https://doi.org/10.32607/20758251-2011-3-2-34-56>
2. Елагин В. В., Бугрова М. Л., Горшкова Е. Н., Сергеева Е. А., Загайнова Е. В. Комплексное исследование взаимодействия золотых наностержней с раковыми клетками // *Современные технологии в медицине*. 2014. Т. 6, № 4. С. 26–37.
3. Пичугина Д. А., Мажуга А. Г., Шестаков А. Ф. Наночастицы золота: получение, строение, свойства и применения // *Органические и гибридные наноматериалы: тенденции и перспективы* / под ред. В. Ф. Разумова, М. В. Ключева. Иваново : Ивановский государственный университет, 2013. С. 147–180.
4. Chen J., Glaus C., Laforest R., Zhang Q., Yang M., Gidding M., Welch M. J., Xia Y. Gold nanocages as photothermal transducers for cancer treatment // *Small*. 2010. Vol. 6, № 7. P. 811–817. <https://doi.org/10.1002/smll.200902216>
5. Schmidbaur H., Raubenheimer H. G., Dobrzańska L. The gold-hydrogen bond, Au-H, and the hydrogen bond to gold, Au...HX // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43, № 1. P. 345–380. <https://doi.org/10.1039/c3cs60251f>
6. Pyykko P. Theoretical chemistry of gold. II // *Inorganica Chimica Acta*. 2005. Vol. 358. P. 4113–4130. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.06.028>
7. Häkkinen H. Ligand-protected gold nanoclusters as superatoms – insights from theory and computations // *Frontiers of Nanoscience*. 2012. Vol. 3, № 1. P. 129–157. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096357-0.00004-2>
8. Pei Y., Zeng X. C. Investigating the structural evolution of thiolate protected gold clusters from first-principles // *Nanoscale*. 2012. Vol. 4, № 14. P. 4054–4072. <http://doi.org/10.1039/c2nr30685a>
9. Шулимович Т. В., Наслузова О. И., Шор А. М., Наслузов В. А., Рубайло А. И. Квантово-химический расчет структуры и энергии нуклеации наноразмерных кластеров золота на поверхности $\alpha-Al_2O_3(0001)$ // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2008. Т. 1, № 1. С. 71–79.
10. Jamshidi Z., Farhangian H., Tehrani Z. A. Glucose interaction with Au, Ag, and Cu clusters: Theoretical investigation // *Int. J. of Quant. Chem.* 2013. Vol. 113, № 8. P. 1062–1070. <https://doi.org/10.1002/qua.24122>
11. Saenger W. Principles of nucleic acid structure. New York : Springer-Verlag, 1984. 556 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-5190-3>
12. Ten G. N., Nechaev V. V., Pankratov A. N., Baranov V. I. Hydrogen bonding effect on the structure and vibrational spectra of complementary pairs of nucleic acid bases.



- I. Adenine-Uracil // J. Struct. Chem. 2010. Vol. 51, № 3. P. 453–462. <https://doi.org/10.1007/s10947-010-0067-2>
13. Nowak M. J., Lapinski L., Fulara J. Matrix isolation studies of cytosine: The separation of the infrared spectra of cytosine tautomers // Spectrochim. Acta. 1989. Vol. 45 A, № 2. P. 229–242. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(89\)80129-1](https://doi.org/10.1016/0584-8539(89)80129-1)
14. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M. et al. Gaussian 09. Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009. 394 p.
15. Makarov V. V., Love A. J., Sinitsyna O. V., Makarova S. S., Yaminsky I. V., Taliansky M. E., Kalinina N. O. «Green» nanotechnologies: Synthesis of metal nanoparticles using plants // Acta Naturae. 2014. Vol. 6, № 1 (20). P. 35–44. <https://doi.org/10.32607/20758251-2014-6-1-35-44>
16. van Zundert Gydo C. P., Jaqx S., Berden G., Bakker J. M., Kleinermaans K., Oomens J., Rijs A. M. IR spectroscopy of isolated neutral and protonated adenine and 9-methyladenine // Chem. Phys. Chem. 2011. Vol. 12, № 10. P. 1921–1927. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100133>
17. Novak M. J., Lapinski L., Kwiatkowski J. Molecular structure and infrared spectra of adenine. Experimental matrix isolation and density functional theory of adenine ¹⁵N isotopomers // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100, № 9. P. 3527–3534. <https://doi.org/10.1021/jp9530008>
18. Suresh Kumar N. V., Rai S., Singh H. A theoretical study on interaction of proline with gold cluster // Bull. Mater. Sci. 2012. Vol. 35. P. 291–295. <https://doi.org/10.1007/s12034-012-0314-6>
19. Rai S., Singh H., Priyakumar U. D. Binding to gold nanocluster alters the hydrogen bonding interactions and electronic properties of canonical and size expanded DNA base pairs // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 49408–49419. <https://doi.org/10.1039/C5RA04668H>
20. Hvolbæk B., Janssens, T. V. W., Clausen B. S., Falsig H., Christensen C. H., Nørskov J. K. Catalytic activity of Au nanoparticles // Nano Today. 2007. Vol. 2, № 4. P. 14–18. [https://doi.org/10.1016/S1748-0132\(07\)70113-5](https://doi.org/10.1016/S1748-0132(07)70113-5)
- prospect]. Ivanovo, Ivanovo State University Publ., 2013, pp. 147–180 (in Russian).
4. Chen J., Glaus C., Laforest R., Zhang Q., Yang M., Gidding M., Welch M. J., Xia Y. Gold nanocages as photothermal transducers for cancer treatment. *Small*, 2010, vol. 6, iss. 7, pp. 811–817. <https://doi.org/10.1002/smll.200902216>
5. Schmidbaur H., Raubenheimer H. G., Dobrzańska L. The gold-hydrogen bond, Au-H, and the hydrogen bond to gold, Au...HX. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, vol. 43, iss. 1, pp. 345–380. <https://doi.org/10.1039/c3cs60251f>
6. Pyykko P. Theoretical chemistry of gold. II. *Inorganica Chimica Acta*, 2005, vol. 358, pp. 4113–4130. <http://doi.org/10.1016/j.ica.2005.06.028>
7. Häkkinen H. Ligand-protected gold nanoclusters as superatoms – insights from theory and computations. *Frontiers of Nanoscience*, 2012, vol. 3, iss. 1, pp. 129–157. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096357-0.00004-2>
8. Pei Y., Zeng X. C. Investigating the structural evolution of thiolate protected gold clusters from first-principles. *Nanoscale*, 2012, vol. 4, iss. 14, pp. 4054–4072. <https://doi.org/10.1039/c2nr30685a>
9. Shulimovich T. V., Nasluzova O. I., Shor A. M., Nasluzov V. A., Rubailo A. I. Quantum chemical calculation of the structure and nucleation energy of nanoscale gold clusters on the surface of α-Al₂O₃(0001). *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2008, vol. 1, iss. 1, pp. 71–79 (in Russian).
10. Jamshidi Z., Farhangian H., Tehrani Z. A. Glucose interaction with Au, Ag, and Cu clusters: Theoretical investigation. *Int. J. of Quant. Chem.*, 2013, vol. 113, iss. 8, pp. 1062–1070. <https://doi.org/10.1002/qua.24122>
11. Saenger W. *Principles of nucleic acid structure*. New York, Springer, 1984. 556 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-5190-3>
12. Ten G. N., Nechaev V. V., Pankratov A. N., Baranov V. I. Hydrogen bonding effect on the structure and vibrational spectra of complementary pairs of nucleic acid bases. I. Adenine-Uracil. *J. Struct. Chem.*, 2010, vol. 51, no. 3, pp. 453–462. <https://doi.org/10.1007/s10947-010-0067-2>
13. Nowak M. J., Lapinski L., Fulara J. Matrix isolation studies of cytosine: The separation of the infrared spectra of cytosine tautomers. *Spectrochim. Acta*, 1989, vol. 45 A, no. 2, pp. 229–242. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(89\)80129-1](https://doi.org/10.1016/0584-8539(89)80129-1)
14. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M. et al. *Gaussian 09*. Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009. 394 p.
15. Makarov V. V., Love A. J., Sinitsyna O. V., Makarova S. S., Yaminsky I. V., Taliansky M. E., Kalinina N. O. “Green” nanotechnologies: Synthesis of metal nanoparticles using plants. *Acta Naturae*, 2014. Vol. 6, no. 1 (20). P. 35–44. <https://doi.org/10.32607/20758251-2014-6-1-35-44>

References

1. Dykman L. A., Khlebtsov N. G. Gold Nanoparticles in Biology and Medicine: Recent Advances and Prospects. *Acta Naturae*, 2011, vol. 3, iss. 2, pp. 34–55. <https://doi.org/10.32607/20758251-2011-3-2-34-56>
2. Elagin V. V., Bugrova M. L., Gorshkova E. N., Sergeeva E. A., Zagainova E. V. A comprehensive study of the interaction of gold nanorods with cancer cells. *Modern Technologies in Medicine*, 2014, vol. 6, no. 4, pp. 26–37 (in Russian).
3. Pichugina D. A., Mazhuga A. G., Shestakov A. F. Gold nanoparticles: preparation, structure, properties and applications. In: *Organicheskie i gibridnye nanomaterialy: tendentsii i perspektivy* [Razumov V. F., Klyuev M. V., eds. Organic and hybrid nanomaterials: Trends and



16. van Zundert Gydo C. P., Jaqx S., Berden G., Bakker J. M., Kleiermanns K., Oomens J., Rijs A. M. IR spectroscopy of isolated neutral and protonated adenine and 9-methyladenine. *Chem. Phys. Chem.*, 2011, vol. 12, iss. 10, pp. 1921–1927. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100133>
17. Novak M. J., Lapinski L., Kwiatkowski J. Molecular structure and infrared spectra of adenine. Experimental matrix isolation and density functional theory of adenine ¹⁵N isotopomers. *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, no. 9, pp. 3527–3534. <https://doi.org/10.1021/jp9530008>
18. Suresh Kumar N. V., Rai S., Singh H. A theoretical study on interaction of proline with gold cluster. *Bull. Mater. Sci.*, 2012, vol. 35, pp. 291–295. <https://doi.org/10.1007/s12034-012-0314-6>
19. Rai S., Singh H., Priyakumar U. D. Binding to gold nanocluster alters the hydrogen bonding interactions and electronic properties of canonical and size expanded DNA base pairs. *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, pp. 49408–49419. <https://doi.org/10.1039/C5RA04668H>
20. Hvolbæk B., Janssens, T. V. W., Clausen B. S., Fal-sig H., Christensen C. H., Nørskov J. K. Catalytic activity of Au nanoparticles. *Nano Today*, 2007, vol. 2, no. 4, pp. 14–18. [https://doi.org/10.1016/S1748-0132\(07\)70113-5](https://doi.org/10.1016/S1748-0132(07)70113-5)

Поступила в редакцию 24.11.2024; одобрена после рецензирования 31.01.2025;
принята к публикации 17.02.2025; опубликована 30.06.2025

The article was submitted 24.11.2024; approved after reviewing 31.01.2025;
accepted for publication 17.02.2025; published 30.06.2025



ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 167–177
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 167–177
<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-167-177>, EDN: TGFWME

Научная статья
УДК 537.9:538.9:538.915

Квантовые шайбы в сильном магнитном поле – носители электронных состояний с управляемыми квантовыми числами

А. М. Мандель^{1✉}, В. Б. Ошурко^{1,2}, Е. Е. Карпова¹, К. Г. Соломахо¹

¹Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», Россия, 127994, г. Москва, Вадковский пер., д. 3А

²Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Россия, 119991, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38

Мандель Аркадий Михайлович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики, arkadimandel@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-7516-2596>, AuthorID: 154243

Ошурко Вадим Борисович, доктор физико-математических наук, ¹заведующий кафедрой физики, ²ведущий научный сотрудник, vbo08@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8566-6407>, AuthorID: 53808

Карпова Елена Евгеньевна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики, ekarpova1@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0007-3454-9033>, AuthorID: 637662

Соломахо Кирилл Георгиевич, старший преподаватель кафедры физики, kirgeosol@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7515-8564>, AuthorID: 881263

Аннотация. Рассмотрены электронные состояния плоских тонких квантовых колец прямоугольного сечения («квантовых шайб»), толщина которых h , внутренний радиус R_{in} и внешний R_{ex} связаны соотношениями $h \ll R_{ex} - R_{in} \ll R_{in}$. Установлено, что такого типа узкозонные гетероструктуры в широкозонной матрице могут стать базовыми элементами для спинтронных систем. Их спектр во внешнем магнитном поле можно свести к единственному устойчивому уровню, все квантовые числа которого (спиновое в том числе) контролируются внешним полем. Это доказано как численными расчетами, так и приближенными аналитическими оценками, проясняющими механизм формирования такого состояния. Из-за сохранения незатухающего квантового тока и связанного с ним магнитного момента состояния эти более устойчивы, чем в идеальных квантовых точках с похожим спектром. Рассмотрены варианты изменения спинового состояния локализованного на шайбе электрона продольным магнитным полем.

Ключевые слова: квантовая шайба, внешнее магнитное поле, состояния с управляемыми квантовыми числами, элементы спинтронных систем

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-29-00559, https://rscf.ru/prjcard_int?23-29-00559).

Для цитирования: Мандель А. М., Ошурко В. Б., Карпова Е. Е., Соломахо К. Г. Квантовые шайбы в сильном магнитном поле – носители электронных состояний с управляемыми квантовыми числами // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 167–177. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-167-177>, EDN: TGFWME

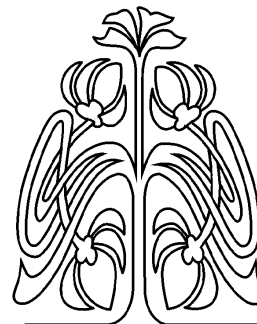
Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

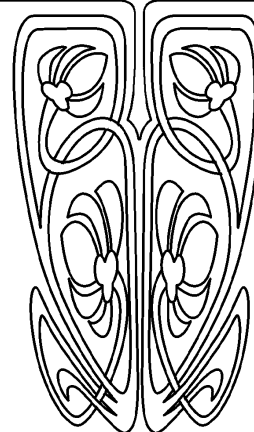
Quantum shims in a strong magnetic field – carriers of electronic states with controllable quantum numbers

А. М. Mandel^{1✉}, V. B. Oshurko^{1,2}, E. E. Karpova¹, K. G. Solomakhov¹

© Мандель А. М., Ошурко В. Б., Карпова Е. Е., Соломахо К. Г., 2025



**НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ**





¹ Moscow State University of Technology "STANKIN", 3A Vadkovsky Side St., Moscow 127994, Russia

² Scientific Center for Wave Research, A. M. Prokhorov Institute of General Physics, Russian Academy of Sciences, 38 Vavilova St., Moscow 119991, Russia

Arkady M. Mandel, arkadimandel@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-7516-2596>, AuthorID: 154243

Vadim B. Oshurko, vbo08@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8566-6407>, AuthorID: 53808

Elena E. Karpova, ekarpova1@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0007-3454-9033>, AuthorID: 637662

Kirill G. Solomakho, kirgeosol@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7515-8564>, AuthorID: 881263

Abstract. Background and Objectives: One of the most promising properties of thin quantum rings – their selective properties for localized electrons in a magnetic field – is practically not discussed in the modern literature. Meanwhile, the spectrum of such rings can be reduced to a single stable level, all quantum numbers of which (including spin number) are controlled by the magnetic field. The electronic states of flat thin quantum rings of rectangular cross section, whose thickness h , inner radius R_{in} and outer radius R_{ex} are related by the relations $h \ll R_{ex} - R_{in} \ll R_{in}$, are considered; hereinafter we will call them “quantum shims”. This paper is devoted to select the parameters of a quantum shim so that it holds an electron only in a particular spin state. **Materials and Methods:** The equations for the radial function, which are of primary physical interest, are obtained by analytically solving the Schrödinger equation for this structure. **Results:** It has turned out that narrow-gap quantum shims in a wide-gap matrix have the most pronounced and fully controllable selection properties. To keep an electron in such a shim at a single stable level, an external homogeneous magnetic field of strictly defined strength is required. Each set of quantum numbers – radial, orbital and spin – corresponds to a unique value of field strength stabilizing this level. **Conclusion:** It has been found that this type of narrow-gap heterostructures in a wide-gap matrix can become basic elements for spintronic systems. Their spectrum in an external magnetic field can be reduced to a single stable level, all quantum numbers of which (spin including) are controlled by the external field. We have considered variants of changing the spin state of an electron localized on a shim by a longitudinal magnetic field.

Keywords: quantum ring, external magnetic field, states with controlled quantum numbers, elements of spintronic systems

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 23-29-00559, https://rscf.ru/prjcard_int?23-29-00559).

For citation: Mandel A. M., Oshurko V. B., Karpova E. E., Solomakho K. G. Quantum shims in a strong magnetic field – carriers of electronic states with controllable quantum numbers. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 167–177 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-167-177>, EDN: TGFWME

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

Введение.

Постановка задачи и планируемые результаты

Литература, посвященная гетероструктурам типа квантовых колец и различным способам их применения, весьма обширна (см., например, [1–16]). Незатухающий квантовый ток (persistent currents), управляемый эффект Ааронова-Бома, дробное квантование магнитного потока, весьма специфическое спин-орбитальное взаимодействие и т. д. – все это представляет интерес для фундаментальной физики и важно для технических приложений.

Однако одно из самых перспективных свойств именно тонких квантовых колец – их селективные свойства для локализованных электронов в магнитном поле – в литературе, насколько нам известно, вообще не обсуждается. Между тем, спектр таких колец (при определенных геометрических и зонных параметрах) можно свести к единственному устойчивому уровню, все квантовые числа которого (в том числе спиновое) контролируются магнитным полем. Отметим, что термин «сильное магнитное поле» в названии статьи подразумевает, что воздействие поля на волновые функции описывается вне рамок теории возмущений. Ранее

подобный спектр считался присущим только идеальным квантовым точкам [17–19]. Далее мы будем для краткости называть «квантовыми шайбами» кольца, толщина которых h в нормальном к их плоскости направлении, внутренний R_{in} и внешний R_{ex} радиусы связаны соотношением

$$h \ll R_{ex} - R_{in} \ll R_{in}. \quad (1)$$

Увидеть селективные свойства квантовой шайбы можно только при адекватном выборе удерживающего потенциала, не предусматривающего конфайнмент для связанного электрона. В известной нам литературе это делается крайне редко. Обычно удерживающий радиальный потенциал кольца вообще не выписывают, постулируя, что кольцо локализует любое необходимое число электронов (см. обзоры [1, 2, 9, 10, 13, 14]). Реже ищут связанные состояния в потенциале с бесконечно растущей асимптотикой типа параболического (как в «чистом» магнитном поле в безграничной среде) или Тана – Инксона [3]. Маскируют селективные свойства также сильные спин-орбитальные взаимодействия, запутывающие спиновые состояния локализованных электронов и значительно усложняющие вид волновых функций и незатухающего тока



в магнитном поле [5–8, 11–12, 15–16]. Редчайшее известное нам исключение – работа [4], о чем подробнее пойдет речь ниже.

В результате ценность плоских кольцевых гетероструктур именно для решения задач спинтроники остается совершенно нераскрытой. Основная цель предлагаемой работы – сделать некоторый шаг в этом, насколько нам известно, сравнительно новом направлении. Мы ожидаем, что параметры квантовой шайбы можно подобрать так, что она будет удерживать электрон только в определенном спиновом состоянии. Состояние с противоположным спином будет вытесняться в зону проводимости матрицы. Это возможно для состояния с небольшой энергией связи при достаточном размере зеemannовской щели. Существуют различные варианты менять спин локализованного на шайбе электрона, управляя внешним магнитным полем.

1. Квантовая шайба в магнитном поле.

Система уравнений Шредингера и граничные условия

В самом общем виде одноэлектронные состояния в квантовых кольцах описывают уравнением Паули с гамильтонианом

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V + \hat{H}_B + \alpha \hat{H}_R + \beta \hat{H}_D,$$

где \hat{H}_0 – кинетическая часть, V – удерживающий потенциал электрона в кольце, \hat{H}_B – член, описывающий взаимодействие электрона с магнитным полем, \hat{H}_R и \hat{H}_D – гамильтонианы спин-орбитального взаимодействия типа Рашбы и Дрессельхауса соответственно. Чтобы продемонстрировать основную идею работы максимально просто, оставим в гамильтониане только три первых слагаемых. Другими словами, на первом этапе рассматривать спин-орбитальные взаимодействия мы не будем. Из соображений симметрии ясно, что принципиально изменить ситуацию они не могут, но основную цель статьи – продемонстрировать селективные свойства квантовых шайб в магнитном поле – спин-орбитальные взаимодействия значительно осложняют. Отметим только, что взаимодействие типа Дрессельхауса проявляется обычно в электрическом или световом поле, что в нашем случае не очень актуально. Взаимодействие типа Рашбы связано с нарушением зеркальной симметрии в нормальном к плоскости шайбы направлении [3, 7].

Тем не менее, в целом ряде полупроводниковых гетероструктур (InAs/AlSb, Si/SiGe и т. д.) и им можно пренебречь ввиду относительной малости. Кроме того, мы рассматриваем квантовую шайбу не на свободной поверхности матрицы, а в симметричном по оси z окружении.

Центральный момент здесь – адекватный выбор удерживающего потенциала шайбы, допускающего выход электрона в зону проводимости матрицы. Будем считать, что узкая квантовая шайба при $r < R_{in}$ (в материале матрицы) является широкозонным полупроводником, внутри кольца при $R_{in} < r < R_{ex}$ – узкозонным материалом, а при $r > R_{ex}$ – вакуумом. Другими словами, квантовая шайба является тонким и узким «кольцевым внедрением» в цилиндрическую квантовую нить (матрицу) широкозонного полупроводника круглого сечения радиуса R_{ex} . Поэтому удерживающий потенциал можно представить в виде

$$V = \begin{cases} 0, & r < R_{in}, \\ -\Delta E_c, & R_{in} < r < R_{ex}, -h/2 < z < h/2; \\ U, & r > R_{ex}, \end{cases} \quad (2)$$

где $-\Delta E_c$ – скачок дна зоны проводимости на гетерогранице¹, U – внешняя работа выхода электрона со дна зоны проводимости материала шайбы (электронное сродство). Энергия отсчитывается от дна зоны проводимости матрицы (материала барьера), как обычно в подобных случаях. Квантовая шайба является тонкой, ее геометрические параметры удовлетворяют условию (1). Система таких квантовых шайб показана на рис. 1.

Уравнение Шредингера для пространственной части волновой функции электронных компонентов кейновских 8-компонентных «тетрапиноров» $\Psi_{nl0}(r, \varphi, z)$ в однородном продольном магнитном поле имеет вид [18, 19]:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m_{ex}^*} \frac{\partial^2 \Psi_{nl0}}{\partial z^2} - \frac{\hbar^2}{2m_{ex}^* r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Psi_{nl0}}{\partial r} \right) - \\ & - \frac{\hbar^2}{2m_{ex}^* r^2} \frac{\partial^2 \Psi_{nl0}}{\partial \varphi^2} - i \frac{e \hbar B}{2m_{ex}^*} \frac{\partial \Psi_{nl0}}{\partial \varphi} + \frac{e^2 B^2}{8m_{ex}^*} r^2 \Psi_{nl0} = \\ & = \left(\varepsilon_{nl0} - E_c(B) \pm \frac{g_{ex}}{2} \mu_B B \right) \Psi_{nl0}; \quad r < R_{in}. \end{aligned} \quad (3a)$$

¹ Ввиду малых геометрических размеров квантовой шайбы ее зонная структура «не успевает» сформироваться до характерного для объемного материала вида, так что ΔE_c может не совпадать с разностью уровней дна зон проводимости материалов матрицы и шайбы. Для размерного квантования такая ситуация вполне типична.

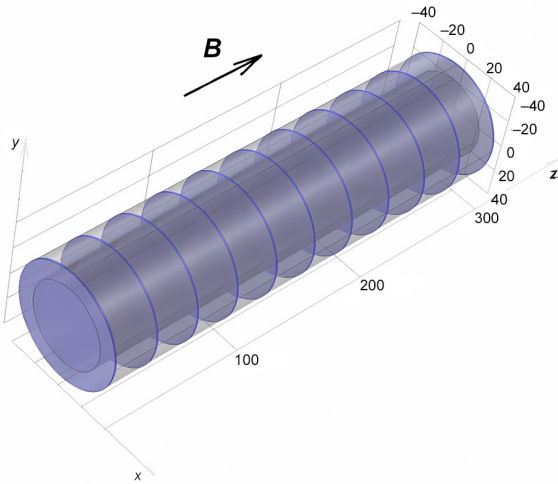


Рис. 1. Система параллельных узкозонных квантовых шайб, впрыснутых в матрицу широкозонного полупроводника в магнитном поле (цвет онлайн)

Fig. 1. System of parallel narrow-gap quantum shims pressed into a matrix of a wide-gap semiconductor in a magnetic field (color online)

$$\begin{aligned} & \frac{\hbar^2}{2m_{\text{ex}}^*} \frac{\partial^2 \psi_{nl0}}{\partial z^2} - \frac{\hbar^2}{2m_{\text{in}}^*} r \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \psi_{nl0}}{\partial r} \right) - \\ & - \frac{\hbar^2}{2m_{\text{in}}^* r^2} \frac{\partial^2 \psi_{nl0}}{\partial \phi^2} - i \frac{e\hbar B}{2m_{\text{in}}^*} \frac{\partial \psi_{nl0}}{\partial \phi} + \frac{e^2 B^2}{8m_{\text{in}}^*} r^2 \psi_{nl0} = \\ & = \left(\Delta E_c + \varepsilon_{nl0} - E_c(B) \pm \frac{g_{\text{in}}}{2} \mu_B B \right) \psi_{nl0}, \end{aligned} \quad (3b)$$

$$R_{\text{in}} < r < R_{\text{ex}}, \quad -h/2 < z < h/2;$$

$$\begin{aligned} & - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_{nl0}}{\partial z^2} - \frac{\hbar^2}{2mr} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \psi_{nl0}}{\partial r} \right) - \\ & - \frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial^2 \psi_{nl0}}{\partial \phi^2} - i \frac{e\hbar B}{2m} \frac{\partial \psi_{nl0}}{\partial \phi} + \frac{e^2 B^2}{8m} r^2 \psi_{nl0} = \\ & = (-U - E_c(B) + \varepsilon_{nl0} \pm \mu_B B) \psi_{nl0}, \quad r > R_{\text{ex}}. \end{aligned} \quad (3c)$$

Здесь m – масса свободного электрона, m_{ex}^* – эффективная масса электрона в окрестности дна зоны проводимости материала матрицы, а $m_{\text{in}}^*(R_{\text{in}}, R_{\text{ex}})$ – эффективная масса электрона в материале шайбы для радиального и углового движения. Последняя существенно зависит от геометрических размеров шайбы [18, 20]. Можно считать, что продольная масса в шайбе, связанная с движением по оси z , практически не перенормируется ввиду малости \hbar и совпадает с m_{ex}^* . К сожалению, в отношении поперечной

массы этого уже сказать нельзя, что существенно усложняет задачу. Именно по этой причине в (3b) входят две разные массы. g_{ex} и $g_{\text{in}}(R_{\text{in}}, R_{\text{ex}})$ – соответственно факторы Ланде в материале барьера и в материале шайбы, причем последний еще более существенно зависит от параметров шайбы. Естественно, в вакууме $g = 2$, что учтено в (3c). Переменные r , ϕ и z – координаты цилиндрической системы, $\varepsilon_{nl0} < 0$ – энергия связанного уровня в шайбе, n и l – квантовые числа радиального и углового движения соответственно, 0 – квантовое число, задающее минимальный энергетический уровень продольного движения². Ввиду малости \hbar этот уровень будет «вытесняться» к верхнему краю ямы, так что состояние электрона в шайбе будет слабосвязанным [21]. В уравнениях (3) B – индукция магнитного поля, $\mu_B = e\hbar/2m$ – магнетон Бора. Содержащее его последнее слагаемое в правой части – энергия взаимодействия спина с магнитным полем; разные знаки соответствуют различной ориентации спина. Дырочные компоненты огибающих кейновских функций в данной постановке рассматривать бессмысленно, что далее будет видно. Отметим, что на фоне $U \approx 5$ эВ можно пренебречь всеми остальными слагаемыми в правой части (3c).

В энергетическую часть введено слагаемое $E_c(B)$, явно учитывающее тот факт, что уровень дна зоны проводимости, от которого отсчитывается энергия, тоже расщепляется (по Зееману) и сдвигается в магнитном поле. Для не очень сильного (неквантующего) магнитного поля, когда уровни Ландау сливаются в квазиклассическую подзону (именно с такими полями обычно имеют дело в лабораторных условиях), дно зоны проводимости матрицы эволюционирует в магнитном поле по закону [18, 20]

$$E_c(B) = \mu_B B \left(\frac{m}{m_{\text{ex}}^*} - \frac{g_{\text{ex}}}{2} \right),$$

где g_{ex} для определенности предполагается положительным (то есть на дне зоны проводимости матрицы – состояние со спином против поля). Обычно считается, что $E_c(B)$ медленно растет, т. е. магнитное поле увеличивает эффективную энергию связи и стабилизирует тем самым связанные состояния. Однако вполне возможна и обратная ситуация, учитывая разнообразие свойств кристаллов. Рубежными между этими

²По известной классификации Флюгге, это минимальный симметричный уровень. Следующий в яме уже «не умещается», т. к. в силу малости \hbar уровни вертикально движения сильно разрежены.



противоположными тенденциями являются характеристики вакуумных электронов

$$m^* = m, g = 2, E_c(B) = 0 = \text{const},$$

дающие «неподвижное» по энергии основное состояние. Как показано в [22, 23], даже в этом случае магнитное поле играет роль катализатора в пороговых квантовополевых реакциях, т. е. дестабилизирует связанные состояния и ускоряет распады. Важно, что спин при этом играет решающую роль, так что игнорировать его, несмотря на явно нерелятивистский характер решаемых задач, категорически недопустимо.

Решение уравнения (3) будем искать в виде

$$\Psi_{nl0}(r, \varphi, z) = \Psi_{nl}(r) \cos(k_0 z) \exp(-il\varphi), \quad (4)$$

поскольку структура продольного и углового компонентов очевидны. Орбитальное квантовое число l целое и задает орбитальный момент локализованного на шайбе электрона. Точное значение k_0 определяется из известного трансцендентного уравнения [21]

$$k_0 h \cdot \text{tg}(k_0 h) = (2m_{\text{ex}}^* \Delta E_c \hbar^2 / \hbar^2 - (k_0 h)^2)^{1/2}.$$

Для данного случая слабосвязанного состояния хорошо работает аналитическое приближение

$$k_0 \approx 2m_{\text{ex}}^* \Delta E_c \hbar / \hbar^2. \quad (5)$$

После подстановки решения (4) в (3) получаем уравнения для радиальной функции, представляющие основной физический интерес

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{\text{ex}}^* r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\Psi_{nl}(r)}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 q_{\text{ex}}^2}{2m_{\text{ex}}^* r^2} \Psi_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} \Psi_{nl}(r), \quad r < R_{\text{in}}; \quad (6a)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{\text{in}}^* r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\Psi_{nl}(r)}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 q_{\text{in}}^2}{2m_{\text{in}}^* r^2} \Psi_{nl}(r) = (\widetilde{\Delta E_c} + \varepsilon_{nl}) \Psi_{nl}(r), \quad R_{\text{in}} < r < R_{\text{ex}}; \quad (6b)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2mr} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\Psi_{nl}(r)}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 q^2}{2mr^2} \Psi_{nl}(r) = -U \Psi_{nl}(r), \quad r > R_{\text{ex}}. \quad (6c)$$

В этих выражениях введены обозначения:

$$q_{\text{in}}^2 = \left(l - \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)^2 \pm \frac{g_{\text{in}}}{2} \frac{m_{\text{in}}^*}{m} \frac{\Phi}{\Phi_0} - \frac{\Phi}{\Phi_0} + \frac{g_{\text{ex}}}{2} \frac{m_{\text{ex}}^*}{m} \frac{\Phi}{\Phi_0} > 0, \quad (7a)$$

$$q_{\text{ex}}^2 = \left(l - \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)^2 - \frac{\Phi}{\Phi_0} + \frac{g_{\text{ex}}}{2} \frac{m_{\text{ex}}^*}{m} \frac{\Phi}{\Phi_0} (1 \pm 1) > 0, \quad (7b)$$

$$q^2 = \left(l - \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)^2 \pm \frac{\Phi}{\Phi_0} > 0, \quad (7c)$$

где Φ – магнитный поток через кольцо радиуса r , а Φ_0 – его квант³:

$$\Phi = B \cdot \pi r^2, \quad \Phi_0 = 2\pi\hbar/e.$$

Общепринятое в теории квантовых колец приближение – считать этот поток примерно постоянной величиной, связанной с радиусом максимальной электронной плотности в плоскости кольца [1–16]

$$\Phi = B \cdot \pi R_0^2 \approx \text{const}. \quad (8)$$

Это обусловлено, во-первых, тем, что поле влияет на электрон сильнее всего там, где электрон бывает чаще, т. е. внутри достаточно узкой шайбы $R_{\text{in}} < R_0 < R_{\text{ex}}$. Во-вторых, на это приближение работает закон сохранения магнитного потока, связанный с незатухающим квантовым током в кольце. Кроме того, ясно, что «вакуумный хвост» убывает очень быстро из-за больших U и m , так что рост квадратичного слагаемого $\sim B^2 r^2$ в (3) при больших r подавлен экспоненциальным убыванием квадрата волновой функции и на физическую картину практически не влияет. В грубом приближении от него вообще можно избавиться, взяв предел $U \rightarrow \infty$ и положив $\Psi_{nl}(R_{\text{ex}}) = 0$ ⁴.

Глубина «эффективной» потенциальной ямы $\widetilde{\Delta E_c}$ для радиальной волновой функции составляет

$$\widetilde{\Delta E_c} \approx 2m_{\text{ex}}^* \Delta E_c^2 \hbar^2 / \hbar^2 \ll \Delta E_c, \quad (9)$$

т. е. «радиальная» потенциальная яма относительно матрицы является мелкой. Большую часть глубины ямы на гетерогранице ΔE_c «заполняет» кинетическая энергия вертикального движения ввиду малости h (1). Это ощутимо влияет на характер решения уравнений (6) и на физику задачи.

³Напомним, что ток здесь создает не куперовская пара с зарядом $-2e$, как в сверхпроводнике, а одноэлектронное состояние в квантовой шайбе.

⁴Когда во введении речь шла об отсутствии конфайнмента для электрона в шайбе, имелась в виду возможность его перехода в зону проводимости матрицы. Переход его в вакуум, разумеется, крайне маловероятен в таких условиях.



Решение уравнения (6):

$$\psi_{nl}(r) = \begin{cases} AI_{q_{ex}} \left(\sqrt{-2m_{ex}^* \epsilon_{nl}} r / \hbar \right), & r < R_{in}, \\ B \left| J_{q_{in}} \left(\sqrt{2m_{in}^* (\Delta E_c + \epsilon_{nl})} r / \hbar \right) \right|, & R_{in} < r < R_{ex}, \\ DK_q \left(\sqrt{2mU} r / \hbar \right), & R_{ex} < r, \end{cases} \quad (10)$$

где I, J, K – цилиндрические функции соответственно Инфельда, Бесселя и Макдональда, A, B и D – нормировочные постоянные (их значения в дальнейшем не понадобятся). Узость кольца (1) предполагает, что внутри кольца может «поместиться» только один экстремум радиальной волновой функции. В решение внутри кольца не включено слагаемое с функцией Неймана из-за ее расходимости в нуле, актуальной в связи с (9) (отметим, что энергия связи для движения в плоскости шайбы $\epsilon_{nl} < 0$). Практически это означает, что максимум электронной плотности R_0 может располагаться только в районе экстремумов функций Бесселя, и возникает какой-то отбор по возможным радиусам шайб.

Кроме того, решение (10) должно удовлетворять трем дополнительным условиям: двум условиям непрерывности логарифмической производной на внутреннем и внешнем радиусах шайбы:

$$\begin{aligned} \sqrt{-m_{ex}^* \epsilon_{nl}} |J_{q_{in}}(R_{in})| \frac{dI_{q_{ex}}(R_{in})}{dr} = \\ = \sqrt{m_{in}^* (\Delta E_c + \epsilon_{nl})} I_{q_{ex}}(R_{in}) \frac{d|J_{q_{in}}(R_{in})|}{dr}, \end{aligned} \quad (11a)$$

$$\begin{aligned} \sqrt{mU} |J_{q_{in}}(R_{ex})| \frac{dK_q(R_{ex})}{dr} = \\ = \sqrt{m_{in}^* (\Delta E_c + \epsilon_{nl})} K_q(R_{ex}) \frac{d|J_{q_{in}}(R_{ex})|}{dr}, \end{aligned} \quad (11b)$$

а также условию того, что экстремум функции Бесселя лежит внутри шайбы:

$$d|J_{q_{in}}(R_{ex})|/dr = 0, \quad R_{in} < R_0 < R_{ex}. \quad (11c)$$

Кроме этих уравнений, есть еще два физических требования к волновой функции локализованного на шайбе электрона. Энергия электрона в кольцевой потенциальной яме должна быть ниже дна зоны проводимости матрицы, чтобы уровень лежал в ее запрещенной зоне, с одной

стороны, но не меньшей глубины (мелкой) ямы, с другой:

$$-\Delta E_c + E_c(B) < \epsilon_{nl} + \frac{\hbar^2 q_{in}^2}{2m_{in}^* R_0^2} < E_c(B). \quad (12)$$

Это ограничивает величину всех q_{in}^2 сверху. Снизу все q ограничены требованием (7). Отсюда сразу видно, что случай $l = 0$ можно исключить. Это и физически понятно – не может s-состояние в 2D иметь максимум плотности на кольце. Данным признаком и еще рядом других (целочисленный орбитальный момент, плоские орбиты электронов и т. д.) рассматриваемая система напоминает квазиклассический атом Бора [19].

Таким образом, совокупность соотношений (7) и (10)–(12) формирует очень жесткие селекционные свойства квантовой шайбы для электронных состояний. Из-за этих условий не только геометрические и физические параметры шайб, но и возможные значения магнитного поля ограничиваются определенными диапазонами. В условиях такой чувствительности к параметрам задачи локализацию на шайбе дырочных уровней рассматривать вообще бессмысленно. Их эффективные массы и факторы Ланде значительно отличаются от электронных, да и глубина радиальной потенциальной ямы совершенно иная. Отметим, что в упоминавшейся во введении работе [4] авторы в качестве удерживающего потенциала кольца тоже использовали потенциал типа (2). В результате они получили систему уравнений типа (6), (11), но анализировать ее на разрешимость не стали⁵. Возможно, причиной была очевидная сложность полученной системы. Тем более целесообразно вначале разобраться с более простым случаем отсутствия спин-орбитального взаимодействия.

В заключение раздела рассмотрим конкретный численный пример с гетероструктурой InAs/AlSb. Ее параметры [24, 25]: $m_{in}^* = 0.023m$, $m_{ex}^* = 0.14m$, $g_{in} = -14.8$, $g_{ex} = 1.9$, $\Delta E_c = 2.2$ эВ. Глубина «эффективной» потенциальной ямы для радиальной волновой функции, согласно (9), $\Delta E_c \approx 0.72$ эВ при $h \approx 0.5$ нм (примерно период решетки). С неопределенными массами и g -факторами внутри шайбы поступим следующим образом. Поскольку рассчитать их теоретически при такой сложной форме внедрения довольно трудно⁶, примем (исключительно для простоты

⁵Перенормировка эффективных масс и g – факторов в материале кольца в [4] не учитывалась, но рассматривалось спин-орбитальное взаимодействие.

⁶Для сферически симметричной квантовой точки это сделано в [18].



иллюстрации основной идеи) средние от объемных значений компонентов гетероструктуры: $m_{\text{in}}^*(R_{\text{in}}, R_{\text{ex}}) \approx 0.07m$, $g_{\text{in}}(R_{\text{in}}, R_{\text{ex}}) \approx -8.3$. Возьмем, например (далее будет видно, почему) следующие геометрические параметры кольца: $R_{\text{in}} = 30$ нм, $R_{\text{ex}} = 40$ нм.

На рис. 2 показаны зависимости модуля энергии связи $-\epsilon_{nl}$ (в эВ) от числа квантов магнитного потока Φ/Φ_0 , задаваемые граничными условиями (11). Зависимости получены путем численного решения неявных уравнений (11) с помощью алгоритма Евклида в стандартном пакете CAS Maple 12. Устойчивым состояние может быть только при выполнении всех трех условий, так что три одноцветные кривые должны пересекаться в одной точке. Семейство кривых рис. 2, а соответствует состоянию с орбитальным квантовым числом $l = 1$, рис. 2, б – с $l = 2$. Возможные при этом значения радиального квантового числа n (они соответствуют номеру экстремума функции Бесселя) уменьшаются последовательно слева направо от $n = 10$ до $n = 7$. Спинные состояния выделены цветом: красные кривые соответствуют ориентации спина против внешнего поля, синие – соответственно по полю.

Из проведенного расчета можно сделать следующие предварительные выводы. Во-первых,

энергия связи для движения в плоскости шайбы (зеленая линия) практически не зависит ни от магнитного поля, ни от квантовых чисел уровня. Таким образом, индексы в ϵ_{nl} фактически теряют смысл. Во-вторых (и это, наверное, главное), каждое состояние с определенным набором квантовых чисел устойчиво только при определенном значении магнитного поля. Меняя его (причем дискретно), мы можем менять квантовые числа этого устойчивого уровня. Эти, на наш взгляд, нетривиальные результаты требуют специального объяснения, которое будет дано в следующем разделе.

Однако выполнения условий (11), иллюстрируемых графиками рис. 2, для устойчивости уровня мало. Необходимо еще удовлетворить условиям (12) и (7). Физически это означает, что «эффективная центробежная энергия» $\hbar^2 q_{\text{in}}^2 / 2m_{\text{in}}^* R_0^2$ не должна «выкинуть» электрон из потенциальной ямы глубины $-\Delta E_c$, чтобы уровень оставался в запрещенной зоне матрицы. На самом деле, разумеется, эффективная центробежная энергия – это совокупность собственно механической центробежной энергии, $\sim l^2$, энергии взаимодействия орбитального момента и спина с магнитным полем, $\sim l\Phi$ и $\sim g_{\text{in}}\Phi$, и собственной энергии магнитного поля, $\sim \Phi^2$,

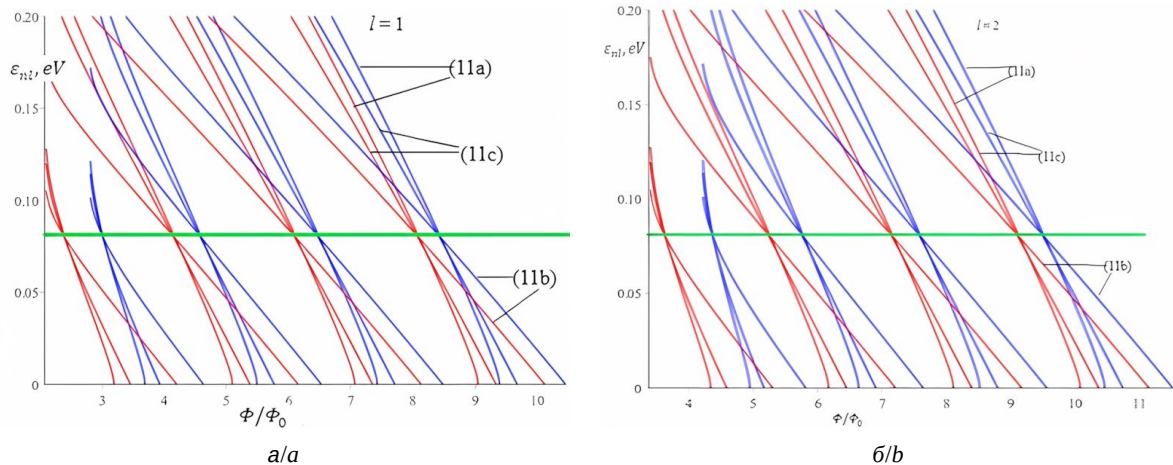


Рис. 2. Зависимость модуля энергии связи в плоскости шайбы (эВ) от внешнего магнитного поля (в квантах магнитного потока), задаваемая граничными условиями (11a)–(11c). Состояния устойчивы только при значении поля, соответствующем точке пересечения трех кривых. Семейства кривых на разных рисунках различаются значением орбитального числа l ($l = 1$ (а), $l = 2$ (б)) и радиального числа n (последовательно слева направо на обоих рисунках $n = 10, 9, 8, 7$). Красными (левее) кривыми показаны состояния со спином против поля, синими (правее) – соответственно по полю. Зеленой линией отмечена постоянная энергия связи для движения в плоскости шайбы (цвет онлайн)

Fig. 2. Dependence of the coupling energy modulus in the shim plane (eV) on the external magnetic field (in quanta of a magnetic flux) given by the boundary conditions (11a)–(11c). The states are stable only at the value of the field corresponding to the point of intersection of the three curves. The families of curves in different figures differ in the value of the orbital number l ($l = 1$ (a), $l = 2$ (b)) and radial number n (from left to right in both figures $n = 10, 9, 8, 7$). The red (left) curves show states with spin against the field, the blue (right) curves – respectively along the field. The green line marks the constant binding energy for motion in the plane of the shim (color online)



причем – с учетом эволюции в магнитном поле основного состояния системы (дна зоны проводимости матрицы).

Рис. 3 иллюстрирует зависимость от магнитного поля модуля энергии связи в плоскости шайбы $-\varepsilon_{nl}$ (она, как уже отмечалось, практически постоянна), энергии дна зоны проводимости матрицы E_c (при данном наборе постоянных она медленно растет, т. е. магнитное поле немного стабилизирует уровень), и модуля полной энергии уровня в яме

$$|E_{nq}| = -\varepsilon_{nq} - \frac{\hbar^2 q_{in}^2}{2m_{in}^* R_0^2} \quad (13)$$

в двух спиновых состояниях. Пока правая часть положительна, уровень не выходит из ямы. Кружками соответствующего цвета отмечены устойчивые состояния; их абсциссы дают необходимое для их стабилизации магнитное поле. То, что состояния со спином, параллельным полю, более устойчивы, чем со спином против поля (в вакууме наоборот), связано с отрицательностью фактора Ланде в материале шайбы $g_{in} < 0$. Отметим два несколько необычных обстоятельства, связанных с приведенными кривыми. Во-первых, спиновое расщепление Зеемана обуславливает

не столько разницу энергий уровней (она порядка ~ 0.001 эВ), сколько разницу напряженностей магнитных полей, необходимых для их стабилизации. Это существенно упрощает управление спиновым состоянием локализованного в шайбе электрона. Во-вторых, уменьшение радиального квантового числа (номера экстремума функции Бесселя) требует все более сильного магнитного поля для удержания уровня в шайбе. Это видно и из рис. 2.

Таким образом, проведенные расчеты демонстрируют во многом необычное поведение характеристик локализованного на квантовой шайбе электрона. Необходим качественный анализ приведенной выше системы уравнений.

2. Аналитические оценки.

Механизм формирования уровня с управляемыми квантовыми числами

Проследим механизм возникновения в запрещенной зоне матрицы уединенного уровня с набором квантовых чисел, контролируемым магнитным полем. Вначале воспользуемся тонкостью кольца, учтем малость отношения $(R_{ex} - R_{in})/R_0$. Линеаризуем трансцендентные граничные условия (11), разлагая все функ-

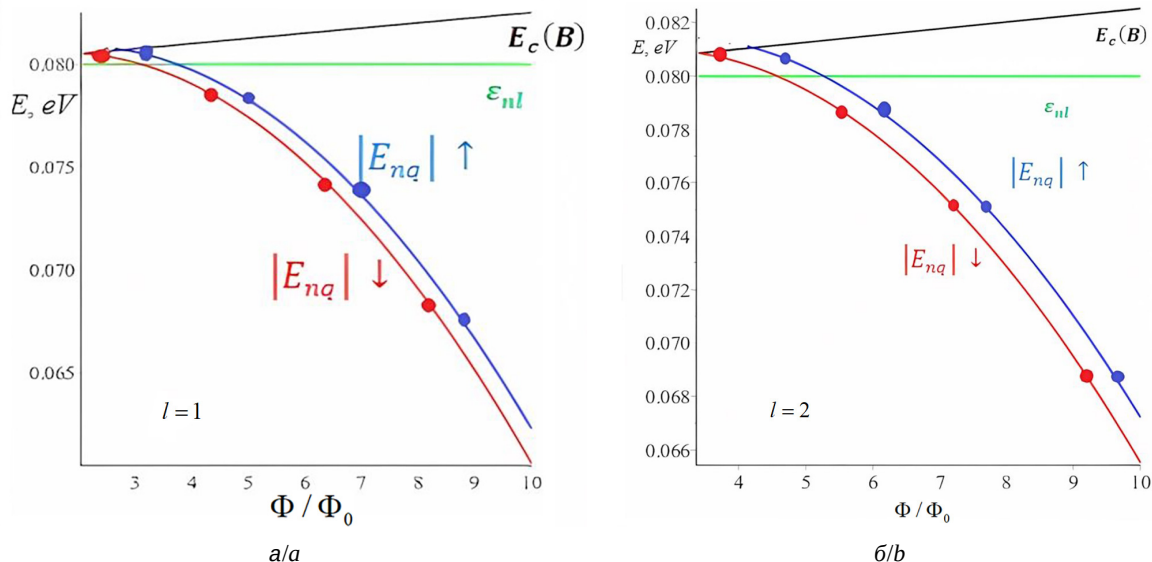


Рис. 3. Зависимость от магнитного поля: модуля энергии связи для движения в плоскости шайбы (зеленая прямая линия), энергии дна зоны проводимости матрицы (6) (черная наклонная линия), модуля полной энергии движения в плоскости шайбы (13) для состояния со спином против магнитного поля (красная линия, левее) и по полю (синяя линия, правее). Устойчивые состояния отмечены цветными кружками на этих кривых; их квантовые числа $l = 1$ (а) и $l = 2$ (б), а n последовательно слева направо на обоих рисунках $n = 10, 9, 8, 7$ (цвет онлайн)

Fig. 3. Magnetic field dependence of the binding energy modulus for movement in the plane of the puck (green straight line), energy of the bottom of the conduction band of the matrix (6) (black inclined line), the modulus of the total energy of motion in the plane of the washer (13) for the state with spin against the magnetic field (red line, to the left) and along the field (blue line, to the right). The stable states are marked by colored circles on these curves; their quantum numbers are $l = 1$ (a) and $l = 2$ (b), and n is successively from left to right in both figures $n = 10, 9, 8, 7$ (color online)



ции Бесселя в точке R_0 . Это позволяет привести граничные условия к виду:

$$R_0 - R_{\text{in}} = \left((x_{nl}^0)^2 - q_{\text{in}}^2 \right)^{-1} R_0^2 \frac{dI_{q_{\text{ex}}}(R_0)}{dr} I_{q_{\text{ex}}}^{-1}(R_0), \quad (14a)$$

$$R_{\text{ex}} - R_0 = - \left((x_{nl}^0)^2 - q_{\text{in}}^2 \right)^{-1} R_0^2 \frac{dK_q(R_0)}{dr} K_q^{-1}(R_0). \quad (14b)$$

При этом радиус максимума электронной плотности, как видно из (11с), есть

$$R_0 = \hbar x_{nl}^0 / \sqrt{2m_{\text{in}}^* (\Delta E_c + \varepsilon_{nl})}, \quad (14c)$$

где x_{nl}^0 – координата экстремума функции Бесселя. Теперь ясно, что при фиксированных геометрических параметрах кольца R_{in} и R_{ex} положение максимума электронной плотности R_0 также фиксировано. Однако относительно энергии связи это далеко не очевидно, ибо квантовые числа n и l , как и магнитное поле, остаются «степенями свободы» уровня.

Все окончательно проясняется, если увидеть, что в области переменных (1) функции Бесселя в выражениях (11), (14) выходят на свои асимптотики

$$I_{q_{\text{ex}}}(x) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi x}} \left(1 - \frac{4q_{\text{ex}}^2 - 1}{16x} \right) \exp(x), \quad (15a)$$

$$J_{q_{\text{in}}}(x) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \left[\cos \left(x - \frac{\pi}{2} (q_{\text{in}} + \frac{1}{2}) \right) - \frac{4q_{\text{in}}^2 - 1}{8x} \sin \left(x - \frac{\pi}{2} (q_{\text{in}} + \frac{1}{2}) \right) \right], \quad (15b)$$

$$K_q(x) \approx \sqrt{\frac{\pi}{2x}} \left(1 - \frac{1}{8x} \right) \exp(-x). \quad (15c)$$

Перестанут работать эти оценки для очень маленьких шайб $R_{\text{in}} \rightarrow 0$, когда нарушаются условия (1). Рассматривать слишком большие шайбы также бессмысленно, прежде всего из практических соображений. Кроме того, разница граничных условий на внешнем и внутреннем радиусах шайбы при этом нивелируется, так что квантовое кольцо фактически перестает отличаться от плоской квантовой нити.

С учетом соотношений (15) легко видеть, что

$$x_{nl}^0 \approx \pi (n + q_{\text{in}}/2 + 1/4), \quad (16)$$

а граничные условия (14) переходят в простые и явные выражения

$$R_{\text{in}} \approx R_0 - \frac{\hbar}{\sqrt{2m_{\text{in}}^*}} \frac{\sqrt{-m_{\text{ex}}^* \varepsilon_{nl}}}{\Delta E_c + \varepsilon_{nl}}, \quad (17a)$$

$$R_{\text{ex}} \approx R_0 + \frac{\hbar}{\sqrt{2m_{\text{in}}^*}} \frac{\sqrt{mU}}{\Delta E_c + \varepsilon_{nl}}. \quad (17b)$$

Теперь становится очевидным, что энергия связи уровня зависит только от ширины квантовой шайбы (как и ранее, пренебрегаем всеми энергетическими добавками на фоне U):

$$d = R_{\text{ex}} - R_0 + R_0 - R_{\text{in}} \approx \frac{\hbar}{\sqrt{2m_{\text{in}}^*}} \frac{\sqrt{mU}}{\Delta E_c + \varepsilon_{nl}}. \quad (18)$$

При подстановке в это уравнение ранее приведенных постоянных и $d = 10$ нм получаем энергию связи уровня $\varepsilon_{nl} \approx 0.08$ эВ (см. рис. 1 и 2, зеленые линии). Так объясняются результаты численного эксперимента предыдущего раздела – точнее, факт независимости энергии связи от квантовых чисел уровня и внешнего магнитного поля. Видим также, что существует ограничения снизу на ширину квантовой шайбы, способной удерживать электрон в кольцевой потенциальной яме:

$$d > d_{\text{min}} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m_{\text{in}}^*}} \frac{\sqrt{mU}}{\Delta E_c}. \quad (19)$$

Этим квантовое кольцо в 2D принципиально отличается от «плоской» квантовой точки, которая формально может удерживать уровень при любом радиусе и глубине [21] (хотя бы с экспоненциально малой энергией [19]). Физическая причина этого та же, что и в 3D-яме: радиальная волновая функция должна «гладко замкнуть» экспоненциально растущую внутри шайбы функцию Инфельда и экспоненциально убывающую вне шайбы функцию Макдональда. «Остроту максимума» при этом определяет кинетическая энергия радиального движения электрона в кольце $\Delta E_c + \varepsilon_{nl}$, которая, естественно, не может быть больше ΔE_c . Отметим, что в известном пределе кольцевой дельта-ямы (потенциал $\sim -\delta(r - R_0)$) пропадает всякая связь между характеристиками материала шайбы и глубиной уровня, так что аналогий с рассматриваемой задачей здесь искать не стоит.

Что в данной ситуации может изменить магнитное поле? На этот вопрос на качественном уровне отвечает выражение (16). Из всех свободных параметров задачи n , l и q_{in} (фактически B) непрерывно меняется только последний. Чтобы x_{nl}^0 оставался постоянным (как того требуют соотношения (14с) и (16)), должно выполняться



условие

$$n + \frac{q_{in}}{2} = n + \frac{1}{2} \sqrt{\left(l - \frac{\Phi}{\Phi_0}\right)^2 \pm \frac{g_{in}}{2} \frac{m_{in}^*}{m} \frac{\Phi}{\Phi_0} - \frac{\Phi}{\Phi_0} + \frac{g_{ex}}{2} \frac{m_{ex}^*}{m} \frac{\Phi}{\Phi_0}} = \text{const.} \quad (20)$$

Именно оно обеспечивает взаимно-однозначное соответствие между (дискретно меняющимися) квантовыми числами связанного уровня и магнитным полем. Физический смысл полученного соотношения состоит в следующем. Магнитное поле, согласно (15b), меняет фазу радиальной волновой функции⁷ и потому может изменить положение максимума электронной плотности. Оно, однако, меняться не должно, ибо положение шайбы фиксировано. Таким образом, магнитное поле компенсирует изменение фазы радиальной функции, обусловленное дискретным изменением квантовых чисел n , l и (главное для нас) спинового числа. Другими словами, поле «загоняет» электрон в кольцевую потенциальную яму заранее заданного размера. Если при этом фиксировать l , как в нашем численном эксперименте, рост n должен сопровождаться уменьшением магнитного поля. Возможное значение магнитного поля ограничено снизу условием (7), а сверху – условием (12).

Главный же результат состоит в том, что квантовая шайба – гетероструктура достаточно тонкая и гибкая, а также и управляемая. Подбирая физические и геометрические параметры гетеросистемы, мы всегда можем найти уровни с необходимой в данной задаче энергетикой и управлять их квантовыми числами с помощью внешних полей разумной величины. В частности, в данном примере для изменения только спинового состояния уровня без изменения других квантовых чисел необходимо изменение магнитного потока $\Delta\Phi \approx \Phi_0/2$, как видно из рис. 2 (переход с синей на красную кривую). В абсолютных единицах это составляет ~ 0.5 Тл как «компенсация» зеemanовского расщепления энергии уровня за счет энергии магнитного поля.

Заключение. Основные результаты и выводы

Итак, среди всех известных нам полупроводниковых гетероструктур, включая 0-мерные квантовые точки, узкозонные квантовые шайбы (1) в широкозонной матрице обладают наиболее

ярко выраженными и полностью управляемыми селекционными свойствами. Для удержания электрона в такой шайбе на единственном стабильном уровне необходимо внешнее однородное магнитное поле строго определенной напряженности. Каждому набору квантовых чисел – радиального, орбитального и спинового – соответствует свое, единственное значение напряженности поля, стабилизирующее этот уровень. В силу геометрии шайбы уровень является слабо-связанным, что повышает его «управляемость». С другой стороны, незатухающий квантовый ток и связанный с ним сохраняющийся магнитный момент повышают устойчивость этого уровня (например, к тепловым флуктуациям). Этим квантовые шайбы (теоретически, во всяком случае) выгодно отличаются от идеальных квантовых точек, в которых используются s-состояния [17, 18].

В заключение остановимся на вариантах изменения спина локализованного на шайбе электрона. Как известно, переходы с переворотом спина обычно имеют определенную степень запрета и потому происходят достаточно медленно, по сравнению с типичным временем разрешенных переходов в твердом теле $\sim 10^{-8}$ с. Пусть, для определенности, эффективное значение g -фактора электрона будет положительным. Тогда в основном состоянии спин локализованного электрона будет ориентирован против внешнего поля. При быстром переключении поля (по сравнению с временем жизни возбужденного состояния электрона со спином в направлении поля), очевидно, что связанный уровень будет терять устойчивость, и это приведет к вытеснению электрона в зону проводимости матрицы. На освободившийся уровень будет «опускаться» другой электрон из зоны проводимости с «правильным» направлением спина. При медленном (адиабатическом) переключении поля более вероятно реакция с переворотом спина без перехода в зону проводимости. Таким образом, существует (во всяком случае, теоретическая) возможность контролировать не только направление спинового перехода, но и его время и характер внешним магнитным полем.

Список литературы / References

1. Viefers S., Koskinen P., Singha Deo P., Manninen M. Quantum rings for beginners: energy spectra and persistent currents. *Physica E*, 2004, vol. 21, iss. 1, pp. 1–35. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2003.08.076>

⁷Типичная ситуация для явлений типа эффекта Ааронова–Бома.



2. Manninen M., Viefers S., Reimann S. M. Quantum rings for beginners II: Bosons versus fermions. *Physica E*, 2012, vol. 46, pp. 119–132. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2012.09.013>
3. Manolescu A., Daday C., Gudmundsson V. Coulomb and spin-orbit interaction effects in a mesoscopic ring. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2011, vol. 2, no. 3, pp. 29–36.
4. Baran A. V., Kudryashov V. V. Spin-orbit interactions in semiconductor quantum ring in the presence of magnetic field. *International Journal of Nanoscience*, 2019, vol. 18, no. 3–4, art. 1940016. <https://doi.org/10.1142/S0219581X19400167>
5. Kammermeier M., Seith A., Wenk P., Schliemann J. Persistent spin textures and currents in wurtzite nanowire-based quantum structures. *Phys. Rev. B*, 2020, vol. 101, no. 19, art. 195418. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.195418>
6. Li B., Magnus W., Peeters F. M. Tunable exciton Aharonov-Bohm effect in a quantum ring. *Journal of Physics: Conference Series*, 2010, vol. 210, no. 1, art. 012030. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/210/1/012030>
7. Lia J. M., Tamborenea P. I. Narrow quantum rings with general Rashba and Dresselhaus spin-orbit interaction. *Physica E*, 2020, vol. 126, art. 114419. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114419>
8. Kozin V. K., Iorsh I. V., Kibis O. V., Shelykh I. A. Periodic array of quantum rings strongly coupled to circularly polarized light as a topological insulator. *Phys. Rev. B*, 2018, vol. 97, no. 3, art. 035416. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.035416>
9. De Lira F. A. G., Pereira L. F. C., Silva E. O. Study on the effects of anisotropic effective mass on electronic properties, magnetization and persistent current in semiconductor quantum ring with conical geometry. *Physica E*, 2021, vol. 132, art. 114760. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2021.114760>
10. Sullivan H. T., Cole J. H. A link between shape dependent lifetimes and thermal escape in quantum dots and rings. *Physical Review Research*, 2024, vol. 6, art. 013086. <https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.6.013086>
11. Panneerselvam K., Muralidharan B. Giant excitonic magnetooptical Faraday rotation in single semimagnetic CdTe/Cd_{1-x}MnxTe quantum ring. *Physica E*, 2024, vol. 157, art. 115876. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2023.115876>
12. Rubo Y. G. Spin-orbital effect on polariton state in traps. *Phys. Rev. B*, 2022, vol. 106, art. 235306. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.235306>
13. Planelles J., Movilla J. L., Climente J. I. Topological magnetoelectric effect in semiconductor nanostructures: Quantum wells, wires, dots, and rings. *Phys. Rev. Research*, 2023, vol. 5, art. 023119. <https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.5.023119>
14. Blackman N., Genov D. A. Temperature dependent diamagnetic-paramagnetic transitions in metal/semiconductor quantum rings. *Phys. Rev. B*, 2020, vol. 102, art. 245429. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.245429>
15. Gioia L., Zülicke U., Governale M., Winkler R. Dirac electrons in quantum rings. *Phys. Rev. B*, 2018, vol. 97, art. 205421. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.205421>
16. Chakraborty T., Manaselyan A., Barseghyan M. Irregular Aharonov-Bohm effect for interacting electrons in a ZnO quantum ring. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2016, vol. 29, no. 7, art. 075605. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa5168>
17. Ledentsov V. M., Ustinov V. M., Shchukin V. A., Kop'ev P. S., Alferov Zh. I., Bimberg D. Quantum dot heterostructures: Fabrication, properties, lasers. *Semiconductors*, 1998, vol. 32, iss. 4, pp. 343–365. <https://doi.org/10.1134/11187396>
18. Mandel A. M., Oshurko V. B., Karpova E. E. Renormalization of the Landé factor and effective mass in small spherical quantum dots. *Journal of Communications Technology and Electronics*, 2019, vol. 64, pp. 1127–1134. <https://doi.org/10.1134/S1064226919100085>
19. Mandel A. M., Oshurko V. B., Pershin S. M. A thin semiconductor quantum ring as an analog of a magnetically controlled Bohr Atom. *Doklady Physics*, 2021, vol. 66, no. 9, pp. 253–256. <https://doi.org/10.1134/S1028335821090020>
20. Rodionov V. N., Kravtsova G., Mandel A. M. On the influence of strong electric and magnetic fields on spatial dispersion and anisotropy of optical properties of semiconductor. *JETP Letters*, 2003, vol. 78, iss. 4, pp. 218–222. <https://doi.org/10.1134/1.1622035>
21. Baz A. I., Zeldovich Ya. B., Perelomov A. M. *Rasseyaniye, reaktsii i raspady v nerelativistskoi kvantovoi mekhanike* [Scattering, reactions and decays in non-relativistic quantum mechanics]. Moscow, Nauka, 1971. 544 p. (in Russian).
22. Rodionov V. N., Kravtsova G. A., Mandel A. M. Ionization from a short-range potential under the action of electromagnetic fields of complex configuration. *JETP Letters*, 2002, vol. 75, iss. 8, pp. 363–467. <https://doi.org/10.1134/1.1490000>
23. Rodionov V. N., Kravtsova G. A., Mandel A. M. Lack of stabilization of quasi-stationary states of the electron in a strong magnetic field. *Doklady Physics*, 2002, vol. 386, no. 1, pp. 725–727. <https://doi.org/10.1134/1.1519315>
24. Vurgaftman I., Meyer J. R., Ram-Mohan L. R. Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys. *J. Appl. Phys.*, 2001, vol. 89, iss. 11, pp. 5815–5875. <https://doi.org/10.1063/1.1368156>
25. Aleshkin V. Ya., Gavrilenko V. I., Ikonnikov A. V., Krishchenko S. S., Sadofyev Yu. G., Spirin K. E. Exchange enhancement of g-factor in InAs/AlSb heterostructures. *Semiconductors*, 2008, vol. 42, iss. 7, pp. 828–833. <https://doi.org/10.1134/S1063782608070129>

Поступила в редакцию 30.10.2024; одобрена после рецензирования 27.01.2025;
принята к публикации 17.02.2025; опубликована 30.06.2025

The article was submitted 30.10.2024; approved after reviewing 27.01.2025;
accepted for publication 17.02.2025; published 30.06.2025



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 178–188

Izvestiya of Saratov University. Physics, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 178–188

<https://fizika.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-178-188>, EDN: POTQZM

Научная статья

УДК 004.942:538.958:538.975



Моделирование отклика графена на действие импульсов дальнего ИК-диапазона

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. С использованием квантового кинетического уравнения для электронной подсистемы графена на основе модели сильной связи ближайших соседей исследованы особенности процесса генерации этим материалом высокочастотных гармоник в условиях воздействия мощных коротких импульсов дальнего ИК-диапазона. В рассматриваемых условиях внешнее электрическое поле формирует в зоне проводимости сильно анизотропное распределение с заселением состояний с высокими значениями энергии далеко от точек Дирака. Возникающий при этом ток проводимости содержит ряд нечетных гармоник, наблюдаемых в спектре индуцированного излучения. Поляризационный ток межзонных переходов не играет существенной роли. Выполнено сравнение с результатами экспериментов по наблюдению высокочастотных гармоник в рассматриваемом диапазоне. Показано, что для обеспечения количественного согласия результатов моделирования с экспериментом необходим корректный учет процесса релаксации неравновесной заселенности. Полученная оценка соответствующего времени релаксации, выступающего в качестве одного из параметров модели, согласуется с имеющимися данными. Такие параметры модели как температура материала и время декогерентности слабо влияют на наблюдаемые характеристики процесса.

Ключевые слова: графен, квантовое кинетическое уравнение, модель сильной связи ближайших соседей, генерация высокочастотных гармоник

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-21-00047, <https://rscf.ru/project/23-21-00047/>).

Для цитирования: Панферов А. Д., Новиков Н. А. Моделирование отклика графена на действие импульсов дальнего ИК-диапазона // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 178–188. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-178-188>, EDN: POTQZM

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

Article

Simulation the response of graphene to far-infrared pulses

A. D. Panferov[✉], N. A. Novikov

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

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 emergence of sources of ultrashort high-intensity laser pulses has made it possible to subject various materials to a strong electric field without the risk of irreversible damage. Nonlinear effects observed under these conditions, such as the generation of high-frequency harmonics, have great potential for practical application. Graphene is considered one of the most promising materials due to the specificity of its band structure. The aim of the work is to demonstrate the applicability of the model based on the quantum kinetic equation in describing the results of the action of an external electric field with frequencies close to the lower limit of the IR range on the electronic subsystem of a material. Comparison of the model behavior at different values of temperature, relaxation time of nonequilibrium population and decoherence time with experimental data will allow us to estimate possible values of these parameters. **Materials and Method:** The work uses a quantum kinetic equation for the charge carrier distribution function in the state space. It allows one to reproduce the behavior of the electron subsystem of the material in an external classical electric field with an arbitrary time dependence. The spectrum of single-electron states is determined using the tight-binding approximation of nearest neighbors. The model parameters are the sample temperature, which determines the initial equilibrium distribution, the relaxation time of the nonequilibrium population of excited states, and the decoherence time.



The implemented efficient computational procedure allows one to reproduce the characteristics of radiation induced by the action of an external field and analyze its spectral composition. The subject of comparison was the published results of experiments on the generation of high-frequency harmonics by far-infrared pulses at the TELBE facility. **Results:** The results presented in the work confirm the applicability of the used model for the frequency range near the lower boundary of the IR. It has been shown that under such conditions the external electric field forms a strongly anisotropic distribution in the conduction band with the population of states with high, up to several eV, energy values. In this case, the initial population of the conduction band, determined by the temperature of the sample at zero chemical potential, is much smaller than that created by the external field and does not significantly affect the observed results of the external field action. On the contrary, the relaxation time of the nonequilibrium population turns out to be the most important parameter determining the achieved values of the carrier density and conduction current. This is due to the fact that its value is small compared to the duration of the half-period of the external field. The estimate of this parameter made on the basis of the comparison with the experimental data is in good agreement with the expected values. Due to the insignificant role of the polarization current reflecting the dynamics of interband transitions, a comparison of the model behavior with the available experimental data does not provide criteria for estimating the decoherence time. **Conclusion:** The results of the work have shown the promise of new tools for modeling, studying, and qualitatively and quantitatively reproducing the characteristics of nonlinear effects under the action of an external electric field on graphene with frequencies close to the lower limit of the IR range. It has been shown that the distinguished role of the conduction current in this frequency range allows one to obtain an independent estimate of the relaxation time of the nonequilibrium population of excited states by comparing the behavior of the model with the experimental results.

Keywords: graphene, quantum kinetic equation, tight-binding model, high frequency harmonic generation

Acknowledgments: The study was supported by the Russian Science Foundation (project No. 23-21-00047, <https://rscf.ru/project/23-21-00047/>).

For citation: Panferov A. D., Novikov N. A. Simulation the response of graphene to far-infrared pulses. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 178–188 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-178-188>, EDN: POTQZM

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

Введение

Появление источников сверхкоротких лазерных импульсов высокой интенсивности обеспечило возможность подвергать различные материалы действию сильного электрического поля без риска их необратимого повреждения. Наблюдаемые в этих условиях нелинейные эффекты имеют большие перспективы практического применения [1, 2]. Например, генерация высокочастотных гармоник, источником которых являются токи, создаваемые внутризонными и межзонными переходами [3, 4].

Особенности зонной структуры графена определяют его перспективность в качестве среды для исследования и реализации нелинейных эффектов, управления электронами полем электромагнитной волны [5]. Для воспроизведения нестационарной квантовой динамики электронной подсистемы этого материала в условиях действия внешних электрических полей разработан метод на основе квантового кинетического уравнения [6–8]. Его реализация с использованием приближения безмассовых фермионов обеспечивает хорошие результаты в низкоэнергетической области [9]. При рассмотрении процессов в сильных электрических полях необходим переход к строгому учету реального закона дисперсии с использованием модели сильной связи ближайших соседей (tight-binding model – TBM) [10]. Адаптация метода и разработка высокопроизводительной программной реализации вычислительной процедуры [11–13]

для ТБМ позволили выполнять моделирование и анализировать детали процессов, в которых принимают участие далекие от точек Дирака состояния с высокими значениями энергии возбуждения.

Для верификации метода и определения релаксационных параметров квантового кинетического уравнения необходимо сопоставление его результатов с экспериментальными данными. В качестве материала для сравнения можно использовать ряд работ [14–18], в которых исследовались процессы генерации графеном высокочастотных гармоник. В первой из них представлены результаты, полученные в среднем инфракрасном диапазоне при энергии фотонов 0.26 эВ. Они уже использовались для сравнительного тестирования версии квантового кинетического уравнения, реализованной в приближении безмассовых дираковских фермионов [9]. В работах [15, 16] энергия фотонов импульсов накачки составляет близкие 0.28 эВ. Работы [17, 18] выделяются использованием частот из нижней части инфракрасного спектра с диапазоном энергии фотонов $1.24 \cdot 10^{-3}$ – $2.81 \cdot 10^{-3}$ эВ. Демонстрация результативности метода в этом диапазоне представляется важной для доказательства его универсальности и полноты учитываемых физических процессов.

Используемое исходное кинетическое уравнение выводилось для недиссипативной квантовой системы в пренебрежении релаксационными процессами. Это позволило точно воспроизво-



дить быстрые процессы на характерных временах, малых или сопоставимых с временем релаксации квантовых состояний рассматриваемой конденсированной среды. При использовании в качестве внешнего возбуждающего воздействия низкочастотных полей дальнего инфракрасного диапазона темп релаксационных процессов на один-два порядка превышает скорость изменения внешнего поля. В этих условиях корректный учет диссипации будет критически важен для получения правильных результатов.

Другой проблемой в этом диапазоне может быть то обстоятельство, что низкочастотные поля уже при напряженности 10–100 кВ/см могут генерировать в материале электроны и дырки с высокими энергиями. Метод должен иметь возможность корректно учитывать вклады таких состояний.

Представленные результаты показывают, что квантовое кинетическое уравнение для графена в версии ТВМ с использованием параметров релаксационных процессов, находящихся в хорошем согласии с имеющимися оценками [19, 20], позволяет воспроизводить результаты экспериментов по генерации в этом материале высокочастотных гармоник мощными короткими импульсами дальнего инфракрасного диапазона.

1. Квантовое кинетическое уравнение для графена

Отклик электронов конденсированных сред на действие переменного внешнего электрического поля формируется их коллективной динамикой в нестационарных условиях, определяемой законами квантовой механики. Сложность задачи требует использования ряда упрощающих предположений и обобщений. Стандартным подходом является переход в квазичастичное представление, в котором носители заряда рассматриваются как не взаимодействующие (или слабо взаимодействующие) частицы со специфической зависимостью энергии от импульса – законом дисперсии. В тех случаях, когда рассматриваемые процессы определяются поведением состояний в верхней валентной зоне и в нижней зоне проводимости, сложная зонная структура реальных материалов может быть упрощена до двух уровней, стационарная заселенность которых будет определять равновесное состояние системы, а переходы между ними – динамику в неравновесных условиях.

В рамках такого подхода с использованием строгого описания верхнего уровня валентной зоны и нижнего уровня зоны проводимости

в рамках модели сильно взаимодействующих ближайших соседей атомной решетки графена [10] было получено непerturbативное квантовое кинетическое уравнение [11], определяющее нестационарную эволюцию функции распределения электронов по энергетическим состояниям $f(\vec{p}, t)$ в недиссипативном режиме. Оно является прямым следствием уравнения Шредингера и может быть представлено в форме замкнутой системы обыкновенных дифференциальных уравнений для самой $f(\vec{p}, t)$ и вспомогательных функций $u(\vec{p}, t)$, $v(\vec{p}, t)$, отражающих динамику процессов рождения и уничтожения пар электронов и дырок в выбранной точке \vec{p} двумерного импульсного пространства. Учет диссипативных процессов можно обеспечить релаксационными членами в правых частях уравнений с характерным временем релаксации неравновесной заселенности τ_1 и временем декогерентности τ_2 [12]:

$$\begin{aligned}\dot{f}(\vec{p}, t) &= -\frac{(f(\vec{p}, t) - f_{in}(\vec{p}))}{\tau_1} + \frac{\lambda(\vec{p}, t)}{2} u(\vec{p}, t), \\ \dot{u}(\vec{p}, t) &= -\frac{(u(\vec{p}, t) - u_{in}(\vec{p}))}{\tau_2} + \\ &+ \lambda(\vec{p}, t) (1 - 2f(\vec{p}, t)) - \frac{2\varepsilon(\vec{p}, t)}{\hbar} v(\vec{p}, t), \\ \dot{v}(\vec{p}, t) &= -\frac{(v(\vec{p}, t) - v_{in}(\vec{p}))}{\tau_2} + \frac{2\varepsilon(\vec{p}, t)}{\hbar} u(\vec{p}, t).\end{aligned}\quad (1)$$

Здесь \hbar – приведенная постоянная Планка. Коэффициент $\lambda(\vec{p}, t)$ можно интерпретировать как скорость изменения вероятности заселения уровня (равную нулю в стационарных условиях). Коэффициент $\varepsilon(\vec{p}, t)$ в стационарных условиях тоже не зависит от времени и выражает энергию состояния через его импульс (закон дисперсии). Их явный вид определяется выбором гамильтониана системы. Предполагается, что систему всегда можно приготовить в начальном стационарном состоянии $f_{in}(\vec{p})$, $v_{in}(\vec{p})$, $u_{in}(\vec{p})$. В рассматриваемой задаче причиной перехода к нестационарной эволюции является появление пространственно однородного внешнего электрического поля. Определение его как $\vec{E}(t) = -\dot{\vec{A}}(t)$, где $\vec{A}(t)$ – векторный потенциал в гамильтоновой калибровке, позволяет ввести зависимость от времени коэффициентов $\lambda(\vec{p}, t)$ и $\varepsilon(\vec{p}, t)$ заменой $\vec{p} \rightarrow \vec{P} = \vec{p} - e\vec{A}(t)$, где e – заряд электрона. Для модели ТВМ в системе координат с началом на равном расстоянии между ближайшими не эквивалентными точками Дирака выражения для этих коэффициентов имеют вид [11]:



$$\lambda_{TBM}(\bar{p}, t) = -\frac{4e\hbar V_F^2}{9a\epsilon_{TBM}^2(\bar{p}, t)} \times \left(E_1(t)\sqrt{3} \left(\cos\left(\frac{\sqrt{3}aP_1}{2\hbar}\right) \cos\left(\frac{aP_2}{2\hbar}\right) + \cos\left(\frac{aP_2}{\hbar}\right) \right) + \right. \\ \left. + E_2(t) 3 \sin\left(\frac{\sqrt{3}aP_1}{2\hbar}\right) \sin\left(\frac{aP_2}{2\hbar}\right) \right), \quad (2)$$

$$\epsilon_{TBM}(\bar{p}, t) = \frac{2\hbar V_F}{\sqrt{3}a} \sqrt{3 - 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}aP_1}{2\hbar}\right) \cos\left(\frac{aP_2}{2\hbar}\right) + 2 \cos(aP_2/\hbar)}. \quad (3)$$

Использованы обозначения: V_F – скорость Ферми, a – постоянная кристаллической решетки. Задача двумерна, индексы компонент векторных величин в правой части имеют только два значения $i = 1, 2$.

Определение правой части системы уравнений (1) и задание начальных условий обеспечивает возможность исследовать поведение каждого состояния \bar{p} в однородном в плоскости образца произвольно зависящем от времени внешнем поле.

2. Генерация индуцированного излучения

Представленная система уравнений (1) может рассматриваться как модель графена во внешнем электрическом поле в широком диапазоне его параметров. Её поведение должно воспроизводить и сложные динамические режимы. Например, экспериментально наблюдаемый [14–18] эффект генерация гармоник с частотами, лежащими выше частоты внешнего возмущающего воздействия. Источником такого индуцированного излучения является поверхностный ток, появляющийся в неравновесных условиях действия внешнего поля. С учетом условия пространственной однородности моделируемого процесса связь между плотностью поверхностного тока и напряженностью поля индуцированного излучения можно оценить по выражению для поля, генерируемого током

с однородной плотностью в бесконечной пластине [21]:

$$\bar{E}(t, z) = -\frac{\mu_0 c}{2} \bar{j} \left(t - \frac{z}{c} \right), \quad (4)$$

где z – расстояние от пластины, c – скорость света, μ_0 – магнитная постоянная. Поскольку поверхностная плотность тока \bar{j} локализована в плоскости образца, коллинеарное ему поле будет также определяться в используемой системе координат двумя компонентами. Связь (4) будет точной в ближней зоне на расстояниях от поверхности образца, много меньших длины волны возбуждающего излучения. В дальней зоне, на расстояниях больших длины волны возбуждающего излучения, соотношение (4) выполняется при формировании индуцированным излучением плоского фронта. Для обеспечения возможности сопоставления с теоретическими моделями результаты рассматриваемых экспериментов приводятся для условий, при которых обеспечивается справедливость соотношения (4).

Система уравнений (1) позволяет найти значения $f(\bar{p}, t)$, $u(\bar{p}, t)$, $v(\bar{p}, t)$ для любого состояния \bar{p} , реализуемого в обратном пространстве при заданной геометрии двумерной кристаллической решетки, в любой момент времени t . Располагая ими, компоненты поверхностной плотности тока в используемой системе координат можно вычислить через следующие выражения [11]:

$$j_1(t) = e \frac{4V_F^2 \hbar}{3a} \int \frac{d^2 p}{(2\pi\hbar)^2} \left[2\sqrt{3} \left(1 + 2 \cos\left(\frac{aP_1}{\sqrt{3}\hbar}\right) \right) \sin\left(\frac{aP_1}{2\sqrt{3}\hbar}\right) \cos\left(\frac{aP_2}{2\hbar}\right) \frac{f(\bar{p}, t)}{\epsilon_{TBM}(\bar{p}, t)} - \right. \\ \left. - \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\cos\left(\frac{\sqrt{3}aP_1}{2\hbar}\right) \cos\left(\frac{aP_2}{2\hbar}\right) + \cos\left(\frac{aP_2}{\hbar}\right) \right) \frac{u(\bar{p}, t)}{\epsilon_{TBM}(\bar{p}, t)} \right], \quad (5)$$

$$j_2(t) = e \frac{4V_F^2 \hbar}{3a} \int \frac{d^2 p}{(2\pi\hbar)^2} \left[2 \left(\cos\left(\frac{\sqrt{3}aP_1}{2\hbar}\right) \sin\left(\frac{aP_2}{2\hbar}\right) - \sin\left(\frac{aP_2}{\hbar}\right) \right) \frac{f(\bar{p}, t)}{\epsilon_{TBM}(\bar{p}, t)} - \right. \\ \left. - \left(1 + 2 \cos\left(\frac{aP_1}{\sqrt{3}\hbar}\right) \right) \sin\left(\frac{aP_1}{2\sqrt{3}\hbar}\right) \sin\left(\frac{aP_2}{2\hbar}\right) \frac{u(\bar{p}, t)}{\epsilon_{TBM}(\bar{p}, t)} \right], \quad (6)$$



где интегрирование выполняется по всей зоне Бриллюэна. Токи формируются двумя вкладками, первый из которых определяется заселенностью зоны проводимости $f(\bar{p}, t)$ (ток проводимости), а второй балансом процессов рождения и уничтожения пар $u(\bar{p}, t)$, определяющим поляризацию среды (поляризационный ток).

$$j_1(t) = j_1^{cond}(t) + j_1^{pol}(t), \quad (7)$$

$$j_2(t) = j_2^{cond}(t) + j_2^{pol}(t). \quad (8)$$

Зная $j_1(t)$ и $j_2(t)$, можно определить и характеристики индуцированного излучения.

Решение системы уравнений вида (1) с коэффициентами (2) и (3) возможно только численными методами и выполняется для каждого выбранного значения \bar{p} независимо. В свою очередь, вычисление интегралов (5) и (6) требует полной информации о функциях $f(\bar{p}, t)$ и $u(\bar{p}, t)$ во всей зоне Бриллюэна в течение всего времени действия внешнего поля. Это приводит к сложной вычислительной задаче, потребовавшей специализированных программных решений и мощных вычислительных систем [13]. Разработка соответствующих инструментов предоставила возможность моделировать сложные процессы с реалистичными наборами параметров материала и возмущающего воздействия.

3. Параметры внешнего поля

В качестве материала для сравнения были использованы результаты работы [17]. Эксперименты выполнялись в широком диапазоне напряженностей поля накачки от 12 до 85 кВ/см с плоско поляризованными импульсами, генерируемыми сверхпроводящим радиочастотным излучателем на основе ондулятора. Генерируемые им импульсы на уровне половины максимума имеют ширину примерно 20% от основной частоты. Подробные результаты представлены для импульсов с центральной частотой $\nu_0 = 3.0 \cdot 10^{11}$ Гц (соответствующей энергии $1.24 \cdot 10^{-3}$ эВ) и напряженности поля 85 кВ/см. Для приведенных

параметров при комнатной температуре наблюдались гармоники $3\nu_0$, $5\nu_0$, $7\nu_0$ с амплитудными значениями поля ~ 430 В/см, ~ 35 В/см, ~ 7 В/см соответственно.

Было принято решение исследовать работоспособность и особенности поведения модели при этих параметрах. В силу того, что источник излучения не монохроматичен, строго воспроизвести в аналитической форме использовавшееся в экспериментах внешнее поле затруднительно, поэтому для моделирования оно было определено в следующем виде:

$$A_{ext}(t) = A_1(t) = -\frac{E_{10}}{2\pi\nu_0} e^{-\frac{t^2}{2\tau^2}} \sin(2\pi\nu_0 t), \quad (9)$$

$$A_2(t) = 0,$$

$$E_{ext}(t) = E_1(t) = E_{10} e^{-\frac{t^2}{2\tau^2}} \left(\cos(2\pi\nu_0 t) - \frac{t}{2\pi\nu_0 \tau^2} \sin(2\pi\nu_0 t) \right),$$

$$E_2(t) = 0. \quad (10)$$

В серии численных экспериментов использованы значения $E_{10} = 8.5 \cdot 10^4$ В/см, $\nu_0 = 3.0 \times 10^{11}$ Гц и длительность импульса τ , определенная условием $2\pi\nu_0\tau = 12$.

Начальное состояние образца определялось распределением Ферми-Дирака при комнатной температуре 20 °С. В первой серии экспериментов использовались значения времени релаксации неравновесной заселенности $\tau_1 = 100$ фс и времени декогерентности $\tau_2 = 10$ фс [19, 20].

4. Результаты и их обсуждение

Малая энергия фотонов и большая продолжительность действия внешнего поля без изменения его направления в течение каждого периода приводят к очень большой анизотропии формирующегося неравновесного распределения носителей. На рис. 1 для точки Дирака с координатами $p_1 = 0.0$, $p_2 = 2\pi/3$ (p_1 и p_2 приведены в единицах \hbar/a) показана область,

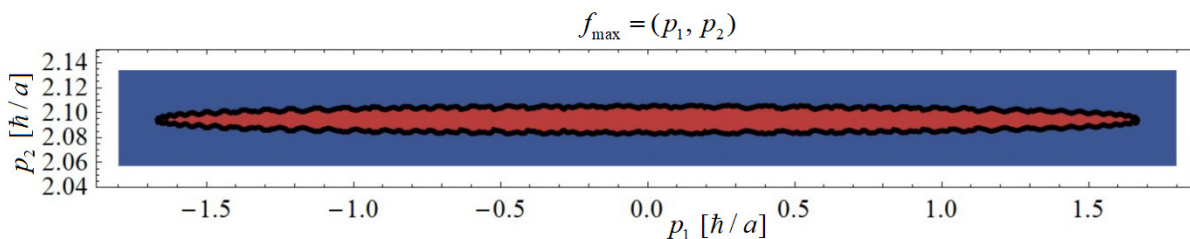


Рис. 1. Область, в которой максимальные значения функции распределения больше или равны 0.5 (цвет онлайн)

Fig. 1. Region in which the maximum values of the distribution function are greater than or equal to 0.5 (color online)



в которой за время действия внешнего поля с указанными выше параметрами функция распределения достигает значения 0.5 или выше. Энергии попадающих в выделенную область возбуждаемых состояний достигают 4 эВ.

Вклады тока проводимости и поляризационного тока в наблюдаемую поверхностную плотность тока показаны на рис. 2.

Из представленных результатов моделирования следует, что в рассматриваемых условиях ток проводимости полностью доминирует и фактически определяет наблюдаемый. В момент максимума внешнего поля при $t = 0.0$ имеем $j^{cond}(t)/j^{pol}(t) = 30.47$, направления токов совпадают. Это подтверждает обоснованность использования в [17] концентрации носителей в зоне проводимости для оценки отклика образца. И у тока проводимости, и у поляризационного тока, наблюдается периодическая знакопеременная зависимость от времени, повторяющая зависимость от времени внешнего поля.

Для оценки спектрального состава поверхностного тока вычислялась зависимость от частоты квадрата модуля его преобразования Фурье (спектр мощности, далее используем для его обозначения $S(v)$). Поскольку предметом анализа являются ряды дискретных значений конечного размера, использовался периодограммный метод с оконной функции Ханна и усреднением результатов по последовательности перекрывающихся выборок (метод Уэлча) в реализации из пакета Wolfram Mathematica. Полученные значения спектра мощности приведены к логарифмическому масштабу преобразованием $S(v) \rightarrow 10 \cdot \text{Lg}(S(v))$ с сохранением обозначения $S(v)$ и выражены в условных единицах.

Полученные результаты приведены на рис. 3. Выраженные нечетные гармоники соответствуют наблюдавшимся в эксперименте. Верхняя граница $8v_0$ для представленных результатов выбрана в соответствии с диапазоном имеющихся экспериментальных данных [17].

На рис. 4 показано влияние температуры образца на плотность носителей $\rho(t)$, формирующих ток проводимости. Зависимость концентрации носителей от времен показано на фоне текущих абсолютных значений напряженности внешнего поля, приведенных в условных единицах. Вычисляемые начальные значения концентрации носителей для температур -263°C , 20°C и 320°C составляют $\sim 1.3 \cdot 10^8$, $\sim 1.5 \cdot 10^{11}$, $\sim 4.9 \cdot 10^{11} \text{ 1/см}^2$ соответственно, что согласуется с теорией [22]. В момент максимума внешнего поля в недиссипативном режиме концентрация достигает $\sim 1.9 \cdot 10^{13} \text{ 1/см}^2$ с ростом к завершению импульса поля до $\sim 2.3 \cdot 10^{13} \text{ 1/см}^2$. Результаты не зависят от температуры образца. Учет диссипации приводит к кратному уменьшению максимума до $\sim 3.0 \cdot 10^{12} \text{ 1/см}^2$. Поскольку время релаксации много меньше периода поля (в 33.3 раза для $\tau_1 = 100 \text{ фс}$), за время каждого полупериода неравновесная заселенность успевает вернуться к значению, близкому начальному равновесному, и вновь вырасти до максимума наблюдаемой. Окончательный возврат к равновесному значению происходит в процессе выключения поля. Интересно отметить, что в [17] полученные результаты интерпретируются с использованием термодинамической модели [23], определяющей нелинейность проводимости образца как результат периодического разогрева внешним полем постоянного количе-

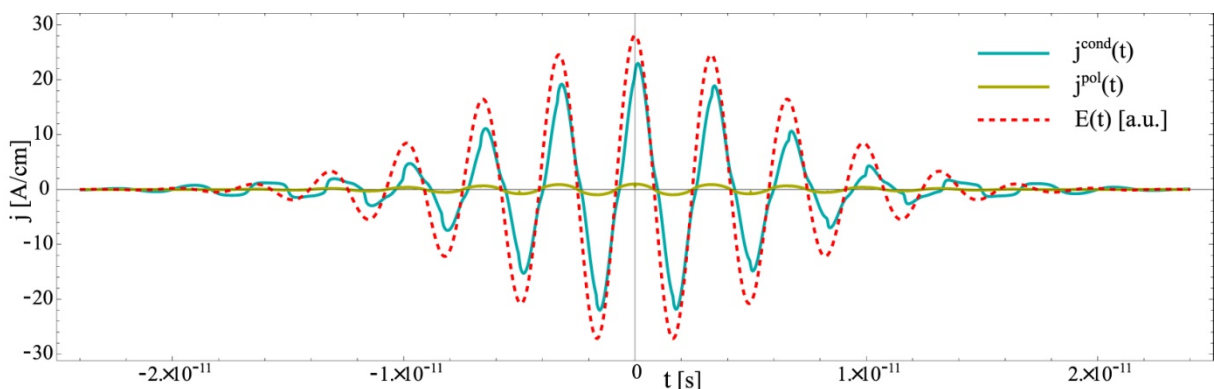


Рис. 2. Поверхностная плотность тока проводимости $j^{cond}(t)$ и поляризационного тока $j^{pol}(t)$ на фоне напряженности внешнего электрического поля $E(t)$ (напряженность поля приведена в условных единицах) (цвет онлайн)

Fig. 2. Surface density of the conduction current $j^{cond}(t)$ and the polarization current $j^{pol}(t)$ against the background of external electric field strength $E(t)$ (the field strength is given in arbitrary units) (color online)

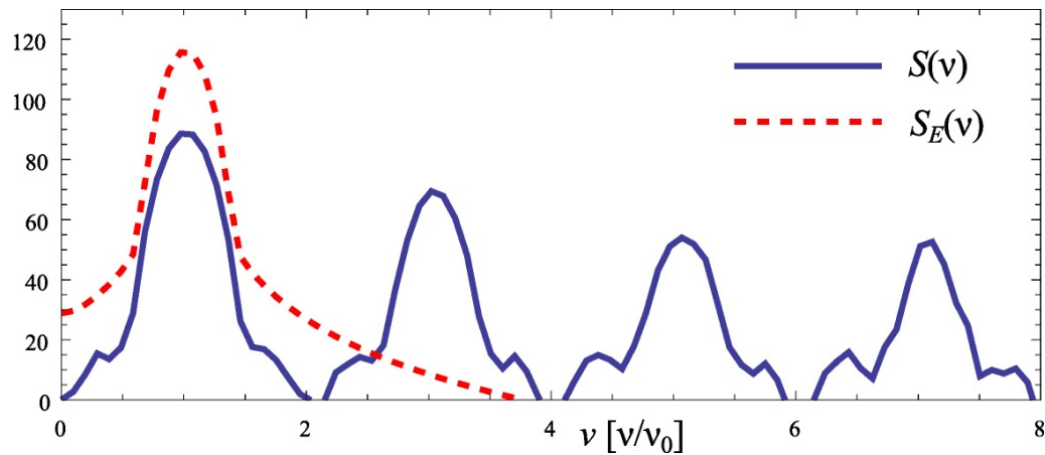


Рис. 3. Спектр поверхностной плотности тока $S(v)$ и поля импульса (10) $S_E(v)$ (цвет онлайн)
Fig. 3. Spectrum of the surface current density $S(v)$ and the momentum field (10) $S_E(v)$ (color online)

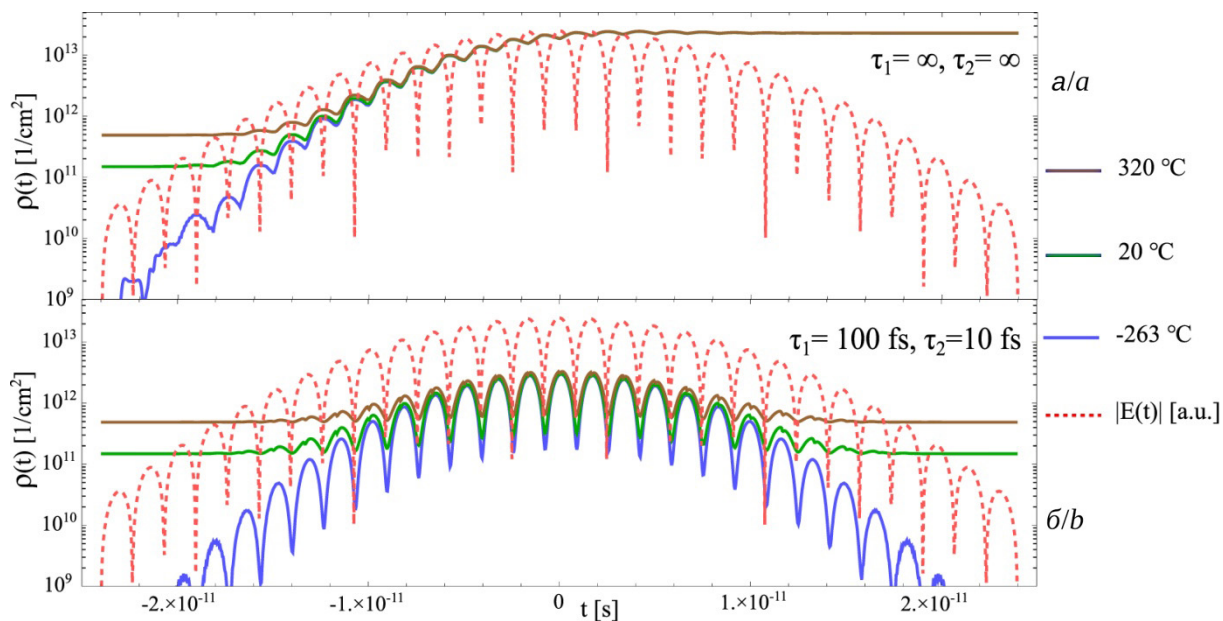


Рис. 4. Зависимость плотности носителей $\rho(t)$ от времени при разных температурах в недиссипативном режиме $\tau_1 = \tau_2 = \infty$ (а) и при релаксационных параметрах $\tau_1 = 100$ фс и $\tau_2 = 10$ фс (б) (цвет онлайн)
Fig. 4. Dependence of the carrier density $\rho(t)$ on time at different temperatures in the non-dissipative regime $\tau_1 = \tau_2 = \infty$ (a) and with relaxation parameters $\tau_1 = 100$ fs and $\tau_2 = 10$ fs (b) (color online)

ства имеющихся носителей, оцениваемого как $\sim 2.1 \cdot 10^{12} \text{ 1/cm}^2$.

На рис. 5 приведены результаты моделирования 3-й гармоники индуцированного излучения в зависимости от выбранного времени релаксации неравновесной заселенности зоны проводимости. На верхней панели для недиссипативного режима, на нижней для параметров релаксации неравновесной заселенности $\tau_1 = 200, 100$ и 47 фс при $\tau_2 = 10$ фс. Для получения этих результатов по итогам вычисления ряда значений плотности тока (7) с использованием (4) определялось полное индуцированное электрическое поле и оно

подвергалось обработке числовым полосовым фильтром шириной $2\nu_0$ с центром в $3\nu_0$.

Результаты недиссипативной версии почти на порядок превосходят значения, фактически наблюдавшиеся в эксперименте [17]. Три варианта режима релаксации демонстрируют сильную зависимость предсказаний используемой модели от времени релаксации неравновесной заселенности состояний. Наиболее близок наблюдавшимся значением результат при $\tau_1 = 100$ фс. Это подтверждает справедливость оценок [19, 20].

Аналогичные оценки для гармоник $5\nu_0$ и $7\nu_0$ превосходят по амплитуде результаты экспери-

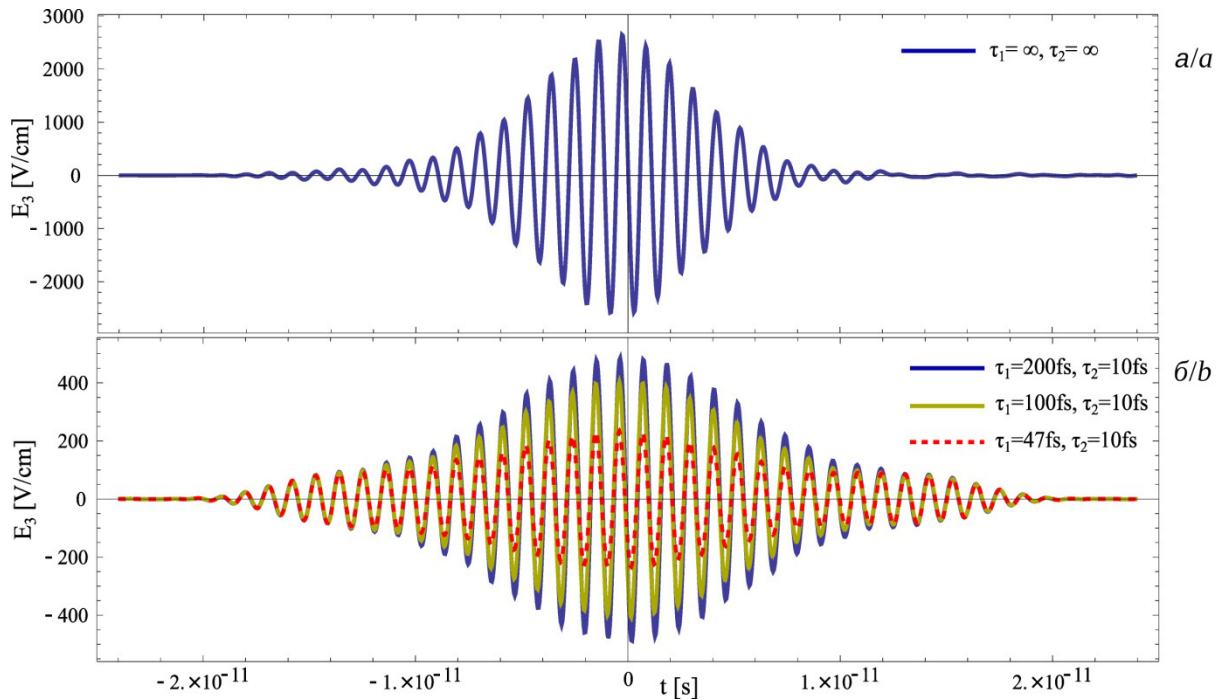


Рис. 5. Третьи гармоники индуцированного поля без учета диссипации (а) и для трех вариантов времени релаксации неравновесной заселенности τ_1 (б) (цвет онлайн)

Fig. 5. Third harmonics of the induced field without taking into account dissipation (a) and for three variants of the relaxation time of the nonequilibrium population τ_1 (b) (color online)

мента. Для пятой гармоники почти в два раза, а для седьмой более чем в 5 раз. Причиной такого расхождения, скорее всего, является отличие спектрального состава использовавшегося в экспериментах источника импульсов от модельного аналитического выражения (10). Этот вопрос требует более детального исследования.

Варьирование параметра τ_2 не сказывается существенным образом на спектральных свойствах индуцированного излучения. Как было отмечено выше, в рассматриваемом частотном диапазоне возбуждаемый поверхностный ток практически полностью определяется током проводимости (внутризонной динамикой носителей). Поляризационный ток межзонных переходов, за характеристики которого ответственно время декогерентности τ_2 , не оказывает существенного влияния на наблюдаемые результирующие токи (5) и (6).

Заключение

Представленные результаты демонстрируют применимость модели электронной подсистемы графена на основе квантового кинетического уравнения при описании результатов действия внешнего электрического поля с частотами, близкими к нижней границы ИК-диапазона. В таких

условиях внешнее электрическое поле формирует в зоне проводимости сильно анизотропное распределение с заселением состояний с высокими, вплоть до 4 эВ, значениями энергии далеко от точек Дирака. Это требует использования модели сильной связи ближайших соседей для корректного воспроизведения свойств электронных состояний.

Процесс рождения электрон-дырочных пар создает высокий уровень концентрации носителей, из которых формируется ток проводимости, служащий источником индуцированного излучения с набором нечетных высокочастотных гармоник.

В силу высокой эффективности процесса создания новых носителей их начальное равновесное значение, определяемое температурой, не оказывает существенного влияния на характеристики генерируемых гармоник. Еще один параметр модели (время декогерентности), выбор значения которого сказывается на вычисляемых значениях поляризационного тока, также не играет существенной роли в силу полного доминирования тока проводимости в рассматриваемом диапазоне частот.

Для обеспечения согласия результатов моделирования с экспериментальными данными



определяющее значение имеет правильный выбор времени релаксации неравновесной заселенности состояний. Показано, что недиссипативная версия модели обеспечивает только качественное воспроизведение эффекта генерации высокочастотных гармоник с большими различиями в количественных оценках. Выделенная роль времени релаксации неравновесной заселенности позволяет использовать имеющиеся экспериментальные данные для независимого определения этого параметра в рассматриваемых условиях.

Список литературы

1. Vampa G., Hammond T., Thiré N., Schmidt B. E., Légaré F., McDonald C. R., Brabec T., Corkum P. B. Linking high harmonics from gases and solids // *Nature*. 2015. Vol. 522. P. 462–464. <https://doi.org/10.1038/nature14517>
2. Hohenleutner M., Langer F., Schubert O., Knorr M., Huttner U., Koch S. W., Kira M., Huber R. Real-time observation of interfering crystal electrons in high-harmonic generation // *Nature*. 2015. Vol. 523. P. 572–575. <https://doi.org/10.1038/nature14652>
3. Vampa G., McDonald C. R., Orlando G., Klug D. D., Corkum P. B., Brabec T. Theoretical analysis of high-harmonic generation in solids // *Phys. Rev. Lett.* 2014. Vol. 113. Art. 073901. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.073901>
4. Sato Sh.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. Art. L041408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.L041408>
5. Higuchi T., Heide Ch., Ullmann K., Weber H. B., Hommelhof P. Light-field-driven currents in graphene // *Nature*. 2017. Vol. 550. P. 224–228. <https://doi.org/10.1038/nature23900>
6. 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. Art. 06008. <https://doi.org/10.1051/epjconf/201920406008>
7. 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>
8. 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>
9. 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>
10. Wallace P. R. The band theory of graphite // *Phys. Rev.* 1947. Vol. 71. P. 622–634. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.622>
11. Панферов А. Д., Щербаков И. А. Реализация квантового кинетического уравнения для графена на основе модели сильного взаимодействия ближайших соседей // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Физика*. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 198–208. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-3-198-208>
12. Панферов А. Д., Ульянова А. А. Генерация высокочастотных гармоник при взаимодействии разнесенных по частоте лазерных импульсов с монослоем графена // *Оптика и спектроскопия*. 2024. Т. 132, вып. 10. С. 1067–1075. <https://doi.org/10.61011/OS.2024.10.59422.7048-24>
13. Панферов А. Д., Новиков Н. А., Ульянова А. А. Воспроизведение отклика графена на действие внешнего электрического поля с использованием модели сильно взаимодействующих ближайших соседей // *Программные системы: теория и приложения*. 2024. Т. 15, вып. 3. С. 3–22. <https://doi.org/10.25209/2079-3316-2024-15-3-3-22>
14. 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>
15. 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 grapheme // *Nature Communications*. 2022. Vol. 13. Art. 6630. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-34337-y>
16. Nakagawa K., Mao W., Sato Sh. A., Ago H., Rubio A., Kanemitsu Y., Hirori H. Hot electron effect in high-order harmonic generation from graphene driven by elliptically polarized light // *APL Photonics*. 2024. Vol. 9. Art. 076107. <https://doi.org/10.1063/5.0212022>
17. Hafez H. A., Kovalev S., Deinert J.-Ch., Mics Z., Green B., Awari N., Chen M., Germanskiy S., Lehnert U., Teichert J., Wang Z., Tielrooij K.-J., Liu Z., 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>
18. Kovalev S., Hafez H. A., Tielrooij K.-J., Deinert J.-Ch., Ilyakov I., Awari N., Alkaraz D., Soundarapandian K., Saleta D., Germanskiy S., Chen M., Bawatna M., Green B., Koppens F. H. L., Mittendorf M., Bonn M., Gensch M., Turchinovich D. Electrical tunability of terahertz nonlinearity in grapheme // *Sci. Adv.* 2021. Vol. 7. Art. eabf9809. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abf9809>
19. Heide Chr., Eckstein T., Boolakee T., Gerner C., Weber H. B., Franco I., Hommelhoff P. Electronic coherence and coherent dephasing in the optical control of electrons in graphene // *Nano Lett.* 2021. Vol. 21. P. 9403–9409. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c02538>
20. Kim Y., Kim M. J., Cha S., Choi Sh., Kim Ch.-J., Kim B. J., Jo M.-H., Kim J., Lee J. D. Dephasing dynamics



- accessed by high harmonic generation: Determination of electron-hole decoherence of Dirac fermions // *Nano Lett.* 2024. Vol. 24. P. 1277–1283. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.3c04278>
21. 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>
 22. Fang T., Konar A., Xing H., Jena D. Carrier statistics and quantum capacitance of graphene sheets and ribbons. // *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 91. Art. 092109. <https://doi.org/10.1063/1.2776887>
 23. Mics Z., Tielrooij K.-J., Parvez K., Jensen S. A., Ivanov I., Feng X., Mullen K., Bonn M., Turchinovich D. Thermodynamic picture of ultrafast charge transport in graphene // *Nature Communications*. 2015. Vol. 6. Art. 7655. <https://doi.org/10.1038/ncomms8655>
- ### References
1. Vampa G., Hammond T. J., Thiré N., Schmidt B. E., Légaré F., McDonald C. R., Brabec T., Corkum P. B. Linking high harmonics from gases and solids. *Nature*, 2015, vol. 522, pp. 462–464. <https://doi.org/10.1038/nature14517>
 2. Hohenleutner M., Langer F., Schubert O., Knorr M., Huttner U., Koch S. W., Kira M., Huber R. Real-time observation of interfering crystal electrons in high-harmonic generation. *Nature*, 2015, vol. 523, pp. 572–575. <https://doi.org/10.1038/nature14652>
 3. Vampa G., McDonald C. R., Orlando G., Klug D. D., Corkum P. B., Brabec T. Theoretical analysis of high-harmonic generation in solids. *Phys. Rev. Lett.*, 2014, vol. 113, art. 073901. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.073901>
 4. Sato Sh.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, art. L041408. <https://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.103.L041408>
 5. Higuchi T., Heide Ch., Ullmann K., Weber H. B., Hommelhof P. Light-field-driven currents in grapheme. *Nature*, 2017, vol. 550, pp. 224–228. <https://doi.org/10.1038/nature23900>
 6. 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, art. 06008. <https://doi.org/10.1051/epjconf/201920406008>
 7. 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>
 8. 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>
 9. 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>
 10. Wallace P. R. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, 1947, vol. 71, pp. 622–634. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.622>
 11. Panferov A. D., Shcherbakov I. A. Tight-binding implementation of the quantum kinetic equation for graphene. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 198–208 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-3-198-208>
 12. Panferov A. D., Ulyanova A. A. Generation of high-frequency harmonics by interaction of frequency-spaced laser pulses with a graphene monolayer. *Optics and Spectroscopy*, 2024, vol. 132, iss. 10, pp. 1067–1075 (in Russian). <https://doi.org/10.61011/OS.2024.10.59422.7048-24>
 13. Panferov A. D., Novikov N. V., Ulyanova A. A. Simulation the response of graphene to an external electric field using the exact tight-binding model. *Program Systems: Theory and Applications*. 2024, vol. 15, iss. 3, pp. 3–22 (in Russian). <https://doi.org/10.25209/2079-3316-2024-15-3-3-22>
 14. 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>
 15. 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 grapheme. *Nature Communications*, 2022, vol. 13, art. 6630. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-34337-y>
 16. Nakagawa K., Mao W., Sato Sh. A., Ago H., Rubio A., Kanemitsu Y., Hirori H. Hot electron effect in high-order harmonic generation from graphene driven by elliptically polarized light. *APL Photonics*, 2024, vol. 9, art. 076107. <https://doi.org/10.1063/5.0212022>
 17. Hafez H. A., Kovalev S., Deinert J.-Ch., Mics Z., Green B., Awari N., Chen M., Germanskiy S., Lehnert U., Teichert J., Wang Z., Tielrooij K.-J., Liu Z., 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, pp. 507–511. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0508-1>
 18. Kovalev S., Hafez H. A., Tielrooij K.-J., Deinert J.-Ch., Ilyakov I., Awari N., Alkaraz D., Soundarapandian K., Saleta D., Germanskiy S., Chen M., Bawatna M., Green B., Koppens F. H. L., Mittendorf M., Bonn M., Gensch M., Turchinovich D. Electrical tunability of terahertz nonlinearity in grapheme. *Sci. Adv.*, 2021, vol. 7, art. eabf9809. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abf9809>
 19. Heide Chr., Eckstein T., Boolakee T., Gerner C., Weber H. B., Franco I., Hommelhoff P. Electronic coherence and coherent dephasing in the optical control of electrons in graphene. *Nano Lett.*, 2021, vol. 21, pp. 9403–9409. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c02538>



20. Kim Y., Kim M. J., Cha S., Choi Sh., Kim Ch-J, Kim B. J., Jo M-H, Kim J., Lee J. D. Dephasing dynamics accessed by high harmonic generation: Determination of electron-hole decoherence of Dirac fermions. *Nano Lett.*, 2024, vol. 24, pp. 1277–1283. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.3c04278>
21. 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>
22. Fang T., Konar A., Xing H., Jena D. Carrier statistics and quantum capacitance of graphene sheets and ribbons. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, vol. 91, art. 092109. <https://doi.org/10.1063/1.2776887>
23. Mics Z., Tielrooij K.-J., Parvez K., Jensen S. A., Ivanov I., Feng X., Mullen K., Bonn M., Turchinovich D. Thermodynamic picture of ultrafast charge transport in grapheme. *Nature Communications*, 2015, vol. 6, art. 7655. <https://doi.org/10.1038/ncomms8655>

Поступила в редакцию 19.10.2024; одобрена после рецензирования 03.02.2025;
принята к публикации 17.02.2025; опубликована 30.06.2025

The article was submitted 19.10.2024; approved after reviewing 03.02.2025;
accepted for publication 17.02.2025; published 30.06.2025

БИОФИЗИКА И МЕДИЦИНСКАЯ ФИЗИКА

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 189–200
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 189–200
<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-189-200>, EDN: LPRHUT

Научная статья
УДК 535.243.1:004.89

Детектирование глюкозы с помощью ГКР-подложек и машинного обучения

В. А. Бакал, О. И. Гусякова, Е. С. Прихожденко✉

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

Бакал Виктория Александровна, лаборант лаборатории «Дистанционно управляемые системы для тераностики», bakalviktorii.a@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0008-6956-6762>

Гусякова Ольга Игоревна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории «Биомедицинская фотоакустика», olga.gusliakova17@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8387-0711>

Прихожденко Екатерина Сергеевна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры инноватики, prikhozhdenko@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2700-168X>

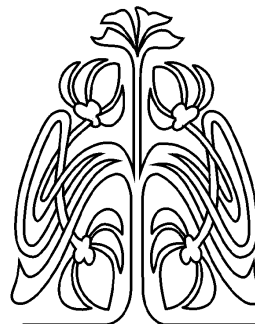
Аннотация. Оптические методы определения концентрации глюкозы в растворах являются предметом повышенного интереса благодаря их потенциальной экономичности, портативности и низкой инвазивности. Непосредственное обнаружение глюкозы с использованием гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) осложнено слабой адсорбцией глюкозы на металлических поверхностях и малым сечением её рассеяния. В настоящей работе реализована стратегия ферментативного определения концентрации глюкозы с помощью ГКР-подложек и машинного обучения, способная обеспечить высокую чувствительность. Были разработаны сенсоры на основе нетканого материала из поликапролактона и фильтровальной бумаги с восстановленными агрегатами серебряных наночастиц на поверхности. Для нетканого материала поликапролактона дополнительно проводилась процедура минерализации. Было определено оптимальное количество циклов (три) выращивания микрочастиц ватерита на поверхности. Увеличение количества циклов последовательной модификации поверхности поликапролактона микрочастицами ватерита позволяет получить более однородное зарастивание, что наблюдалось на изображениях, даваемого сканирующим электронным микроскопом. Был произведен подбор оптимальных концентраций нитрата серебра и гидрата аммиака, используемых для модификации поверхности подложек серебряными наночастицами: 5 моль/л для поликапролактона, 2 моль/л для фильтровальной бумаги. Для всех типов сенсоров обучались модели классификации на основе случайного леса. Наиболее точной моделью при определении глюкозы в концентрации 1 ммоль/л оказался образец поликапролактона с тремя последовательными модификациями ватеритом и с серебряными наночастицами, восстановленными из растворов нитрата серебра и гидрата аммиака в концентрации 5 моль/л.

Ключевые слова: сенсор глюкозы, ГКР-спектроскопия, серебряное покрытие, машинное обучение, «случайный лес»

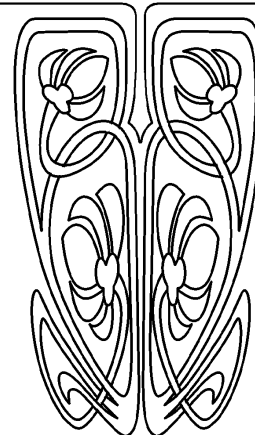
Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-79-10270 «Носимые сенсорные устройства на основе гибких подложек для детекции метаболитов и маркеров социально значимых заболеваний в биологических жидкостях», <https://rscf.ru/project/22-79-10270/>).

Для цитирования: Бакал В. А., Гусякова О. И., Прихожденко Е. С. Детектирование глюкозы с помощью ГКР-подложек и машинного обучения // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 189–200. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-189-200>, EDN: LPRHUT

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



**НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ**





Article

Sensing using SERS-substrate and machine learning approaches

V. A. Bakal, O. I. Gusliakova, E. S. Prikhodzhenko[✉]

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

Victoria A. Bakal, bakalviktoria.a@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0008-6956-6762>Olga I. Gusliakova, gusliakova17@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8387-0711>Ekaterina S. Prikhodzhenko, prikhodzhenko.es@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2700-168X>

Abstract. Background and Objectives: Accurate and duly determination of glucose levels is critical for the diagnosis and control of diabetes. Recently, optical methods for glucose determination have become the subject of increased interest due to their potential cost-effectiveness, portability, and low invasiveness. Raman spectroscopy coupled with surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrates demonstrates outstanding sensitivity through signal amplification and high specificity due to the unique vibrational spectra of target molecules. However, direct detection of glucose using SERS is complicated by the weak adsorption of glucose on metal surfaces and its low scattering cross section. **Materials and Methods:** Glucose sensors were constructed on the basis of polycaprolactone (PCL) scaffolds which have been modified using vaterite microparticles or filter paper (FP), both of which were then decorated with silver nanoparticle aggregates. The surface of the created substrates was assessed using scanning electron microscopy (SEM) on a MIRA II (Tescan, Czech Republic). To make the sensors specific for glucose detection, they were coated with a layer of glucose oxidase (GOx). To analyze the SERS spectra obtained as a result of measurements of aqueous solutions of glucose with various concentrations on sensors, classification models developed using the ensemble method RandomForestClassifier were used. Confusion matrices were obtained to assess the ratio of truly classified spectra. **Results:** Carrying out three cycles of modifying the surface of PCL fibers with microparticles of calcium carbonate leads to uniform overgrowth of the entire treated area. Additional immobilization of glucose oxidase (GOx) onto the surface of a matrix of PCL fibers with grown vaterite particles and a reduced layer of silver aggregates has provided selectivity for glucose detection when examining samples using SERS spectroscopy. The highest sensitivity in determining low glucose concentrations (1 mM) has been obtained for substrates with three sequential modifications of PCL fibers with vaterite and the reduction of aggregates of Ag nanoparticles from 5 M solutions of silver nitrate and ammonia hydrate with overall accuracy of 92.2%. Filter paper was considered as an alternative to using PCL-based scaffold. The reduction of silver was carried out without vaterite particles growth by varying the concentration of the reagents used (AgNO_3 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Sensors based on filter paper after the reduction of silver on the surface from salt solutions with concentrations of 2 M have shown overall accuracy of 90.2% and the ratio of truly classified 1 mM glucose solution of 88%. **Conclusion:** Increasing the number of cycles of sequential modification of the polycaprolactone surface with vaterite microparticles makes it possible to obtain a more uniform overgrowth, which was observed in SEM images, and, as a consequence, greater ratio of truly classified spectra at lower glucose concentrations. The PCL-based sensor ($\text{PCL}/(\text{CaCO}_3)_3/\text{Ag}$ (5 M)) have outperformed FP/Ag (2 M) both with overall accuracy of classification (92.2% versus 90.2%) and 100% of truly classified spectra of 1 mM glucose solution.

Keywords: glucose sensor, SERS spectroscopy, silver coating, machine learning, random forest

Acknowledgements: This study was supported by the Russian Science Foundation (project No. 22-79-10270 "Wearable sensor devices based on flexible substrates for detection of metabolites and markers of socially significant diseases in biological fluids", <https://rscf.ru/project/22-79-10270/>).

For citation: Bakal V. A., Gusliakova O. I., Prikhodzhenko E. S. Sensing using SERS-substrate and machine learning approaches. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 189–200 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-189-200>, EDN: LPRHUT

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

Введение

Обнаружение и точное определение глюкозы в биологических жидкостях имеет жизненно важное значение для диагностики, лечения и мониторинга диабета. Современное лечение диабета состоит из саморегуляции уровня глюкозы в крови посредством частого мониторинга и сочетания диеты, лекарств и инъекций инсулина, в зависимости от типа диабета. Большинство пациентов измеряют уровень глюкозы путем взятия небольших образцов крови «из пальца» с помощью специального устройства с последующим непрямым электрохимическим определением перекиси водорода, образующейся в результате ферментативного окисления глюкозы глюкозоок-

сидазой [1]. Отбор проб таким способом является одновременно болезненным и неудобным. В результате многие пациенты избегают своевременного проведения теста и не могут адекватно контролировать уровень глюкозы, рискуя получить вторичные осложнения. В настоящее время электрохимическое обнаружение является наиболее точной технологией, доступной для регулярного использования. Более быстрый, простой и менее болезненный метод частого измерения уровня глюкозы принесет большую индивидуальную, клиническую и общественную пользу.

Оптические подходы к определению глюкозы в последние годы привлекли большое внимание из-за относительно низкой стоимости, портативности и малой инвазивности или инва-



вазивности. Применяемая нами спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) в сочетании с ГКР-подложками обеспечивают чрезвычайно высокую чувствительность благодаря, во-первых, усилению сигналов и, во-вторых, специфичности уникальных спектров вибрационных связей анализируемых молекул. Однако прямое обнаружение глюкозы с помощью ГКР-подложек затруднено из-за плохой адсорбции глюкозы на чистую поверхность металлов и малого поперечного сечения рассеяния глюкозы [2]. В силу этого возникающее в результате комбинационное излучение глюкозы легко перекрывается сильными фоновыми шумами окружающей среды [3]. Для решения этих проблем нами было предложено и использовано несколько подходов к обнаружению глюкозы с помощью спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР-спектроскопии).

При прямом обнаружении (без химического взаимодействия) без использования метки получают спектры комбинационного рассеяния света с пиками «отпечатков пальцев», уникальными для анализата (например, глюкозы). Разработка эффективных плазмонных материалов с улучшенными горячими точками или оптимизация техники комбинационного рассеяния света, которые могли бы увеличить коэффициент усиления, а, следовательно, сигналы комбинационного рассеяния глюкозы для ее непосредственной детекции, являются самыми простыми стратегиями. В работе [4] исследовали сборку наночастиц ядро/оболочка Au@SiO_2 в качестве ГКР-подложек для успешного обнаружения глюкозы. Концентрации глюкозы были оценены в полосах 935 и 1345 см^{-1} и продемонстрировали возможность детекции в достаточно широком диапазоне (10^{-13} – 10^{-12} моль/л; в дальнейшем значение молярной концентрации для упрощения записи будем снабжать символом М). Другая стратегия прямого обнаружения направлена на увеличение сродства связывания глюкозы с ГКР-подложками, уменьшение расстояния между глюкозой и поверхностью и, соответственно, увеличение ГКР-сигналов. Был предложен и исследован разделительный слой на поверхности подложек для концентрирования молекул глюкозы в тонком слое активной области ГКР [1]. Почти во всех исследованиях по обнаружению глюкозы на основе ГКР с помощью прямого обнаружения не участвуют никакие химические взаимодействия.

В методах непрямого обнаружения используется ГКР-«зондовая» молекула, связанная

с плазмонной поверхностью, которая химически реагирует или взаимодействует с интересующим анализатом. Химические изменения молекул-зондов, вызванные анализатом, приводят к измеримым различиям в сигналах комбинационного рассеяния света для некоторых или всех колебательных мод. Анализ глюкозы приводит к взаимодействию с молекулой-меткой и образованию их комплекса, что ведет к соответствующему изменению сигналов комбинационного рассеяния света.

Известны два общих метода непрямого обнаружения глюкозы. В одном из них при нанесении функционализированной поверхности распознающих молекул на основе бороновой кислоты глюкоза обратимо образует боронатный эфир и захватывается на поверхности. Таким образом, молекулы бороновой кислоты используются как в качестве структур распознавания глюкозы, так и в качестве активных молекул комбинационного рассеяния света. 4-меркаптофенилбороновая кислота (4-МРВА) является наиболее популярной бороновой кислотой для определения глюкозы методом ГКР, возможно, из-за ее сильной способности связываться как с металлической поверхностью, так и с глюкозой. В различных исследованиях представлены подложки, функционализированные 4-МРВА, позволяющие увеличить сигнал комбинационного рассеяния света глюкозы [5–7].

Другой подход – использование ферментативных реакций, в которых продукт (например, перекись водорода) влияет на ГКР сигналы зондов. Например, образование перекиси водорода превращало молекулу-зонд в ГКР детектируемый продукт, что было отражено в полученных спектрах и способствовало эффективному мониторингу глюкозы [8]. Исследователи также изучали ферментативные реакции травления Ag-подложек, которые изменяли ГКР сигналы зонда при различных концентрациях глюкозы [9].

Большой успех был достигнут при использовании ГКР-подложек для чувствительного и специфического обнаружения глюкозы. Для получения ГКР-сигнала от молекулы глюкозы могут быть использованы как прямые, так и не прямые стратегии зондирования. Популярное в первые годы прямое распознавание глюкозы было реализовано посредством разработки более эффективных плазмонных субстратов [10], методов, повышающих эффективность комбинационного рассеяния света [11], или с помощью стратегии функционализированного разделительного



слоя [12]. Получающиеся в результате сигналы комбинационного рассеяния глюкозы обычно слабы и легко перекрываются сильными фоновыми шумами окружающей среды. Этой стратегии обычно не хватает селективности по отношению к другим сахарам и чувствительности. Эти проблемы можно решить с помощью стратегии непрямого обнаружения, в которой используется ГКР активный зонд [13, 14]. Взаимодействие зонд-аналит приводит к заметным изменениям сигнала комбинационного рассеяния света. Подводя итог, можно сказать, что бороновая кислота и ферментативные реакции являются двумя популярными жизнеспособными стратегиями. Метод не прямой детекции может быть дополнительно улучшен за счет использования биомолекулярного распознавания для избирательного обнаружения.

Несмотря на значительный прогресс в области изготовления сенсоров глюкозы, основанных на анализе ГКР спектров образцов, разработка надежной, высокоселективной и высокочувствительной сенсорной технологии остается важной задачей, над которой работают многие научные группы, разрабатываются подходы для минимально инвазивного, биологически совместимого и количественного определения глюкозы. В качестве основы для сенсора могут выступать нетканые материалы, например поликапролактон (ПКЛ). ПКЛ, линейный синтетический биоразлагаемый алифатический полиэфир, относительно дешев, а его способность принимать различные формы отличает его от других биоматериалов, используемых при разработке каркасов [15]. Он обладает превосходной термической стабильностью и одобрен Управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов (США) в качестве полиэфира, пригодного для применения в биомедицине [16].

Нередко для анализа данных спектроскопии КР и ГКР требуется применение техник машинного обучения. В частности, в случае проведения исследования с аналитами разной концентрации или определения наличия определенного компонента в смеси требуется обучение моделей классификации или регрессии [17]. Выбор модели определяется поставленной задачей в зависимости от того, необходимо ли проводить различие между несколькими классами или есть необходимость в построении калибровочной прямой по известным концентрациям аналита для последующего определения неизвестной концентрации. Также стоит различать

простые, одиночные оценщики (такие, как метод опорных векторов [18,19]) и ансамблевые модели [17]. Для последних характерно объединение нескольких одиночных оценщиков для решения одной задачи. Ансамблевые модели различают по координации одиночных оценщиков: параллельной или последовательной их работе; а также по природе используемых одиночных оценщиков: одинаковые или разные оценщики входят в ансамблевую модель.

Целью настоящей работы являлось увеличение точности определения концентрации глюкозы в растворе с помощью ГКР спектроскопии и последующего анализа получаемых спектров методами машинного обучения. В качестве сенсоров были рассмотрены нетканый материал из ПКЛ и фильтровальная бумага, дополнительно модифицированные серебряными наночастицами для усиления ГКР сигнала. Для придания специфичности к определению глюкозы получаемые подложки покрывали глюкозооксидазой (GOx). Анализ ГКР спектров, полученных при измерении водных растворов глюкозы разных концентраций, нанесенных на изучаемые сенсоры, был осуществлен с использованием ансамблевой модели классификации «случайный лес», основанной на параллельной работе одиночных деревьев принятия решений.

Материалы и методы

Получение нетканого материала на основе поликапролактона. В качестве основы для разрабатываемых сенсорных структур использовались нетканые материалы из поликапролактона (ПКЛ), а также фильтровальная бумага (ФБ). Для получения нетканого материала был приготовлен раствор ПКЛ (80 кДа, 9.4 массо-объемных%) в смеси дихлорметана и диметилформамида (массовое отношение 77:23), итоговую смесь перемешивали в течение 3 часов. Полученный раствор набирали в шприц и размещали в экспериментальной установке для электроформования. Скорость подачи раствора составляла 0.5 мл/ч, расстояние между электродами 25 см, ускоряющее напряжение 20 кВ.

Модификация ватеритом нетканого материала на основе поликапролактона. Части нетканого материала, выполненного из поликапролактона, в первую очередь были модифицированы микронными частицами карбоната кальция в модификации ватерита для придания большей



гидрофильности, получения более развитой поверхности и обеспечения возможности иммобилизации различных агентов (серебряные/золотые наночастицы, глюкозооксидаза). Для этого были использованы эквимольные (0.33 М) соли хлорида кальция (CaCl_2) и карбоната натрия (Na_2CO_3). Методика выращивания микронных частиц ватерита на волокнах нетканого материала аналогична описанной в работе [20] и заключается в размещении нетканого материала в одной из солей и последующего добавления другой соли. В объеме раствора начинается протекать процесс зародышеобразования и последующего созревания частиц ватерита, в том числе и на волокнах размещенного в растворе нетканого материала. Длительность выдерживания модифицируемого материала составляла 30 секунд, после чего осуществлялась промывка дважды путем погружения нетканого материала в деионизованную воду. На последнем этапе обрабатываемый материал помещали в этиловый спирт (99.9%), а затем сушили в сушильном шкафу при 40°C в течение 30 мин. Таким образом, были приготовлены образцы прошедшие однократную, двукратную и трехкратную процедуру модификации волокон ватеритом: ПКЛ/ $(\text{CaCO}_3)_1$, ПКЛ/ $(\text{CaCO}_3)_2$, ПКЛ/ $(\text{CaCO}_3)_3$. Процедуру покрытия подложек вторым и третьим слоем CaCO_3 проводили после полного высыхания.

Восстановление агрегатов серебряных наночастиц на поверхности волокон ПКЛ + CaCO_3 по реакции серебряного зеркала. Процедура восстановления агрегатов наночастиц серебра проводилась аналогично описанному ранее [21]. Образец ПКЛ/ $(\text{CaCO}_3)_n$ погружали в 1 мл раствора AgNO_3 на 5 мин в ультразвуковой ванне, затем приливали эквимольный раствор $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. После 30 с воздействия реакционную смесь удаляли, подложки промывали два раза деионизированной водой. В качестве восстановителя в реакции «серебряного зеркала» использовался водный раствор аскорбиновой кислоты (0.5 М, 2 мл), который добавлялся к реакционной смеси на 1 мин. Ионы Ag^+ восстанавливаются до металлического серебра из-за присутствия альдегидной группы в аскорбиновой кислоте. Полученные образцы вынимали, дважды промывали деионизированной водой и один раз этиловым спиртом, сушили в сушильном шкафу при 40°C в течение 30 мин. В серии было две молярности компонентов реакции (AgNO_3 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$): 1 М, 5 М. Таким образом, в ходе

эксперимента было получено 6 типов образцов с использованием двух молярностей AgNO_3 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и одной, двумя и тремя модификациями поверхности волокон микрочастицами ватерита.

Восстановление агрегатов серебряных наночастиц на поверхности волокон фильтровальной бумаги. В данной части работы использовали методику восстановления агрегатов серебряных наночастиц на поверхности волокон, указанную выше, но с применением других концентраций нитрата серебра и гидроксида аммония: 1 М, 2 М и 3 М.

Иммобилизация глюкозооксидазы на поверхность разрабатываемых сенсоров. Для придания специфичности к определению глюкозы, получаемые подложки покрывали глюкозооксидазой (GOx). Образцы ПКЛ/ $(\text{CaCO}_3)_n$ / $\text{Ag}(x \text{ М})$ и ФБ/ $\text{Ag}(y \text{ М})$, где x и y – концентрация AgNO_3 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, размером 5×8 мм помещали на предметное стекло. По 30 мкл водного раствора GOx (1 мг/мл) добавляли на каждый образец. В этом случае раствор фермента полностью покрывал образцы подложек. Подготовленные таким образом подложки сушили при температуре 36°C . На подготовленных таким образом подложках проводили измерения ГКР-сигнала глюкозы (водные растворы, 1 мМ, 2 мМ и 5 мМ).

Сканирующая электронная микроскопия. Характеризация поверхности полученных подложек проводилась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе MIRA II (Tescan, Чехия) с использованием детектора обратно-отраженных электронов. В отличие от детектора вторичных электронов, детектор обратно-отраженных электронов позволяет видеть тяжелые элементы более яркими, и агрегаты серебряных частиц (белые скопления) лучше контрастируют с волокнами ПКЛ и ФБ (темно-серые нити) и видны на поверхности микрочастиц ватерита.

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния. Измерение спектров гигантского комбинационного рассеяния проводилось на приборе Renishaw inVia (Renishaw, Великобритания). Для данных подложек использовался лазер 532 нм, объектив $50 \times / 0.5 \text{ N.A.}$. Для каждого типа подложек регистрировалась карта 10×10 точек с шагом 1 мкм, время накопления сигнала 5 с на спектр, мощность лазера 0.05% (15 мВт на образце). Были приготовлены водные растворы глюкозы в концентрациях 1 мМ, 2 мМ и 5 мМ. По 1 мкл раствора глюкозы каждой концентрации добавляли на подложку. Проводились измерения для



следующих образцов: подложка ПКЛ/ $(\text{CaCO}_3)_n/\text{Ag}(x \text{ М})$ или ФБ/ $\text{Ag}(y \text{ М})$, подложка + GOx, подложка + GOx + глюкоза (1, 2 и 5 мМ). Регистрация спектров и предварительная обработка проводились с применением программного обеспечения (ПО) Renishaw WiRE с использованием инструментов Cosmic Ray Removal (для удаления случайно возникающих узких и интенсивных выбросов) и Subtract Baseline (для удаления полиномиального фона, аппроксимация проводилась с использованием полинома 4 степени). Далее обработка и анализ данных проводился в среде Jupyter Notebook на языке Python 3. Загрузка данных проводилась с помощью WDFReader из пакета renishawWiRE. Для анализа данных строились модели классификации с помощью ансамблевого метода RandomForestClassifier из библиотеки scikit learn. Для анализа данные делились на обучающую (train) и проверочную (test) выборки в соотношении 80 : 20 с помощью train_test_split, количество оптимальных деревьев решений в случайном лесе подбиралось с помощью решетчатого поиска (GridSearchCV) из sklearn.model_selection. Визуализация результата анализа проводилась с помощью seaborn.heatmap матрицы неточностей (confusion_matrix) для проверочной выборки данных. Для подложек обучалось 2 модели классификации: бинарная между подложкой и всеми остальными спектрами, характеризующимися добавлением GOx; многоклассовая между подложками с GOx в зависимости от концентрации водного раствора глюкозы: 0, 1, 2, 5 мМ. Для всех моделей определялась точность классификации методом assuarcy_score.

Результаты и их обсуждение

В качестве основы для получения ГКР-подложек использовался нетканый материал ПКЛ. Такой тип подложки обладает гибкостью, ему с легкостью можно придать желаемую геометрию. Данные характеристики являются неоспоримыми достоинствами при разработке биологических сенсоров, которые планируются применять в тесном контакте живыми объектами, в том числе при создании «носимых» сенсоров. Однако, получаемый нетканый материал достаточно гидрофобен. Поэтому для придания большей гидрофильности данному материалу проводилась процедура минерализации его поверхности микрочастицами карбоната кальция. Методика выращивания микронных частиц ватерита на волокнах ПКЛ нетканого материала

продемонстрированная в работе [20] открывает возможность для дальнейшей модификации поверхности благодаря пористой структуре новообразованных поликристаллов ватерита.

На первом этапе работы был произведен подбор оптимальных концентраций используемых для модификации реагентов. Варьировались концентрации нитрата серебра и гидрата аммиака, а также количество циклов синтеза ватерита на волокнах (рис. 1).

Образцы ПКЛ/ $(\text{CaCO}_3)_1/\text{Ag}(x \text{ М})$ характеризовались неравномерным заращиванием микрочастицами, а, следовательно, и неравномерным покрытием агрегатами наночастиц серебра при проведении реакции «серебряного зеркала». Поверхность ПКЛ/ $(\text{CaCO}_3)_3/\text{Ag}(x \text{ М})$ равномерно покрыта микрочастицами карбоната кальция, в то время как поверхность образца ПКЛ/ $(\text{CaCO}_3)_2/\text{Ag}(x \text{ М})$ представляет собой промежуточный вариант. Для дальнейших исследований подложки с одним циклом заращивания волокон микрочастицами ватерита не использовались ввиду неравномерности.

Дополнительная иммобилизация глюкозоксидазы (GOx) на поверхность матрицы из ПКЛ волокон с выращенными частицами ватерита и восстановленным слоем серебра, как ожидалось, будет способствовать селективному обнаружению глюкозы при исследовании образцов с помощью спектроскопии ГКР. Для такого определения характерно уменьшение сигнала GOx с ростом концентрации детектируемой глюкозы. Для анализа спектров, полученных после добавления капли глюкозы известной концентрации на разработанные подложки, строились модели классификации с помощью ансамблевого метода на основе деревьев принятия решений – случайного леса (RandomForestClassifier).

Для каждого типа подложки были построены средние спектры по 100 измерениям (рис. 2, а, 3, а), картирование каждого образца проводилось по области 10×10 точек. Затем были построены 2 модели: бинарная, которая должна была различить образцы подложек без GOx и после добавления GOx (рис. 2, б, 3, б); многоклассовая, которая должна была различить подложки с GOx без глюкозы и с GOx с водным раствором глюкозы в концентрациях 1, 2 и 5 мМ (рис. 2, в, 3, в).

Так, для подложек ПКЛ/ $(\text{CaCO}_3)_2/\text{Ag}(1 \text{ М})$ общая интенсивность сигнала ГКР была низкой (см. рис. 2, а), однако обученная модель классификатора обладала достаточной точностью (см. рис. 2, в). Аналогичные измерения и модели

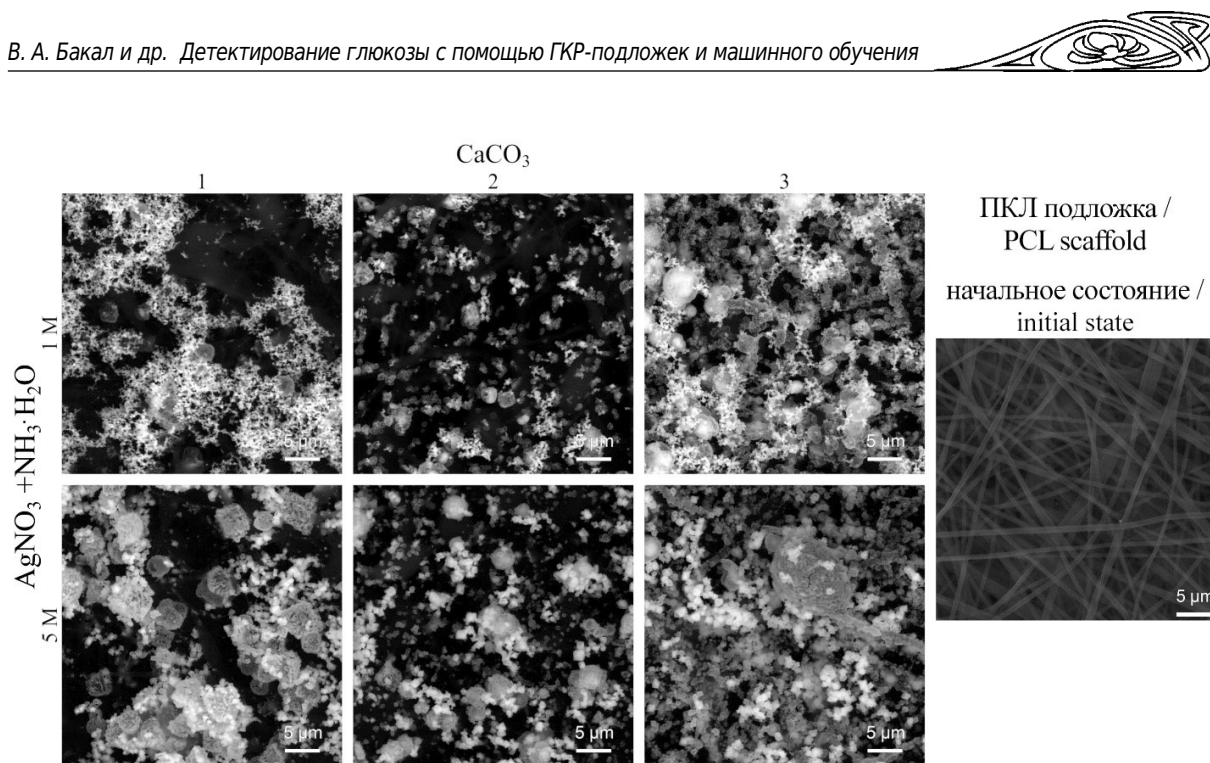


Рис. 1. Изображения СЭМ в режиме обратно-отраженных электронов образцов ПКЛ/((CaCO₃)_n)/Ag(x M) с разным количеством циклов модификации ПКЛ ватеритом ($n = 1, 2, 3$) и разной концентрацией реагентов для восстановления серебряных агрегатов на поверхности волокон (1 M, 5 M). Изображение СЭМ исходного нетканого материала ПКЛ (справа). Масштабный отрезок 5 мкм

Fig. 1. SEM images in the electron backscatter mode of PCL/((CaCO₃)_n)/Ag(x M) samples with different numbers of PCL modification cycles with vaterite ($n = 1, 2, 3$) and different concentrations of reagents for the reduction of silver aggregates (1 M, 5 M) on the surface of the fibers. SEM image of the initial nonwoven PCL material (on the right). Scale bar is 5 μm

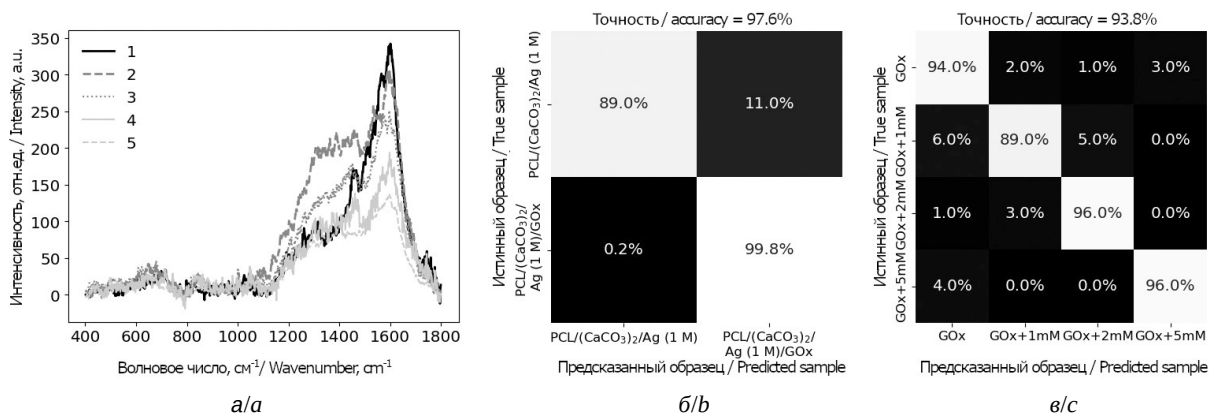


Рис. 2. Средние спектры ГКР по 100 измерениям (а): 1 – ПКЛ/((CaCO₃)₂)/Ag (1 M), 2 – ПКЛ/((CaCO₃)₂)/Ag (1 M)/GOx, 3 – ПКЛ/((CaCO₃)₂)/Ag (1 M)/GOx + 1 mM глюкоза, 4 – ПКЛ/((CaCO₃)₂)/Ag (1 M)/GOx + 2 mM глюкоза, 5 – ПКЛ/((CaCO₃)₂)/Ag (1 M)/GOx + 5 mM глюкоза; матрица неточностей для бинарного классификатора, сравнивающего спектры подложки без GOx и с GOx (б); матрица неточностей для многоклассового классификатора, сравнивающего спектры подложек ПКЛ/((CaCO₃)₂)/Ag(1 M)/GOx с добавлением водного раствора глюкозы в разных концентрациях (в). Точность каждого классификатора указана над его матрицей неточностей

Fig. 2. Average SERS spectra for 100 measurements (a): 1 – PCL/((CaCO₃)₂)/Ag (1 M), 2 – PCL/((CaCO₃)₂)/Ag (1 M)/GOx, 3 – PCL/((CaCO₃)₂)/Ag (1 M)/GOx + 1 mM glucose, 4 – PCL/((CaCO₃)₂)/Ag (1 M)/GOx + 2 mM glucose, 5 – PCL/((CaCO₃)₂)/Ag (1 M)/GOx + 5 mM glucose; confusion matrix for a binary classifier comparing the spectra of a substrate without GOx and with GOx (b); confusion matrix for a multiclass classifier comparing the spectra of PCL/((CaCO₃)₂)/Ag(1 M)/GOx substrates with the addition of an aqueous glucose solution in different concentrations (c). The accuracy of each classifier is indicated above its confusion matrix



были обучены на измерениях подложек ПКЛ/ $(\text{CaCO}_3)_3/\text{Ag}(5 \text{ M})$ (рис. 3).

Два других образца из этой серии (ПКЛ/ $(\text{CaCO}_3)_2/\text{Ag}(5 \text{ M})$ и ПКЛ/ $(\text{CaCO}_3)_3/\text{Ag}(1 \text{ M})$) продемонстрировали слабую способность для детектирования глюкозы. Уже на этапе добавления GOx и измерения сигнала ГКР с полученных подложек наблюдалось резкое снижение интенсивности сигнала по сравнению с подложками без GOx (ПКЛ/ $(\text{CaCO}_3)_2/\text{Ag}(5 \text{ M})$) (рис. 4, а)). Подложки ПКЛ/ $(\text{CaCO}_3)_3/\text{Ag}(1 \text{ M})$ характеризу-

ются изначально низкой интенсивностью ГКР-сигнала; добавление GOx привело к увеличению соотношения сигнал-шум в получаемых спектрах (рис. 4, б)). Исходя из особенностей в ГКР-спектрах этих подложек, мониторинг водных растворов глюкозы с их помощью не проводилось.

При оценке возможности использования приготовленных подложек в качестве сенсоров на глюкозу, наибольший интерес представляет способность сенсора определять концентрацию 1 мМ. Эта концентрация является физио-

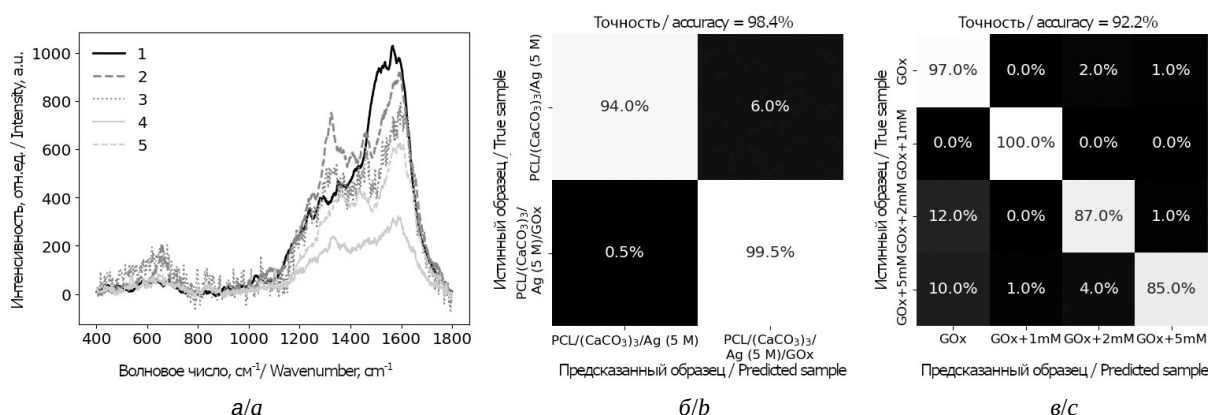


Рис. 3. Средние спектры ГКР по 100 измерениям (а): 1 – ПКЛ/ $(\text{CaCO}_3)_3/\text{Ag}(5 \text{ M})$, 2 – ПКЛ/ $(\text{CaCO}_3)_3/\text{Ag}(5 \text{ M})/\text{GOx}$, 3 – ПКЛ/ $(\text{CaCO}_3)_3/\text{Ag}(5 \text{ M})/\text{GOx} + 1 \text{ mM}$ глюкоза, 4 – ПКЛ/ $(\text{CaCO}_3)_3/\text{Ag}(5 \text{ M})/\text{GOx} + 2 \text{ mM}$ глюкоза, 5 – ПКЛ/ $(\text{CaCO}_3)_3/\text{Ag}(5 \text{ M})/\text{GOx} + 5 \text{ mM}$ глюкоза; матрица неточностей для бинарного классификатора, сравнивающего спектры подложки без GOx и с GOx (б); матрица неточностей для многоклассового классификатора, сравнивающего спектры подложек ПКЛ/ $(\text{CaCO}_3)_3/\text{Ag}(5 \text{ M})/\text{GOx}$ с добавлением водного раствора глюкозы в разных концентрациях (в). Точность каждого классификатора указана над его матрицей неточностей

Fig. 3. Average SERS spectra for 100 measurements (a): 1 – PCL/ $(\text{CaCO}_3)_3/\text{Ag}(5 \text{ M})$, 2 – PCL/ $(\text{CaCO}_3)_3/\text{Ag}(5 \text{ M})/\text{GOx}$, 3 – PCL/ $(\text{CaCO}_3)_3/\text{Ag}(5 \text{ M})/\text{GOx} + 1 \text{ mM}$ glucose, 4 – PCL/ $(\text{CaCO}_3)_3/\text{Ag}(5 \text{ M})/\text{GOx} + 2 \text{ mM}$ glucose, 5 – PCL/ $(\text{CaCO}_3)_3/\text{Ag}(5 \text{ M})/\text{GOx} + 5 \text{ mM}$ glucose; confusion matrix for a binary classifier comparing the spectra of a substrate without GOx and with GOx (b); confusion matrix for a multiclass classifier comparing the spectra of PCL/ $(\text{CaCO}_3)_3/\text{Ag}(5 \text{ M})/\text{GOx}$ substrates with the addition of an aqueous glucose solution in different concentrations (c). The accuracy of each classifier is indicated above its confusion matrix

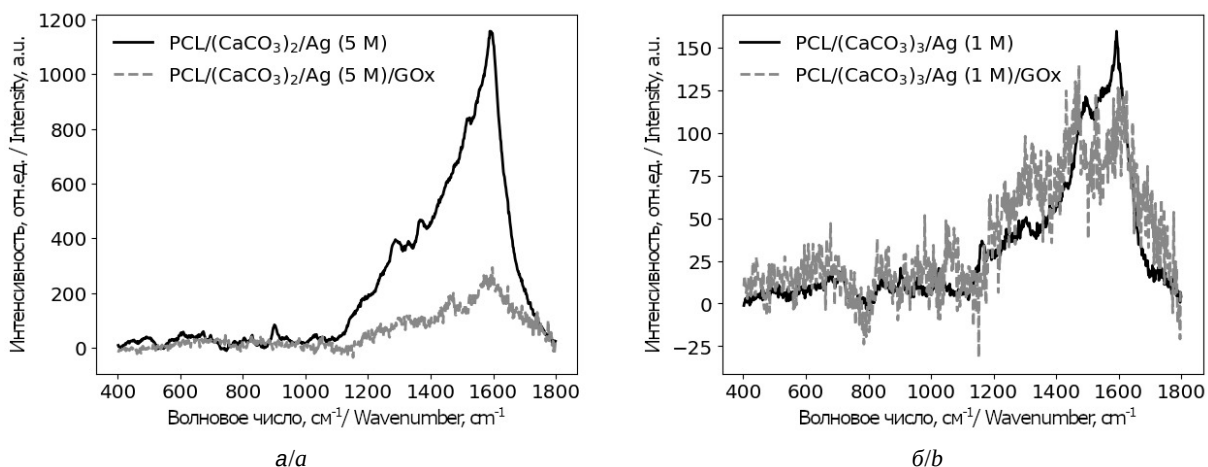


Рис. 4. Средние спектры ГКР по 100 измерениям для подложек: ПКЛ/ $(\text{CaCO}_3)_2/\text{Ag}(5 \text{ M})$ (а), ПКЛ/ $(\text{CaCO}_3)_3/\text{Ag}(1 \text{ M})$ (б)
Fig. 4. Average SERS spectra for 100 measurements of the following substrates: PCL/ $(\text{CaCO}_3)_2/\text{Ag}(5 \text{ M})$ (a), PCL/ $(\text{CaCO}_3)_3/\text{Ag}(1 \text{ M})$ (b)



логической, может встречаться в поту при повышенной концентрации глюкозы в крови [22]. Концентрация глюкозы в поту коррелирует с ее концентрацией в крови, что может использоваться для неинвазивного измерения биомаркера. Если в дальнейшем планируется использовать подложки для детектирования глюкозы в поту, то важно убедиться, что концентрация 1 мМ является детектируемой, и затем тестировать образцы в диапазоне концентраций 0.05–1.0 мМ.

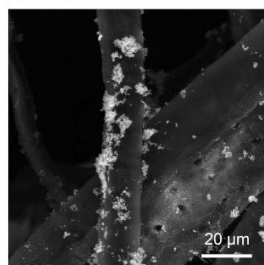
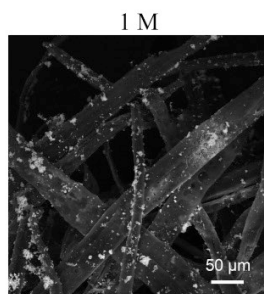
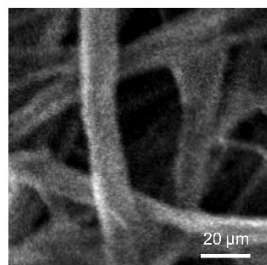
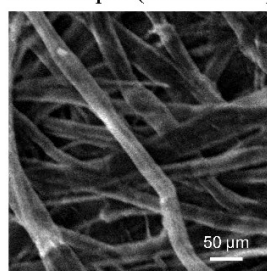
В серии образцов ПКЛ/(CaCO₃)_n/Ag(x М) наиболее интересным с этой точки зрения является образец ПКЛ/(CaCO₃)₃/Ag(5 М) (см. рис. 3). Этот образец демонстрирует более высокую интенсивность ГКР сигнала (см. рис. 3, а) по сравнению с образцом ПКЛ/(CaCO₃)₂/Ag(1 М) (см. рис. 2, а). Несмотря на то, что общая точность классификации (см. рис. 3, в) ниже, чем у образца ПКЛ/(CaCO₃)₂/Ag(1 М) (см. рис. 2, в) (92.2% по сравнению с 93.8%), стоит обратить внимание на долю правильной классификации для спектров GOx + глюкоза (1 мМ). Для тестовой выборки образцов, было верно классифицировано 100%, в то время как для подложек ПКЛ/(CaCO₃)₂/Ag(1 М) этот показатель был равен 89%; 5% были неверно классифицированы как

GOx + глюкоза (концентрация глюкозы 2 мМ) и 6% как GOx (концентрация глюкозы 0 мМ).

Таким образом, увеличение количества циклов последовательной модификации поверхности поликапролактона микрочастицами ватерита позволяет получить более однородное заравнивание, что наблюдалось на изображениях СЭМ, и, как следствие, большую точность определения малых концентраций глюкозы.

В качестве альтернативы использованию нетканого материала на основе ПКЛ была рассмотрена фильтровальная бумага. Поскольку этот материал изначально гидрофильный, для модификации его поверхности серебряными наночастицами не требуется проводить дополнительную процедуру минерализации – покрытие поверхности микрочастицами карбоната кальция. Восстановление серебра на поверхности проводилось аналогично образцам ПКЛ/(CaCO₃)_n (рис. 5). При концентрации используемых реактивов (AgNO₃, NH₃·H₂O) 1 М, наблюдается неравномерное покрытие агрегатами серебряных наночастиц. При увеличении концентрации нитрата серебра и гидроксида аммония до 2 М получаемое покрытие становится более равномерным. Когда концентрации реактивов достигают 3 М, наблюдается заметное сниже-

Фильтровальная бумага
(начальное состояние) /
Filter Paper (Initial State)



AgNO₃ + NH₃·H₂O

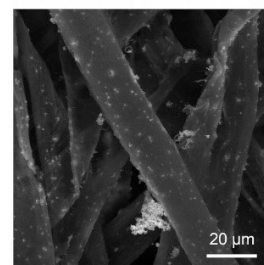
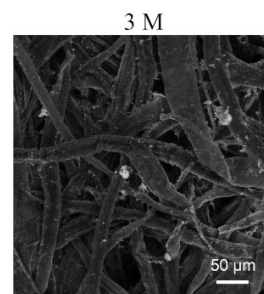
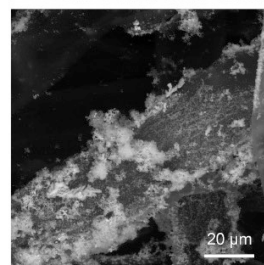
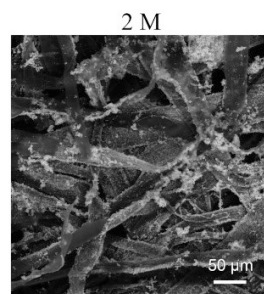


Рис. 5. Изображения СЭМ образцов фильтровальной бумаги до и после восстановления агрегатов серебряных наночастиц по реакции серебряного зеркала с использованием реактивов разной концентрации. Верхний ряд – общий вид, масштабный отрезок 50 мкм. Нижний ряд – приближенные изображения, масштабный отрезок 20 мкм

Fig. 5. SEM images of filter paper samples before and after reduction of silver nanoparticle aggregates by the silver mirror reaction using reagents of different concentrations. Top row: general view, scale bar is 50 μm. Bottom row: close-up images, scale bar is 20 μm

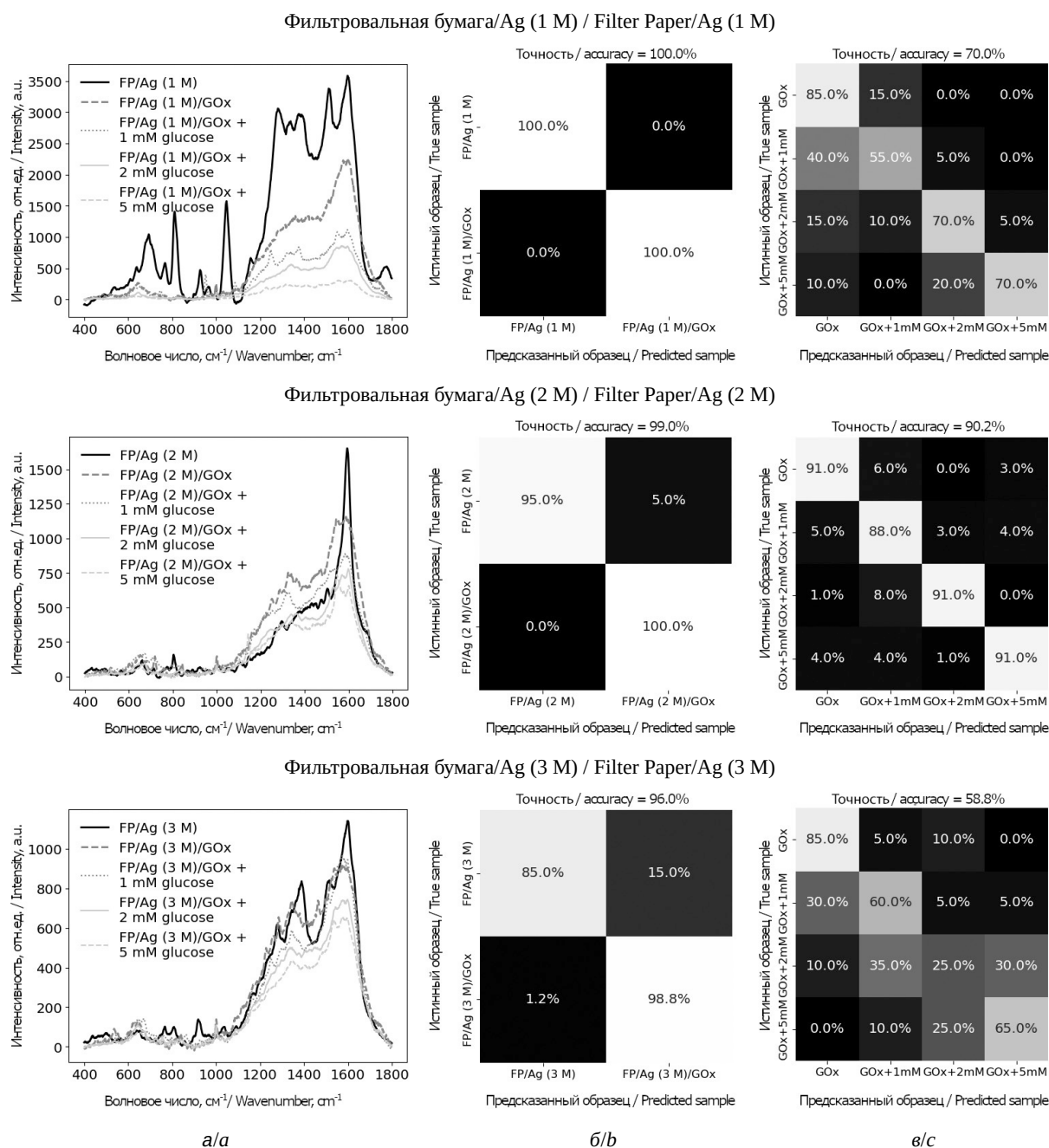


Рис. 6. Результаты измерений ГКР и обученных классификаторов для подложек: средние спектры ГКР по 100 измерениям (а); матрица неточностей для бинарного классификатора, сравнивающего спектры подложки без GOx и с GOx (б); матрица неточностей многоклассового классификатора, сравнивающего спектры подложек с добавлением водного раствора глюкозы в разных концентрациях (в). Точность каждого классификатора указана над его матрицей неточностей

Fig. 6. Results of SERS measurements and fitted classifiers of the following substrates: Average SERS spectra for 100 measurements (a); a binary classifier comparing the spectra of a substrate without GOx and with GOx (b); a multiclass classifier comparing the spectra of substrates with the addition of an aqueous glucose solution in different concentrations (c). The accuracy of each classifier is indicated above its confusion matrix

ние количества восстановленных наночастиц. Предположительно, при такой концентрации образуются очень большие кластеры наночастиц серебра, слабо связанные с поверхностью волокон фильтровальной бумаги. Это приводит

к тому, что агрегаты серебряных наночастиц остаются в воде и/или в спирте на одном из этапов промывки.

Затем для последующего детектирования глюкозы к полученным подложкам добавляли



GOx, и исследовали изменение сигнала ГКР, измеренного от подложки, подложки+GOx и подложки+GOx + глюкоза в концентрациях 1, 2 и 5 мМ. Аналогично с образцами ПКЛ/(CaCO₃)_n/Ag(x М) на полученных данных обучали ансамблевую модель классификации – случайный лес (рис. 6).

Классификатор, обученный на данных с подложки ФБ/Ag (2 М), показал не только лучшую общую точность (90.2% против 70% для ФБ/Ag (1 М) и 58.8% для ФБ/Ag (3 М)), но и более точное определение глюкозы в концентрации 1 мМ: 88% верных классификаций, 5%, 3% и 4% ложно классифицированы как GOx, GOx+2 мМ, GOx+5 мМ, соответственно.

Заключение

Проведение трех циклов модификации поверхности волокон ПКЛ микрочастицами карбоната кальция приводят к равномерному наращиванию всей обрабатываемой области. Дополнительная иммобилизация глюкозооксидазы (GOx) на поверхность матрицы из ПКЛ волокон с выращенными частицами ватерита и восстановленным слоем серебра обеспечила селективность обнаружению глюкозы при исследовании образцов с помощью спектроскопии ГКР. Наибольшая чувствительность в определении низких концентраций глюкозы (1 мМ) была получена для подложек с тремя последовательными модификациями волокон ПКЛ ватеритом и восстановлением агрегатов Ag наночастиц из 5 М растворов нитрата серебра и гидрата аммиака. Несмотря на более низкую общую точность модели классификации (92.2% по сравнению с 93.8% для образца с 2 циклами минерализации и использовании 1 М растворов нитрата серебра гидрата аммиака), образец ПКЛ/(CaCO₃)₃/Ag(5 М) показал отсутствие ложных классификаций для спектров, измеренных для водного раствора глюкозы в концентрации 1 мМ.

В качестве альтернативы использованию нетканого материала на основе ПКЛ была рассмотрена фильтровальная бумага. Восстановление серебра было произведено без создания ватеритных частиц с варьированием концентрации используемых реактивов (AgNO₃, NH₃·H₂O). Сенсоры на основе фильтровальной бумаги после восстановления серебра на поверхности из растворов солей с концентраций 2 М показали наибольшую точность (90.2%), а также долю верных классификаций (88%) к результатам измерения растворов глюкозы в малой

концентрации (1 мМ). При сравнении лучших представителей исследованных серий образцов, самым перспективным может считаться образец ПКЛ/(CaCO₃)₃/Ag(5 М).

Список литературы / References

1. Shafer-Peltier K. E., Haynes C. L., Glucksberg M. R., Van Duyne R. P. Toward a glucose biosensor based on surface-enhanced Raman scattering. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, vol. 125, iss. 2, pp. 588–593. <https://doi.org/10.1021/ja028255v>
2. Sun X. Glucose detection through surface-enhanced Raman spectroscopy: A review. *Anal. Chim. Acta*, 2022, vol. 1206, art. 339226. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.339226>
3. Yang D., Afroosheh S., Lee J. O., Cho H., Kumar S., Siddique R. H., Narasimhan V., Yoon Y. Z., Zayak A. T., Choo H. Glucose sensing using surface-enhanced Raman-mode constraining. *Anal. Chem.*, 2018, vol. 90, iss. 24, pp. 14269–14278. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b03420>
4. Quyen T. T. B., Su W. N., Chen K. J., Pan C. J., Rick J., Chang C. C., Hwang B. J. Au@SiO₂ core/shell nanoparticle assemblage used for highly sensitive SERS-based determination of glucose and uric acid. *J. Raman Spectrosc.*, 2013, vol. 44, iss. 12, pp. 1671–1677. <https://doi.org/10.1002/jrs.4400>
5. Sun X., Stagon S., Huang H., Chen J., Lei Y. Functionalized aligned silver nanorod arrays for glucose sensing through surface enhanced Raman. *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, iss. 45, pp. 23382–23388. <https://doi.org/10.1039/C4RA02423K>
6. Pham X., Shim S., Kim T., Hahm E., Kim H., Rho W., Jeong D., Lee Y., Jun B. Glucose detection using 4-mercaptophenyl boronic acid-incorporated silver nanoparticles-embedded silica-coated graphene oxide as a SERS substrate. *BioChip J.*, 2017, vol. 11, pp. 46–56. <https://doi.org/10.1007/s13206-016-1107-6>
7. Wallace G. Q., Tabatabaei M., Zuin M. S., Workentin M. S., Lagugné-Labarthe F. A nanoaggregate-on-mirror platform for molecular and biomolecular detection by surface-enhanced Raman spectroscopy. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2016, vol. 408, pp. 609–618. <https://doi.org/10.1007/s00216-015-9142-z>
8. Guo W., Hu Y., Wei H. Enzymatically activated reduction-caged SERS reporters for versatile bioassays. *Analyst*, 2017, vol. 142, iss. 13, pp. 2322–2326. <https://doi.org/10.1039/C7AN00552K>
9. Fu C., Jin S., Oh J., Xu S., Jung Y. M. Facile detection of glucose in human serum employing silver-ion-guided surface-enhanced Raman spectroscopy signal amplification. *Analyst*, 2017, vol. 142, iss. 16, pp. 2887–2891. <https://doi.org/10.1039/C7AN00604G>
10. Ju J., Liu W., Perlaki C. M., Chen K., Feng C., Liu Q. Sustained and cost effective silver substrate for surface enhanced Raman Spectroscopy based biosensing. *Sci. Rep.*, 2017, vol. 7, iss. 1, art. 6917. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-07186-9>



11. Kwon J. A., Jin C. M., Shin Y., Kim H. Y., Kim Y., Kang T., Choi I. Tunable plasmonic cavity for label-free detection of small molecules. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, iss. 15, pp. 13226–13235. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b01550>
12. Yonzon C. R., Haynes C. L., Zhang X., Walsh J. T., Van Duyne R. P. A glucose biosensor based on surface-enhanced Raman scattering: Improved partition layer, temporal stability, reversibility, and resistance to serum protein interference. *Anal. Chem.*, 2004, vol. 76, iss. 1, pp. 78–85. <https://doi.org/10.1021/ac035134k>
13. Chen Q., Fu Y., Zhang W., Ye S., Zhang H., Xie F., Gong L., Wei Z., Jin H., Chen J. Highly sensitive detection of glucose: A quantitative approach employing nanorods assembled plasmonic substrate. *Talanta*, 2017, vol. 165, pp. 516–521. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.12.076>
14. Hu S., Jiang Y., Wu Y., Guo X., Ying Y., Wen Y., Yang H. Enzyme-free tandem reaction strategy for surface-enhanced Raman scattering detection of glucose by using the composite of Au nanoparticles and Porphyrin-based metal – organic framework. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, vol. 12, iss. 49, pp. 55324–55330. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c12988>
15. Heang S., Park I. K., Kim J. M., Lee J. H. In vitro and in vivo characteristics of PCL scaffolds with pore size gradient fabricated by a centrifugation method. *Biomaterials*, 2007, vol. 28, iss. 9, pp. 1664–1671. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.11.024>
16. Abedalwafa M., Wang F., Wang L., Li C. Biodegradable poly-epsilon-caprolactone (PCL) for tissue engineering applications: A review. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2013, vol. 34, iss. 2, pp. 123–140.
17. Mayorova O. A., Saveleva M. S., Bratashov D. N., Prikhodzhenko E. S. Combination of machine learning and Raman spectroscopy for determination of the complex of whey protein isolate with hyaluronic acid. *Polymers*, 2024, vol. 16, iss. 5, art. 666. <https://doi.org/10.3390/polym16050666>
18. Lussier F., Thibault V., Charron B., Wallace G. Q., Masson J. F. Deep learning and artificial intelligence methods for Raman and surface-enhanced Raman scattering. *TrAC*, 2020, vol. 124, art. 115796. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115796>
19. Ralbovsky N. M., Lednev I. K. Towards development of a novel universal medical diagnostic method: Raman spectroscopy and machine learning. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, vol. 49, iss. 20, pp. 7428–7453. <https://doi.org/10.1039/D0CS01019G>
20. Saveleva M. S., Ivanov A. N., Chibrikova J. A., Abalymov A. A., Surmeneva M. A., Surmenev R. A., Parakhonskiy B. P., 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, iss. 12, art. 2100266. <https://doi.org/10.1002/mabi.202100266>
21. Prikhodzhenko E. S., Atkin V. S., Parakhonskiy B. V., Rybkin I. A., Lapanje A., Sukhorukov G. B., Gorin D. A., Yashchenok A. M. New post-processing method of preparing nanofibrous SERS substrates with a high density of silver nanoparticles. *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, iss. 87, pp. 84505–84511. <https://doi.org/10.1039/C6RA18636J>
22. Baker L. B., Wolfe A. S. Physiological mechanisms determining eccrine sweat composition. *Eur. J. Appl. Physiol.*, 2020, vol. 120, iss. 4, pp. 719–752. <https://doi.org/10.1007/s00421-020-04323-7>

Поступила в редакцию 10.05.2024; одобрена после рецензирования 28.01.2025;
принята к публикации 17.02.2025; опубликована 30.06.2025

The article was submitted 10.05.2024; approved after reviewing 28.01.2025;
accepted for publication 17.02.2025; published 30.06.2025



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 201–210

Izvestiya of Saratov University. Physics, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 201–210

<https://fizika.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-201-210>, EDN: JPMIFH

Научная статья

УДК 543.429.9



Различия в кинетике оптического просветления здоровых тканей головы и при сахарном диабете

Алаа Сабих Шансхул¹, Е. Н. Лазарева^{1,2}✉, Ю. И. Сурков¹, Саид Зиаи^{1,3}, П. А. Тимошина^{1,2},
И. А. Серебрякова¹, Д. К. Тучина^{1,2}, Э. А. Генина¹, В. В. Тучин^{1,2,4}

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

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, Лаборатория лазерной молекулярной визуализации и машинного обучения, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36

³Университет Шахида Бехешти, Научно-исследовательский институт лазеров и плазмы, Тегеран, 19839 69411, Иран.

⁴Федеральный исследовательский центр «Саратовский научный центр РАН», Институт проблем точной механики и управления, Россия, 410028, г. Саратов, ул. Рабочая, д. 24

Алаа Сабих Шансхул, аспирант кафедры оптики и биофотоники, alaa2015krote@yahoo.com, <https://orcid.org/0000-0001-5064-1461>

Лазарева Екатерина Николаевна, кандидат физико-математических наук, ¹доцент кафедры оптики и биофотоники, ²старший научный сотрудник, lazarevaen@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9041-9846>, AuthorID: 867485

Сурков Юрий Игоревич, аспирант кафедры оптики и биофотоники, surkov9898@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6736-4480>, AuthorID: 1071399

Саид Зиаи, ¹стажер кафедры оптики и биофотоники, ³аспирант, saeidziaei27@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0000-7433-1935>

Тимошина Полина Александровна, кандидат физико-математических наук, ¹доцент кафедры оптики и биофотоники, ²старший научный сотрудник, timoshina2906@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4856-9522>, AuthorID: 810336

Серебрякова Изабелла Анатольевна, аспирант, ассистент кафедры оптики и биофотоники, s.izabell2014@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6285-9222>, AuthorID: 1071257

Тучина Дарья Кирилловна, кандидат физико-математических наук, ¹доцент кафедры оптики и биофотоники, ²старший научный сотрудник, tuchinadk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0203-4979>, AuthorID: 680409

Генина Элина Алексеевна, доктор физико-математических наук, профессор кафедры оптики и биофотоники, eagenina@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1223-1100>, AuthorID: 37025

Тучин Валерий Викторович, доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, ¹заведующий кафедрой оптики и биофотоники, ²главный научный сотрудник, ⁴заведующий лабораторией лазерной диагностики технических живых систем, tuchinvv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7479-2694>, AuthorID: 20243

Аннотация. Оптическая дифференциация патологий является перспективным инструментом биомедицинской диагностики благодаря, прежде всего, своей неинвазивности и простоте реализации. Значения оптических параметров и кинетика их изменений отличаются у здоровых и патологических тканей за счет изменений в их структуре. При сахарном диабете такие изменения особенно заметны. При этом требуются детальные исследования и разработка количественных критериев для дифференциации патологических (гликированных) тканей. В статье представлено *ex vivo* экспериментальное исследование оптических и геометрических параметров образцов тканей головы крыс при действии иммерсионной жидкости в виде водного 70% раствора глицерина. Оптические и объемно-массовые характеристики измеряли для образцов тканей головы крыс (кожи скальпа, кости черепа, твердой мозговой оболочки, серого и белого вещества мозга) в норме и при модельном сахарном диабете. Спектры коллимированного пропускания образцов тканей измерялись в диапазоне длин волн 450–900 нм. Анализ кинетики оптического пропускания за время до 60 мин показал, что все виды тканей головы у диабетических крыс демонстрируют затрудненную диффузию пробных молекул глицерина по сравнению со здоровыми крысами.

Ключевые слова: оптическое просветление, коллимированное пропускание, ткани мозга, сахарный диабет, гликирование тканей

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-14-00287, <https://rscf.ru/project/23-14-00287/>).

Для цитирования: Алаа Сабих Шансхул, Лазарева Е. Н., Сурков Ю. И., Саид Зиаи, Тимошина П. А., Серебрякова И. А., Тучина Д. К., Генина Э. А., Тучин В. В. Различия в кинетике оптического просветления здоровых тканей головы и при сахарном диабете // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 201–210. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-201-210>, EDN: JPMIFH

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



Article

Differences in the kinetics of optical clearing of healthy and diabetic head tissues

Alaa Sabeeh Shanshool¹, E. N. Lazareva^{1,2}✉, Y. I. Surkov¹, Saeed Ziaee^{1,3}, P. A. Timoshina^{1,2}, I. A. Serebryakova¹, D. K. Tuchina^{1,2}, E. A. Genina¹, V. V. Tuchin^{1,2,4}

¹Saratov State University, Institute of Physics and Science Medical Center, 83 Astrakhanskaya St., 410012 Saratov, Russia

²Tomsk State University, Laser Molecular Imaging and Machine Learning Laboratory, 36 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia

³Shahid Beheshti University, Laser and Plasma Research Institute, 19839 69411 Tehran, Iran

⁴Federal Research Center "Saratov Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Institute of Precision Mechanics and Control, 24 Rabochaya St., 410028 Saratov, Russia

Alaa Sabeeh Shanshool, alaa2015krote@yahoo.com, <https://orcid.org/0000-0001-5064-1461>

Ekaterina N. Lazareva, lazarevaen@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9041-9846>

Yury I. Surkov, surkov9898@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6736-4480>

Saeed Ziaee, saeidziaei27@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0000-7433-1935>

Polina A. Timoshina, timoshina2906@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4856-9522>

Isabella A. Serebryakova, s.izabell2014@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6285-9222>

Daria K. Tuchina, tuchinadk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0203-4979>

Elina A. Genina, eagenina@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1223-1100>

Valery V. Tuchin, tuchinvv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7479-2694>

Abstract. Background and Objectives: Optical differentiation of pathologies is a promising tool for biomedical diagnostics, primarily due to its non-invasiveness and ease of implementation. The values of optical parameters and the kinetics of their changes differ in healthy and pathological tissues due to changes in the tissue structure. In diabetes mellitus, such changes are especially noticeable. This requires detailed studies and the development of quantitative criteria for differentiating pathological (glycated) tissues. **Materials and Methods:** This paper presents an ex vivo experimental study of the optical and geometric parameters of rat head tissue samples under the action of an immersion liquid in the form of an aqueous 70% glycerol solution. **Results:** Optical and volumetric-weight characteristics were measured for rat head tissue samples (scalp skin, skull bone, dura mater, gray and white matter of the brain) in health and in model diabetes mellitus. Collimated transmission spectra of tissue samples were measured in the wavelength range of 450–900 nm. **Conclusion:** Analysis of optical transmittance kinetics over time up to 60 minutes has shown that all types of head tissue in diabetic rats exhibited impaired diffusion of test glycerol molecules compared to healthy rats.

Keywords: optical clearing, collimated transmission, brain tissue, diabetes mellitus, tissue glycation

Acknowledgments: The work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 23-14-00287, <https://rscf.ru/project/23-14-00287/>).

For citation: Alaa Sabeeh Shanshool, Lazareva E. N., Surkov Y. I., Saeed Ziaee, Timoshina P. A., Serebryakova I. A., Tuchina D. K., Genina E. A., Tuchin V. V. Differences in the kinetics of optical clearing of healthy and diabetic head tissues. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 201–210 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-201-210>, EDN: JPMIFH

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

Введение

Методы оптической диагностики широко используются в биомедицинских исследованиях, так как являются неразрушающими, малоинвазивными и безопасными. Эти методы надежны, функциональны и несут информацию о физиологических или патологических изменениях в биологических тканях [1].

Например, у пациентов с сахарным диабетом наблюдается повышенный уровень свободной глюкозы в крови и, соответственно, в интерстициальной жидкости, что вызывает неферментативную реакцию Майяра с аминокислотными группами белковых молекул во всем организме [2–6]. Результатом протекания реакции является образование оснований Шиффа, которые затем превращаются в обратимые промежуточные продукты гликирования Амадори, а затем в долгоживущие необратимые конечные про-

дукты гликирования. Конечные продукты гликирования образуют дополнительные поперечные молекулярные сшивки в соединительных тканях и связываются со специфическими клеточными рецепторами, что может приводить к генерации активных форм кислорода. Оба механизма влияют на нормальные физиологические функции органов человека [7–10]. Накопление конечных продуктов гликирования в тканях при сахарном диабете приводит к тяжелым осложнениям жизненно важных систем и органов организма, таким как ретинопатия, нефропатия, нейропатия, мышечная недостаточность и сердечно-сосудистые заболевания, вызванные изменением клеточных функций, ухудшением проницаемости биологических мембран, метаболическим дисбалансом, нарушением функции тканей и органов [2–10].



Для мониторинга осложнений при сахарном диабете и выявления их механизмов широко используются оптические методы разной степени сложности [3, 4, 6, 11–14]: флуоресцентная спектроскопия [12, 14], спектроскопия коллимированного пропускания [3, 6] или спектроскопия отражения с пространственным разрешением [12], гиперспектральная [12] или лазерная спекл-контрастная визуализация [3, 6, 12, 13], конфокальная микроскопия [12], оптическая когерентная томография [3, 6, 12], оптоакустическая томография [12], спектроскопия комбинационного рассеяния [4, 12], многофотонная микроскопия [4, 11, 12] и терагерцовая спектроскопия и визуализация [12].

Метод спектроскопии коллимированного пропускания при оптическом просветлении образца биоткани с помощью оптических просветляющих агентов позволяет проводить измерения с высокой скоростью и на различных типах биологических тканей с хорошей воспроизводимостью результатов [3, 6]. Скорость оптического просветления определяется скоростями диффузии агента в ткань и интерстициальной жидкости из ткани. Поскольку проницаемость ткани для потоков агента и воды во многом определяется структурой ткани, которая значительно изменяется при гликировании, то изменение скорости диффузии молекул в ткани может быть использовано в качестве биомаркера степени ее гликирования [3, 6]. Для таких исследований используются различные экспериментальные модели сахарного диабета на животных [3, 15]. Наиболее часто – это химические модели, вызванные внутримышечной инъекцией аллоксана или стрептозотцина [3, 15].

В настоящей работе методом спектроскопии коллимированного пропускания исследуются кинетические зависимости пропускания *ex vivo* тканей головы крыс (кожи скальпа, кости черепа, твердой мозговой оболочки, серого и белого вещества мозга) в норме и при модельном диабете при воздействии 70% раствора глицерина в качестве оптического просветляющего агента. Целью работы является определение характерного времени диффузии глицерина в этих тканях и нахождение различий, ассоциированных с их гликированием. Кроме того, полученные экспериментальные данные по времени и эффективности оптического просветления имеют самостоятельное значение для применения в оптических исследованиях биоптатов тканей голо-

вы без использования тонких гистологических срезов и окрашивания.

1. Материалы и методы

1.1. Подготовка образцов тканей головы

Экспериментальный сахарный диабет моделировался на аутбредных белых крысах-самцах путем внутримышечного введения аллоксана в соответствии с протоколом из статьи [15]. Модель сахарного диабета 2 типа воспроизводили с помощью внутримышечного введения аллоксана тетрагидрата («LaChema», Чехия) в дозе 65 мг/кг с предварительным внутримышечным введением никотинамида (230 мг/кг). В качестве группы сравнения использовали животных без какого-либо воздействия. Через 2 недели после введения аллоксана измеряли уровень глюкозы у крыс в крови с помощью глюкометра (Акку-Чек Перформа Нано, Германия). Животные содержались в стандартных условиях вивария, пищевой режим стандартный, с использованием комбикорма для грызунов. Все экспериментальные исследования проводили в соответствии с Рекомендациями № 33 от 14.11.23 ЕЭК о руководстве по работе с лабораторными (экспериментальными) животными при проведении доклинических (неклинических) исследований, а также в соответствии с рекомендациями комитета по этике Саратовского государственного медицинского университета им. В. И. Разумовского.

В исследованиях использовались 8 лабораторных крыс, 4 из которых были здоровыми и 4 – с модельным диабетом. Для выявления кинетики изменения оптических и объемно-массовых характеристик тканей головы (массы, толщины, площади и объема) готовились срезы тканей кожи скальпа, кости черепа, твердой мозговой оболочки, серого и белого вещества мозга прямоугольной формы площадью не менее, чем 8×8 мм². Толщину каждого образца, помещенного между двумя предметными стеклами, измеряли с помощью микрометра в 5 точках по поверхности образца и результаты усредняли. Образцы для здоровых крыс и крыс с модельным сахарным диабетом имели начальную толщину в следующих пределах 0.12–0.15 мм для белого вещества мозга, 0.21–0.22 мм для серого вещества мозга, 0.21–0.25 мм для твердой мозговой оболочки, 0.44–0.45 мм для кожи скальпа и 0.91–0.94 мм для кости черепа. Массу измеряли с помощью электронных весов (Scientech, SA210, США) с точностью ±1 мг. Перед измерениями



образцы помещали в физиологический раствор на 30 мин, после чего осторожно сушили фильтровальной бумагой и приступали к основным измерениям. Каждый параметр измеряли сначала перед помещением образцов в глицерин, а затем каждые 5 минут после помещения их в глицерин для объемно-массовых измерений и каждую минуту для спектральных измерений в течение 60 мин.

1.2. Оптический просветляющий агент

В исследовании в качестве иммерсионного оптического просветляющего агента (ОПА) использовался водный 70%-ный раствор глицерина (далее глицерин) [16].

1.3. Измерение объемно-массовых характеристик образцов

Получены временные зависимости толщины, массы и площади образцов тканей головы в процессе воздействия на них глицерина, которые были нормированы на исходные значения. Объем образца рассчитывался на основе измерений толщины и площади. Были получены зависимости массы, толщины, площади и объема образцов различных тканей как функция от времени иммерсии в глицерине. Усреднение для каждого параметра образца производили по трем измерениям.

1.4. Экспериментальная установка и методы измерения

Измерения спектров коллимированного пропускания образцов проводили с использованием оптоволоконного спектрометра USB 4000-VIZ-NIR (Ocean Optics, США) при комнатной температуре ($\sim 21^\circ\text{C}$). Регистрация уже усредненных спектров проводилась каждую минуту в течение 60 мин. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Галогенная лампа HL-2000-CAL (Ocean Optics, США) использовалась в качестве источника света. Оптические волоконные кабели P400-1-UV-VIZ-NIR (Ocean Optics, США) с диаметром сердцевины 400 мкм использовались для доставки света к образцу и сбора пропускаемого света в спектральном диапазоне 450–900 нм. Для обеспечения коллимированности пучка на торцах оптических волокон с помощью стандартных разъемов SMA-905 закреплялись коллиматоры 74-ACR (Ocean Optics, США). Образец закрепляли на пластинке размером 17×38 мм с отверстием 8×8 мм и помещали в стеклянную кювету объемом 5 мл, заполненную ОПА. Кювета помещалась между коллиматорами.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Объемно-массовые характеристики образцов

Было обнаружено, что по мере действия глицерина значения всех объемно-массовых ха-

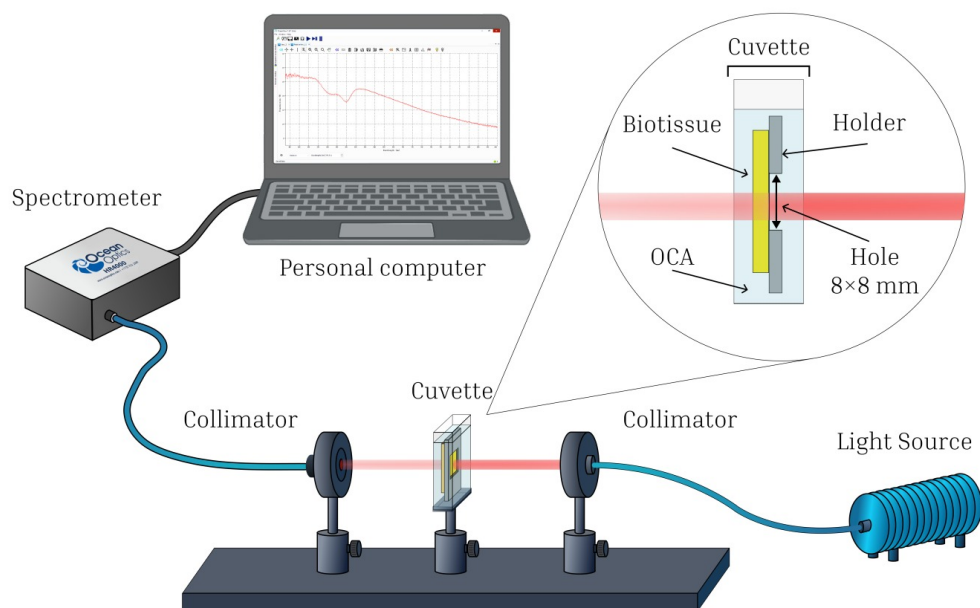


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для измерения коллимированного пропускания образцов тканей головы
Fig. 1. Experimental setup for measuring the collimated transmittance of head tissue samples



рактических тканей головы крыс постепенно снижается на 25–30% в первые 30 мин, что объясняется дегидратацией тканей и соответствует результатам работы [17]. При этом продольная и поперечная усадка образцов тканей обусловлена изменениями в упаковке волокон матрикса ткани, которые сближаются по мере обезвоживания. После 30 мин действия агента начиналась регидратация (набухание) тканей с частичным восстановлением объемно-массовых характеристик к концу исследования, которое заканчивалось к 60-й мин. При этом разница в кинетике объемно-массовых характеристик для здоровых и гликированных тканей головы была за пределами ошибок измерений, поскольку для каждого измерения было необходимо извлечь образец из глицерина, провести ряд измерений в течение

нескольких минут. Для оптических измерений не было необходимости извлечения образцов из измерительной кюветы, заполненной глицерином, поэтому ожидается более высокая достоверность обнаружения различий в кинетике для нормы и патологии. Однако, учитывая полученные результаты для кинетики объемно-массовых характеристик образцов, в протокол оптических измерений было заложено измерение этих характеристик до и после измерений.

2.2. Исследование кинетики спектров коллимированного пропускания

На рис. 2–6 представлены типичные спектры (450–900 нм) и соответствующая кинетика коллимированного пропускания на ряде длин волн для образцов тканей головы крыс при действии

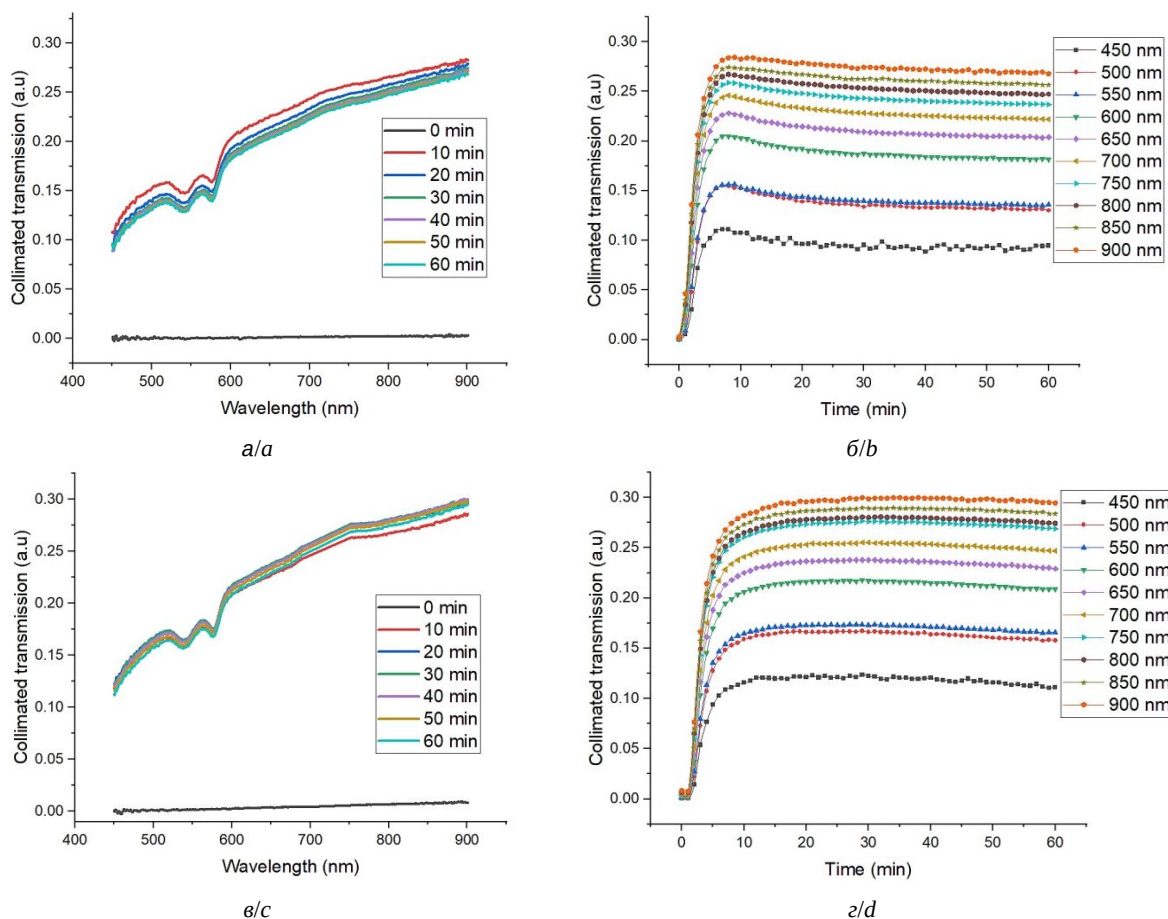


Рис. 2. Спектры коллимированного пропускания образцов кожи скальпа здоровых (а) и диабетических (в) крыс, измеренные в разные моменты действия 70% глицерина; соответствующая кинетика коллимированного пропускания (б) и (г). Толщина образца от здоровой крысы до действия агента – 0.45 мм, а после 60 мин действия – 0.50 мм и, соответственно, для диабетического образца – 0.44 и 0.50 мм (цвет онлайн)

Fig. 2. Collimated transmittance spectra of scalp skin samples from healthy (a) and diabetic (c) rats, measured at different moments of exposure to 70% glycerol; the corresponding collimated transmittance kinetics (b) and (d). The thickness of the sample from a healthy rat before measurement was 0.45 mm, and after 60 min of exposure to the agent 0.50 mm, and for a diabetic rat – 0.44 and 0.50 mm, respectively (color online)

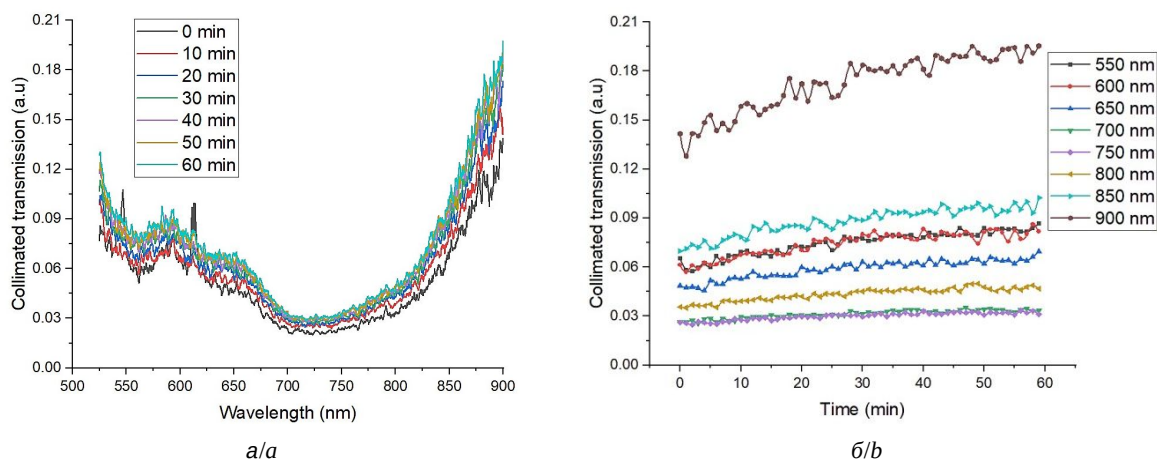


Рис. 3. Спектры коллимированного пропускания образцов кости черепа здоровых (а) и диабетических (в) крыс, измерен Толщина образца от здоровой крысы до действия агента – 0.91 мм, а после 60 мин действия

Fig. 3. Collimated transmission spectra of skull bone samples from healthy (a) and diabetic (c) rats, measured at different sample from a healthy rat before measurement was 0.91 mm, and after 60 minutes of exposure

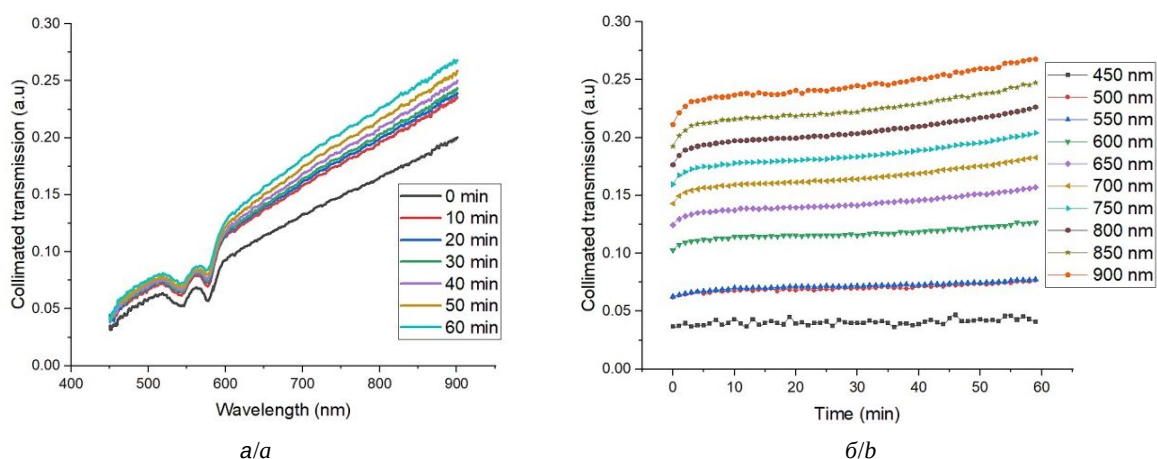


Рис. 4. Спектры коллимированного пропускания образцов твердой мозговой оболочки здоровых (а) коллимированного пропускания (б) и (г). Толщина образца от здоровой крысы до действия агента – 0.25 мм,

Fig. 4. Collimated transmission spectra of dura mater samples from healthy (a) and diabetic (c) rats, measured at different sample from a healthy rat before measurement was 0.25 mm, and after 60 minutes of exposure

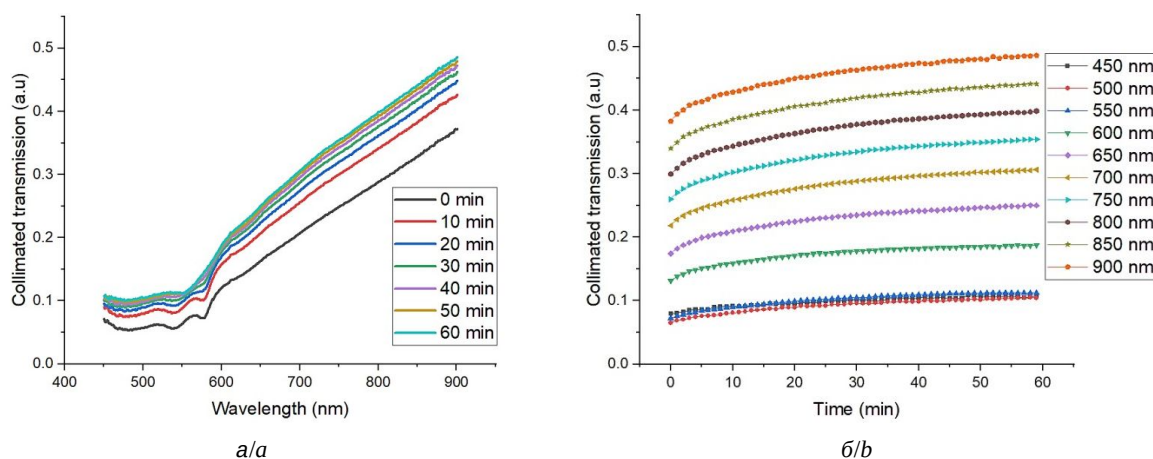
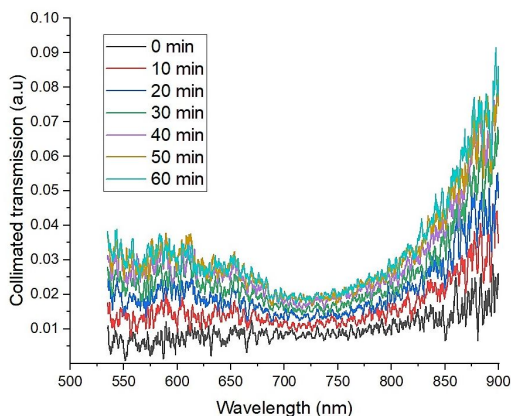
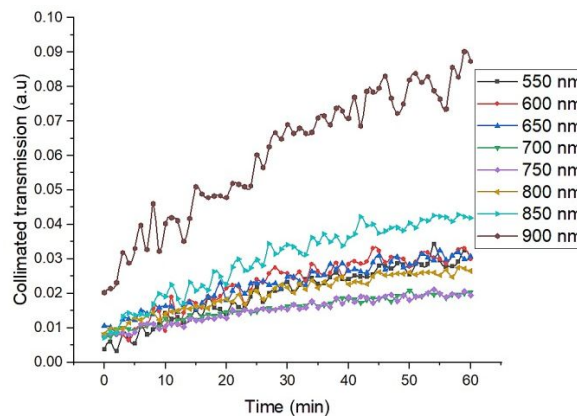


Рис. 5. Спектры коллимированного пропускания образцов серого вещества мозга здоровых (а) и диабетических (в) пропускания (б) и (г). Толщина образца от здоровой крысы до действия агента – 0.21 мм, а после 60 мин

Fig. 5. Collimated transmission spectra of gray matter samples from the brains of healthy (a) and diabetic (c) rats, measured thickness of the sample from a healthy rat before measurement was 0.21 mm, and after 60 minutes of exposure



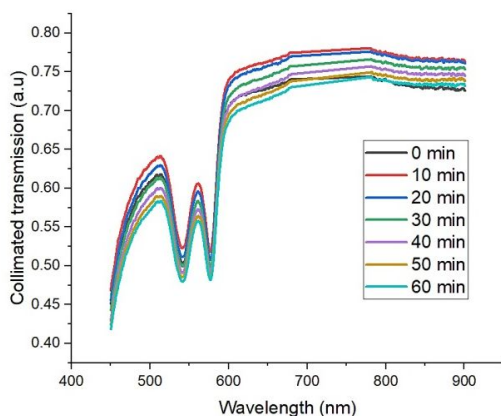
в/с



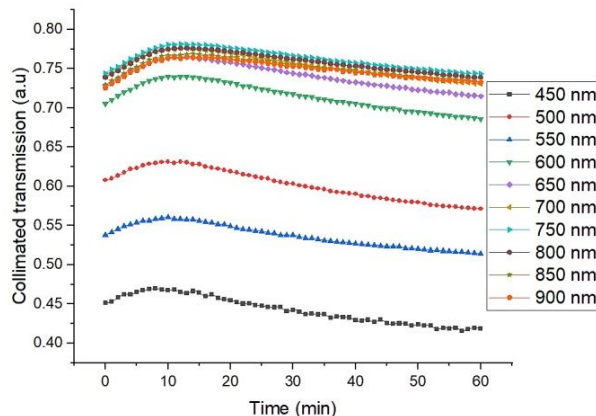
z/d

ные в разные моменты действия 70%-го глицерина; соответствующая кинетика коллимированного пропускания (б) и (г). – 0.94 мм и, соответственно, для диабетического образца – 0.94 и 0.97 мм (цвет онлайн)

moments of exposure to 70% glycerol; the corresponding collimated transmission kinetics (b) and (d). The thickness of the to the agent 0.94 mm, and for a diabetic rat – 0.94 and 0.97 mm, respectively (color online)



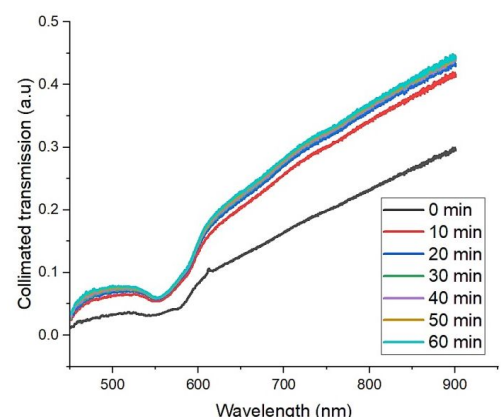
в/с



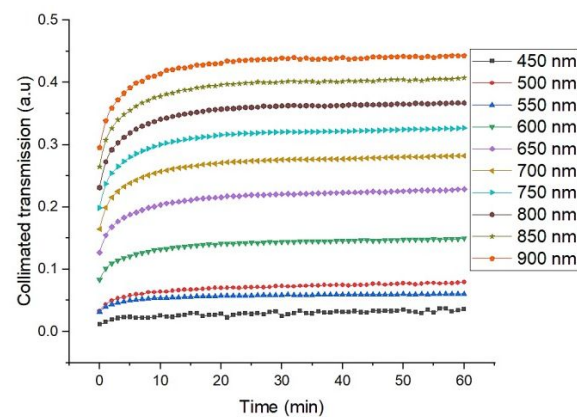
z/d

и диабетических (в) крыс, измеренные в разные моменты действия 70%-ного глицерина; соответствующая кинетика а после 60 мин действия – 0.27 мм и, соответственно, для диабетического образца – 0.21 и 0.23 мм (цвет онлайн)

moments of exposure to 70% glycerol; the corresponding kinetics of collimated transmission (b) and (d). The thickness of the to the agent 0.27 mm, and for a diabetic rat – 0.21 mm and 0.23 mm, respectively (color online)



в/с



z/d

крыс, измеренные в разные моменты действия 70%-ного глицерина; соответствующая кинетика коллимированного действия – 0.23 мм и, соответственно, для диабетического образца – 0.22 и 0.24 мм (цвет онлайн)

at different moments of exposure to 70% glycerol; the corresponding kinetics of collimated transmission (b) and (d). The to the agent 0.23 mm, and for a diabetic rat – 0.22 mm and 0.24 mm, respectively (color online)

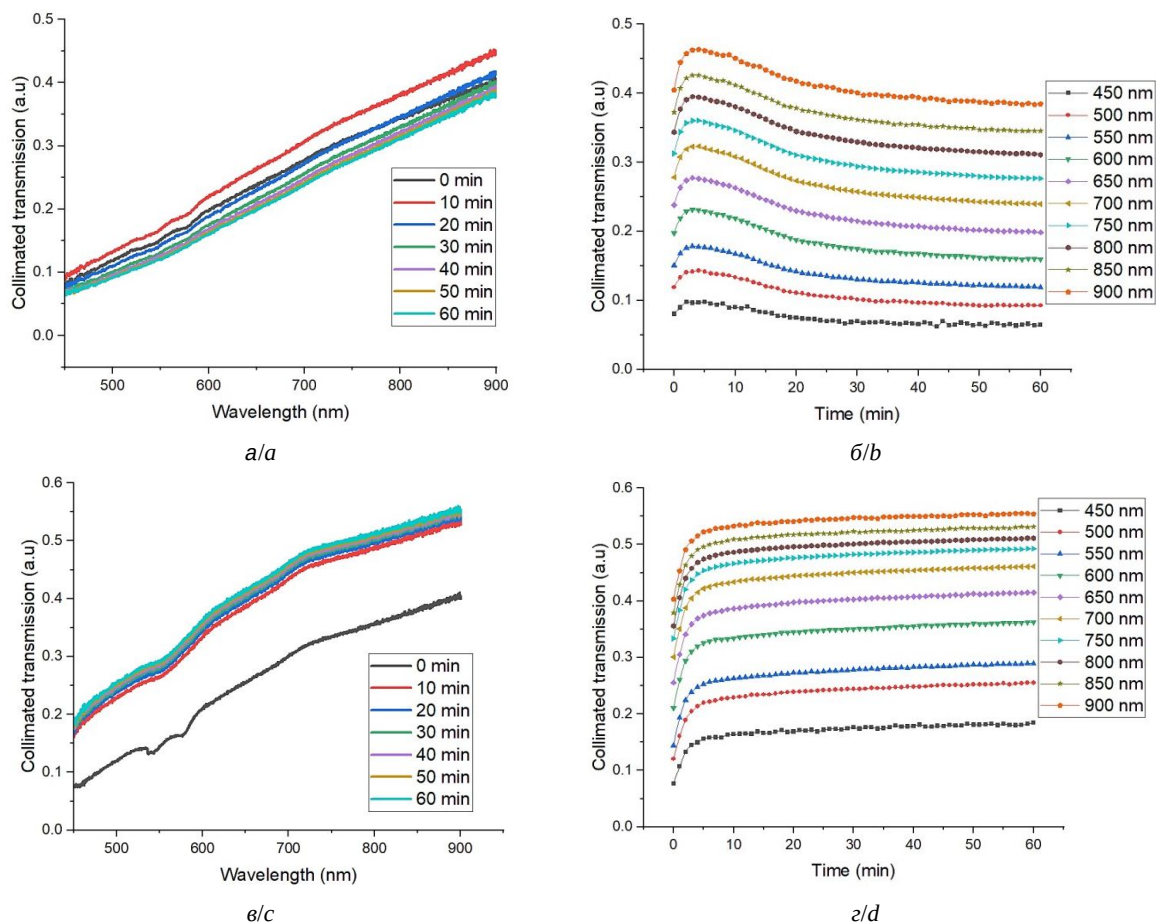


Рис. 6. Спектры коллимированного пропускания образцов белого вещества мозга здоровых (а) и диабетических (в) крыс, измеренные в разные моменты действия 70%-ного глицерина; соответствующая кинетика коллимированного пропускания (б) и (г). Толщина образца от здоровой крысы до действия агента – 0.15 мм, а после 60 мин действия – 0.17 мм и, соответственно, для диабетического образца – 0.12 мм и 0.14 мм (цвет онлайн)

Fig. 6. Collimated transmission spectra of white matter samples from the brains of healthy (a) and diabetic (c) rats, measured at different moments of exposure to 70% glycerol; the corresponding kinetics of collimated transmission (b) and (d). The thickness of the sample from a healthy rat before measurement was 0.15 mm, and after 60 minutes of exposure to the agent 0.17 mm, and for a diabetic rat – 0.12 and 0.14 mm, respectively (color online)

70%-ного раствора глицерина в течение 60 минут. На рисунках с литерами а и б представлены ткани головы здоровых крыс, а на рисунках с литерами в и г – ткани головы крыс с диабетом.

Временная зависимость коллимированного пропускания $T_C(\lambda, t)$ после нормировки кинетических кривых достаточно хорошо описывается уравнением [1, 6]

$$T_C(\lambda, t) \cong 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau(\lambda)}\right), \quad (1)$$

которое показывает связь с характерным временем диффузии иммерсионного агента $\tau(\lambda)$ в ткани для каждой длины волны в диапазоне 450–900 нм. Нормировка кинетических кривых проводилась на исходные значения таким образом, чтобы коэффициенты коллимированного

пропускания для каждой отдельной длины волны, варьировались между 0 и 1. Это уравнение использовалось для нахождения времени диффузии глицерина в образцах тканей головы в норме и при диабете. Результаты представлены в таблице. Расчеты проводились для спектральных линий вдали от сильных полос поглощения, там, где доминирует рассеяние, а именно в диапазоне от 600 до 800 нм с интервалом в 50 нм.

Как следует из результатов таблицы, несмотря на достаточно сильные различия в толщинах используемых образцов, удалось выявить характерные свойства исследуемых тканей при воздействии глицерина. Самая замедленная диффузия наблюдается для костной ткани черепа, остальные мягкие ткани имеют близкие времена диффузии. Для всех типов тканей время



Экспериментальные значения характеристического времени диффузии 70%-ного раствора глицерина в образцах тканей головы здоровых (З) и диабетических (Д) крыс, значения роста времени диффузии τ и соответствующие средние значения толщины l образцов до и после иммерсии в глицерине, полученные в процессе оптических измерений

Table. Experimental values of the characteristic diffusion time of a 70% glycerol solution in head tissue samples of healthy (H) and diabetic (D) rats, values of the growth of the diffusion time τ and the corresponding average values of the thickness l of the samples before and after immersion in glycerol, obtained in the process of optical measurements

Ткани головы / Tissues of the head	З/Д / H/D	τ , мин / τ , min	Рост τ ,% / Growth τ ,%	l , мм (до/после) / l , mm (before/after)
Кожа скальпа / Scalp skin	З / H	14 ± 10	14	0.45/0.51
	Д / D	16 ± 11		0.44/0.50
Кость черепа / Skull bone	З / H	32 ± 15	12.5	0.90/0.94
	Д / D	36 ± 15		0.94/0.97
Твердая мозговая оболочка / Dura mater	З / H	13 ± 10	15	0.25/0.27
	Д / D	15 ± 11		0.21/0.23
Серое вещество мозга / Gray matter of the brain	З / H	11 ± 5	18	0.21/0.23
	Д / D	13 ± 8		0.22/0.24
Белое вещество мозга / White matter of the brain	З / H	12 ± 8	17	0.15/0.17
	Д / D	14 ± 6		0.12/0.14

диффузии удлиняется для диабетических крыс. Наименьшие различия порядка 12.5% наблюдаются для костной ткани, а наибольшие для серого (18%) и белого (17 %) вещества мозга, что соответствует сильными различиям в метаболизме этих типов тканей. При этом ткани кожи (дерма) и твердая мозговая оболочка, близкие по своему строению на основе коллагеновых волокон, имеют близкие значения – 14 и 15% соответственно. Эти данные говорят о том, что в целом все ткани головы гликируются при диабете, но скорость гликирования тканей мозга несколько выше. Это обстоятельство следует учитывать при прогнозировании степени гликированности тканей мозга по изменению скорости диффузии пробных молекул типа глицерина в коже пациента [3, 6].

Выводы

Анализ кинетики коллимированного пропускания исследуемых тканей головы показал затрудненную диффузию пробных молекул глицерина для всех типов твердых и мягких тканей у диабетических крыс по сравнению со здоровыми. Важно, что наименьшие различия во времени диффузии (12,5%) наблюдаются для костной ткани, а наибольшие – для серого (18%) и белого (17%) вещества мозга. Это очевидно объясняется сильными различиями в метаболизме этих типов тканей. В тоже время для тканей более или менее близких по метаболизму, таких как кожа и твердая мозговая оболочка, различия составляют

14 и 15% соответственно. Это важное обстоятельство следует учитывать при неинвазивном прогнозировании степени гликированности тканей мозга по оптическим измерениям скорости диффузии пробных молекул в коже диабетического больного.

Список литературы / References

1. Tuchin V. V. *Tissue Optics. Light Scattering Methods and Instruments for Medical Diagnostics*. SPIE Press, 2015. 988 p. <https://spie.org/Publications/Book/2175698>
2. Khalid M., Petroianu G., Adem A. Advanced glycation end-products and diabetes mellitus: Mechanisms and perspectives. *Biomolecules*, 2022, vol. 12, no. 4, art. 542. <https://doi.org/10.3390/biom12040542>
3. Tuchina D. K., Bucharskaya A. B., Dyachenko (Timoshina) P. A., Dikht N. I., Terentyuk G. S., Tuchin V. V. Optical and structural properties of biological tissues under simulated diabetes mellitus. In: Dunaev A., Tuchin V., eds. *Biomedical Photonics for Diabetes Research*. Boca Raton, FL, CRC Press, 2022, pp. 1–31. <https://www.routledge.com/Biomedical-Photonics-for-Diabetes-Research/Dunaev-Tuchin/p/book/9780367628307>
4. Quansah E., Shaik T. A., Çevik E., Wang X., Hopener C., Meyer-Zedler T., Deckert V., Schmitt M., Popp J., Krafft C. Investigating biochemical and structural changes of glycated collagen using multimodal multiphoton imaging, Raman spectroscopy, and atomic force microscopy. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2023, vol. 415, no. 2, pp. 6257–6267. <https://doi.org/10.1159/000448121>
5. Yokota M., Tokudome Y. The effect of glycation on epidermal lipid content, its metabolism and change in



- barrier function. *Skin Pharmacol. Physiol.* 2016, vol. 29, no. 5, pp. 231–242. <https://doi.org/10.1159/000448121>
6. Oliveira L. R., Pinheiro M. R., Tuchina D. K., Timoshina P. A., Carvalho M. I., Oliveira L. M. Light in evaluation of molecular diffusion in tissues: Discrimination of pathologies. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2024, vol. 212, art. 115420. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2024.115420>
7. Gaar J., Rafea N., Margaret B. Enzymatic and non-enzymatic crosslinks found in collagen and elastin and their chemical synthesis. *Org. Chem. Front.*, 2020, vol. 7, no. 1, pp. 2789–2814. <https://doi.org/10.1039/d0qo00624f>
8. Gautieri A., Passini F. S., Silván U., Guizar-Sicairos M., Carimati G., Volpi P., Moretti M., Schoenhuber H., Redaelli A., Berli M., Snedeker J. G. Advanced glycation end-products: Mechanics of aged collagen from molecule to tissue. *Matrix Biol.*, 2017, vol. 59, pp. 95–108. <https://doi.org/10.1016/j.matbio.2016.09.001>
9. Mengstie M. A., Abebe E. C., Teklemariam A. B., Mulu A. T., Agidew M. M., Azezew M. T., Zewde E. A., Teshome A. A. Endogenous advanced glycation end products in the pathogenesis of chronic diabetic complications. *Front. Mol. Biosci.*, 2022, vol. 9, art. 1002710. <https://doi.org/10.3389/fmolb.2022.1002710>
10. Kim Y. Blood and Tissue advanced glycation end products as determinants of cardiometabolic disorders focusing on human studies. *Nutrients*, 2023, vol. 15, no. 8, art. 2002. <https://doi.org/10.3390/nu15082002>
11. Feng W., Zhang C., Yu T., Zhu D. Quantitative evaluation of skin disorders in type 1 diabetic mice by *in vivo* optical imaging. *Biomed. Opt. Express*, 2019, vol. 10, pp. 2996–3008. <https://doi.org/10.1364/BOE.10.002996>
12. Zharkikh E., Dremine V., Zherebtsov E., Dunaev A., Meglinski I. Biophotonics methods for functional monitoring of complications of diabetes mellitus. *J. Biophotonics*, 2020, vol. 13, art. e202000203. <https://doi.org/10.1002/jbio.202000203>
13. Zhu J., Li D., Yu T., Zhu D. Optical angiography for diabetes-induced pathological changes in microvascular structure and function: An overview. *J. Innov. Opt. Health Sci.*, 2022, vol. 15, art. 2230002. <https://doi.org/10.1142/S1793545822300026>
14. Shirshin E., Cherkasova E. O., Tikhonova T., Berlovskaya E., Priezzhev A., Fadeev V. Native fluorescence spectroscopy of blood plasma of rats with experimental diabetes: identifying fingerprints of glucose-related metabolic pathways. *J. Biomed. Opt.*, 2015, vol. 20, art. 051033. <https://doi.org/10.1117/1.JBO.20.5.051033>
15. Islam M. S., du T. Loots. Experimental rodent models of type 2 diabetes: A review. *Methods Find. Exp. Clin. Pharmacol.*, 2009, vol. 31, no. 4, pp. 249–261. <https://doi.org/10.1358/mf.2009.31.4.1362513>
16. *Physical Properties of Glycerine and Its Solutions*. New York, Glycerine Producers' Association, 1963. 17 p.
17. Tuchina D. K., Bashkatov A. N., Genina E. A., Tuchin V. V. The effect of immersion agents on the weight and geometric parameters of myocardial tissue *in vitro*. *Biophysics*, 2018, vol. 63, pp. 791–797. <https://doi.org/10.1134/S0006350918050238>

Поступила в редакцию 02.03.2025; одобрена после рецензирования 07.04.2025; принята к публикации 11.04.2025; опубликована 30.06.2025

The article was submitted 02.03.2025; approved after reviewing 07.04.2025; accepted for publication 11.04.2025; published 30.06.2025

ТВЕРДОТЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА, МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКА

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 211–221
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 211–221
<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-211-221>, EDN: JUWRSW

Научная статья
УДК 004.312.22

Узлы троичного процессора, разработанные на основе аналоговых моделей троичных логических элементов

А. А. Семёнов[✉], С. Б. Вениг, А. С. Дронкин

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

Семёнов Андрей Андреевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твёрдого тела, sgu-war@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1621-6530>

Вениг Сергей Борисович, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой материаловедения, технологии и управления качеством; директор института физики, wenigsb@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4759-5828>

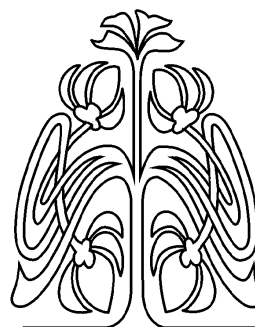
Дронкин Алексей Станиславович, аспирант кафедры физики твёрдого тела, dronkin.alexei@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0009-5762-9073>

Аннотация. Переход цифровой вычислительной техники от двоичной основы к троичной системе счисления, то есть использованию в рамках одного разряда трёх возможных состояний – ложь/неопределенность/истина – дает ряд преимуществ и в целом предоставляет реальную возможность повысить производительность микропроцессорной техники при прочих равных условиях. Наличие в системах САПР работоспособных аналоговых моделей базовых и вспомогательных троичных логических элементов комбинационной логики позволяет корректно моделировать сложные устройства цифровой троичной техники. Целью работы является разработка основных узлов троичного процессора комбинационного типа, входящих в состав арифметико-логического устройства. На основе аналоговых моделей базовых и вспомогательных троичных логических элементов сконструированы управляемый инвертор, одноразрядный троичный сумматор по модулю 3, схемы полупереноса и полного переноса, троичный полусумматор и полный троичный одноразрядный сумматор. Разработанные узлы наряду с представленными ранее базовыми троичными логическими элементами комбинационной логики позволяют в дальнейшем реализовать на их основе сердце троичного процессора – арифметико-логическое устройство.

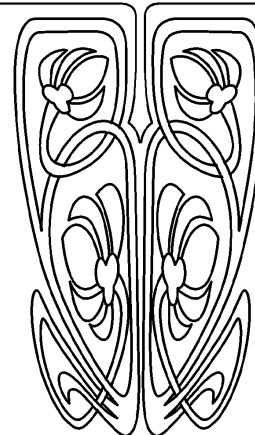
Ключевые слова: логические элементы, троичная логика, троичный логический базис, модели троичных логических элементов, повышение производительности, полный троичный сумматор, троичный процессор

Для цитирования: Семёнов А. А., Вениг С. Б., Дронкин А. С. Узлы троичного процессора, разработанные на основе аналоговых моделей троичных логических элементов // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 211–221. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-211-221>, EDN: JUWRSW

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



**НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ**





Article

Developed ternary processor units based on analog models of ternary logic elements

A. A. Semenov[✉], S. B. Venig, A. S. Dronkin

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

Andrey A. Semenov, sgu-wap@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1621-6530>

Sergey B. Venig, wenigsb@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4759-5828>

Alexei S. Dronkin, dronkin.alexei@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0009-5762-9073>

Abstract. Background and Objectives: The transition of digital technology from a binary base to a ternary number system, that is, the use of three possible states within one digit – false/uncertain/true – allows one to obtain a number of advantages and, in general, provides a real opportunity to increase the performance of microprocessor technology, all other things being equal. The presence of functional analog models of basic and additional combinational ternary logical elements in CAD systems allows the correct modeling of complex devices of digital ternary technology. So, the goal of the work is to develop the main combinational units of the ternary processor, which are main parts of its arithmetic logic unit. **Materials and Methods:** The software package for analysis and automatic design of electronic circuits was used to develop analog models of ternary logic elements. This program made it possible to analyze transient processes, parameters and interaction features of the developed logical elements and ternary digit units, based on such elements. **Results:** Based on analog models of basic and additional ternary logic elements, a controlled inverter, a single-bit ternary adder modulo 3, half-carry and full-carry circuits, a ternary half adder and a full ternary single-bit adder have been designed. **Conclusion:** The developed nodes, along with the previously presented basic ternary combinational logical elements, have allowed to further implement on their basis the heart of the ternary processor – the arithmetic logic unit.

Keywords: logical elements, ternary logic, ternary logical basis, ternary logic elements analog models, performance improvement, ternary full adder, ternary processor

For citation: Semenov A. A., Venig S. B., Dronkin A. S. Developed ternary processor units based on analog models of ternary logic elements. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 211–221 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-211-221>, EDN: JUWRSW

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

Введение

У специалистов, знающих схемотехнику двоичных логических КМОП–элементов, при знакомстве с устройством элементов троичной логики [1–5] зачастую складывается впечатление об их сравнительной сложности. Они невольно задаются вопросом, оправдано ли подобное усложнение, и какие преимущества может обеспечить переход на троичную логику? Её основное преимущество фактически очевидно: при прочих равных условиях элемент троичной логики производительней своего двоичного аналога по меньшей мере в 1.5 раза, поскольку за единицу времени обрабатывает больший объём информации, т. к. способен оценить состояние трёх логических уровней против двух. Неочевидным является тот факт, что благодаря некоторому усложнению элементов возможно упрощение создаваемых из них структур троичной техники и увеличение их производительности [1, 3, 5]. Следует также отметить, что троичная техника является единственной недвоичной техникой, не связанной с необходимостью ужесточения действующих в двоичной технике допусков на параметры сигналов и характеристики элементов.

Что же позволяет троичной технике демонстрировать повышенную, по сравнению

с двоичной, производительность «при прочих равных условиях»? Основные характеристики, обеспечивающие повышение производительности устройств, выполненных на элементах троичной логики:

- естественное представление чисел со знаком, то есть нет необходимости пользоваться искусственными приемами типа прямого, обратного или дополнительного кода;
- знак числа определяется знаком старшей ненулевой цифры без использования специального знакового бита, как в двоичной системе;
- простое сравнение чисел по величине, при этом не нужно обращать внимание на знак числа;
- как следствие, команда ветвления по знаку в троичной машине занимает в два раза меньше времени, чем в двоичной;
- усечение длины числа равносильно правильному округлению (способы округления, используемые в двоичных машинах, не обеспечивают этого);
- троичный сумматор осуществляет вычитание при инвертировании одного из слагаемых, откуда следует, что троичный счетчик автоматически является реверсивным;



- в трехходовом троичном сумматоре перенос в следующий разряд возникает в 8 ситуациях из 27, а в двоичном сумматоре – в 4 из 8;
- таблицы умножения и деления почти так же просты, как и в двоичной системе, умножение на -1 инвертирует множимое;
- трехуровневый сигнал более устойчив к воздействию помех в линиях передачи. Это означает что специальные методы избыточного кодирования троичной информации проще, нежели двоичной;
- количество связей в сложной системе уменьшается: для передачи данных в параллельном представлении необходимо в $\log 3 / \log 2 \approx 1.58$ раз меньше передающих линий [1].

Общепринято также выделять следующие преимущества троичной логики перед двоичной:

- логические высказывания более приближены к естественным, то есть: «да, нет, не знаю (не определено)» вместо просто «да, нет»;
- троичная логика – самая экономичная логика из всех в плане представления чисел с помощью определенного количества знаков;
- большой числовой диапазон можно охватить с малым количеством разрядов;
- при использовании троичной симметричной системы с алфавитом $\{-1, 0, +1\}$ можно перевести число в отрицательное простым инвертированием его разрядов (тритов).

Какой же прирост производительности микропроцессора могут обеспечить перечисленные выше положительные характеристики троичной логики? Поскольку засилья троичных компьютеров не наблюдается, да и рынок не балует разнообразием элементов троичной логики, авторы приняли решение самостоятельно разработать простые схемотехнически и технологически несложные троичные логические элементы, и на их основе сконструировать троичный процессор, позволяющий реализовать конструкцию доступными средствами. После чего получить достоверный ответ на поставленный вопрос, сравнив по возможности характеристики разработанного троичного процессора с наиболее близким по параметрам двоичным аналогом.

В практической реализуемости подобной задачи наглядно убедил автор проекта [6], создавший действующий аналог легендарного 8-разрядного микропроцессора MOS 6502 из отдельных дискретных SMD компонентов на плате размером $380 \times 305 \text{ мм}^1$.

1. Модели базовых троичных логических элементов

Протестированные и полностью работоспособные аналоговые модели базовых и вспомогательных троичных логических элементов комбинационной логики [5] были оформлены как субмодули (рис. 1) используемого пакета САПР [7], что позволило использовать их в дальнейшем для разработки основных узлов троичного процессора. Некоторое визуальное неудобство названий, присвоенных субмодулям, обусловлено ограничением на формат их имени в используемом пакете САПР [7]².

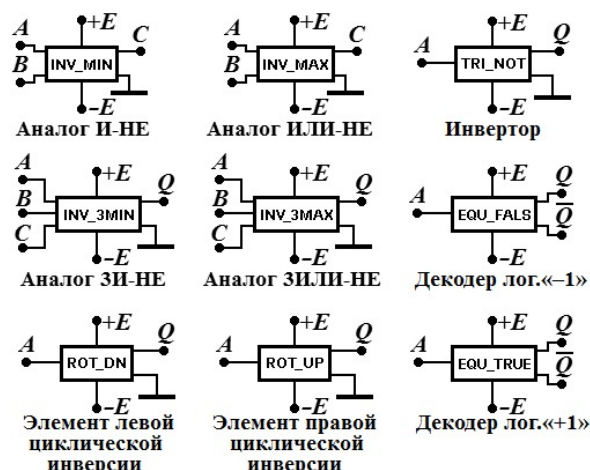


Рис. 1. Субмодули аналоговых моделей базовых и вспомогательных троичных логических элементов

Fig. 1. Ternary basic and additional logic elements analogue models subcircuits

2. Логический элемент троичной операции неэквивалентности

Неэквивалентность – логическая операция, которая двум высказываниям ставит в соответствие новое высказывание, считающееся истинным, если лишь одно из высказываний истинно, и ложным во всех остальных случаях. То есть

¹Пример другого энтузиаста самостоятельной разработки микропроцессорной техники напомнил о том, что в городе, где находится большое количество предприятий электронной промышленности, в условиях рынка можно изыскать возможность при наличии финансирования изготовить троичные логические элементы и по планарной интегральной технологии. См.: Энтузиаст собрал самодельный процессор у себя в гараже. URL: https://4pda.to/2021/08/22/389320/entuziast_sobral_samodelnyj_protessor_u_sebya_v_garazhe_video/ (дата обращения: 25.11.2024).

²В зарубежной литературе троичные логические элементы левой и правой циклических инверсий могут носить названия rotate down cycle; left cycle; double inverse cycle и rotate up cycle; right inverse cycle [8].



в том случае если оба высказывания одновременно истинны, либо одновременно ложны, результат логической операции неэквивалентности будет ложным. Логическую операцию неэквивалентности можно рассматривать как отрицание результата операции эквивалентности³.

Смысл логической операции неэквивалентности, максимально приближён к высказыванию «или то, или это, но не оба сразу», «что-нибудь, но не все». Собственно, этому высказыванию и соответствует название *строгая дизъюнкция* – дизъюнкция, при которой результат для ситуации «оба сразу» ложный. Для обозначения операции используют английскую аббревиатуру «XOR» английского словосочетания «eXclusive OR»: «один и только один».

Схема троичного логического элемента «XOR» представлена на рис. 2. Принимая во внимание тот факт, что в наличии есть удачная и вполне работоспособная модель базисного троичного логического элемента «INV-MIN» (аналог «И-НЕ» двоичной логики), троичный логический элемент «XOR» был выполнен по схеме (рис. 2, а), идентичной его двоичному прототипу [9, с. 57].

Работа элемента была протестирована при подаче на вход *A* пилообразного сигнала, а на вход *B* – троичных управляющих потенциалов. Анализ приведенных выше осциллограмм

показывает (рис. 2, б), что троичный логический элемент «XOR» ведёт себя практически так же, как и его двоичный аналог, работая по принципу «что-нибудь, но не все» с входными данными уровня логической «+1» и логической «-1». При управляющем сигнале на входе *B*, равном логической «+1», троичный вентиль инвертирует входной сигнал на входе *A*. При управляющем сигнале на входе *B*, равном логической «-1», троичный вентиль пропускает сигнал на входе *A* без инверсии. И, наконец, при подаче логического «0» на вход *B*, троичный элемент «XOR» также выдаёт на выход «0», что позволяет признать его, как и его двоичный аналог, управляемым инвертором, поскольку в троичной логике инверсия логического «0» есть сам логический «0».

Логический элемент «XOR», выполняя в двоичной алгебре операцию «сложение по модулю два», является основой для построения полного двоичного сумматора. В троичной же логике элемент «XOR» в схемотехнике полного троичного сумматора не используется.

Модель троичного логического элемента «исключающее ИЛИ», была оформлена в виде отдельного функционального модуля, который может быть использован в дальнейшем для построения более сложных устройств троичной логики.

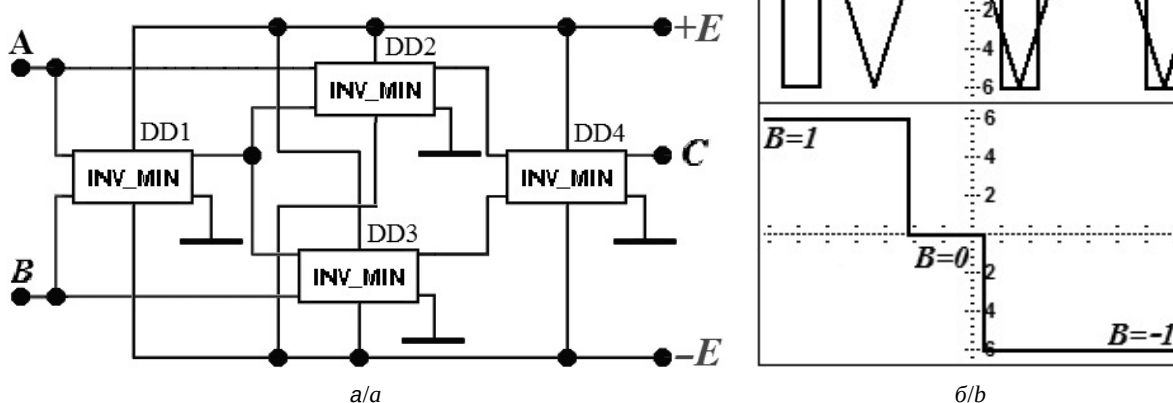


Рис. 2. Принципиальная электрическая схема троичного логического элемента неэквивалентности (а) и осциллограммы его входных и выходного сигналов (б)

Fig. 2. Ternary non-equivalence logic element circuit diagram (a) and its input and output signal waveforms (b)

³Операция неэквивалентности имеет и другие названия. В математической логике она известна как операция «исключающее ИЛИ» (строгая дизъюнкция), а в двоичной алгебре – как операция «сложение по модулю два» $F(x_1, x_2) = x_1 \oplus x_2$.



3. Троичный полусумматор

Одноразрядный троичный сумматор по модулю 3, принципиальная электрическая схема которого представлена на рис. 3, построен на основе троичного мультиплексора, образованного троичными логическими элементами DD3–DD9.

Элементы DD3 и DD4 представляют собой свернутые в submodule декодеры троичных логических уровней «+1» и «–1» на входе **B**, а элемент DD5 типа «INV_MIN» в совокупности с DD3 и DD4 отслеживает уровень логического «0» в тех случаях, когда DD3 и DD4 не обнаружили ни «+1», ни «–1». Выходы декодеров управляют троичными логическими вентилями DD6–DD8 типа «INV_MIN» прозрачными по уровню логической «+1». Элемент DD9 типа «INV_3MIN» для инверсных выходов вентилях DD6–DD8 играет роль троичного «ИЛИ», пропуская на выход **C** сигнал одного из них, прозрачного в отдельный конкретный момент.

Логика функционирования сумматора по модулю 3 представлена в табл. 1.

Устройство работает следующим образом. Если на входе **B** элементом DD3 определен уровень «+1», что предполагает сложение с единицей значения на входе **A**, то по активному уровню «+1» на выходе DD3 прозрачен вентиль DD6. В этом случае любое число с входа

A поступает на выход сумматора через элемент DD1 правой троичной циклической инверсии, то есть, увеличенным на единицу.

Если на входе **B** элементом DD4 определен уровень «–1», то прозрачен вентиль DD8, предполагается вычитание единицы из значения на входе **A**, и любое число с входа **A** поступает на выход **C** через элемент DD2 левой троичной циклической инверсии, уменьшенным на единицу.

Таблица 1 / Table 1

Таблица истинности троичного сумматора по модулю 3
Ternary modulo 3 adder truth table

$C \equiv A \oplus_3 B$		A		
		–1	0	1
B	–1	1	–1	0
	0	–1	0	1
	1	0	1	–1

При логическом «0» на входе **B**, значения с входа **A** через прозрачный вентиль DD7 проходят на выход **C** без изменения, поскольку сложение с нулём не изменяет число.

Очевидно преимущество троичной арифметики: сложение и вычитание производится одним и тем же узлом – сумматором – без излишнего преобразования в дополнительный

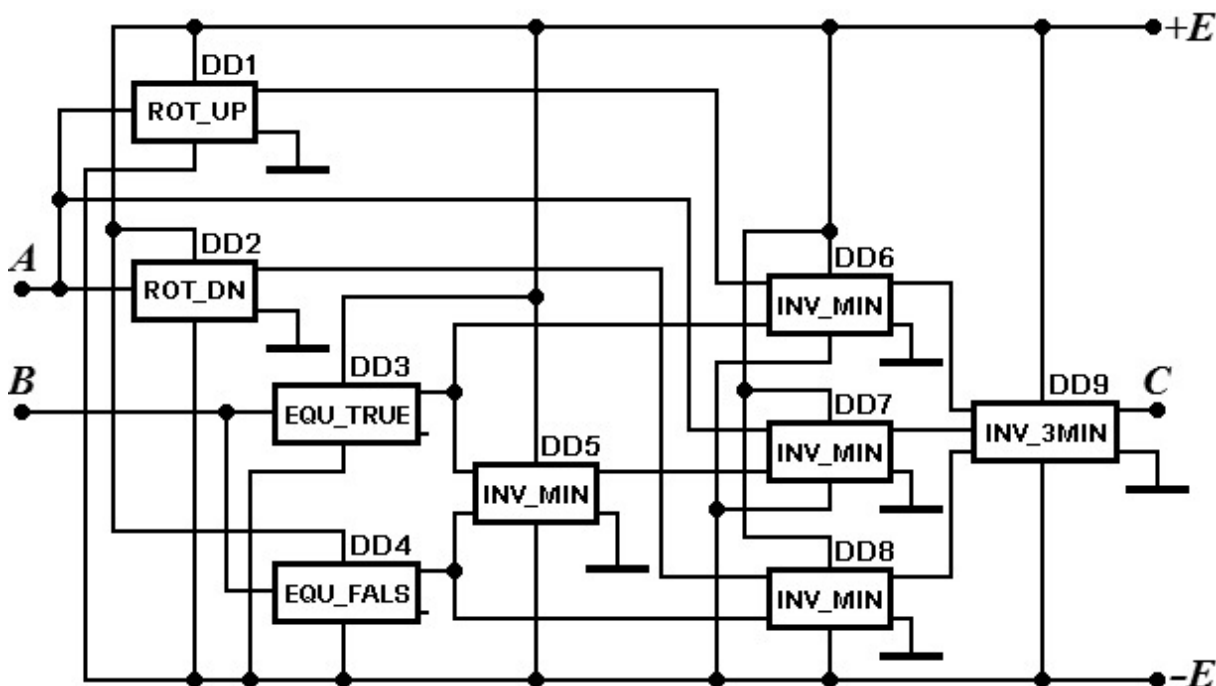


Рис. 3. Принципиальная электрическая схема троичного сумматора по модулю 3

Fig. 3. Ternary modulo 3 adder circuit diagram



код, поскольку число в троичной симметричной системе счисления естественным образом содержит в себе знак.

При троичном суммировании по модулю 3 необходимость переноса возникает лишь в двух случаях:

- $1 + 1 = -1$ – в текущий разряд и $+1$ – перенос в старший;
- $-1 + (-1) = -1 - 1 = +1$ – в текущий разряд и -1 – перенос.

Таблица истинности схемы формирования полупереноса (Half Carry) этом случае выглядит следующим образом.

Таблица 2 / Table 2

Таблица истинности троичного логического узла, формирующего выходной сигнал переноса полусумматора

Ternary half adder carry out truth table

Half Carry		A		
		-1	0	1
B	-1	-1	0	0
	0	0	0	0
	1	0	0	1

И эту функцию также удобно реализовать на основе троичного мультиплексора с несколько видоизмененной схемой управления, показанной на рис. 4.

Принцип работы устройства следующий. Элемент DD1 активным уровнем «+1» на своем инверсном выходе активирует вентиль DD3 в том случае, если на входе *A* логическое значение НЕ «-1», и вентиль DD3 передает на выход логический «0». Элемент DD2 активным уровнем «+1» на своем инверсном выходе активирует вентиль DD5 в том случае, если на входе *B* логическое значение НЕ «-1», и вентиль DD5 передает на выход логический «0».

Элемент DD6, на входы которого поступают инверсные значения вентилях DD3–DD5, пропускает на выход минимальное из значений на своих входах, инвертируя его. Поэтому при совпадении логических значений «+1» на входах *A* и *B* на выходе DD4 появляется сигнал «-1», который преобразуется в «+1» на выходе DD6. При совпадении логических значений «-1» на входах *A* и *B* элементы DD1 и DD2 запирают вентили DD3 и DD5, на выходах которых появляется логическая «+1». Но и на выходе DD4 в этом случае – «+1». Элемент DD6 обрабатывает совпадение логических «+1» на своих входах, инвертируя его в «-1».

4. Полный троичный одноразрядный сумматор

Троичный сумматор по модулю 3 со схемой переноса образуют троичный полусумматор,

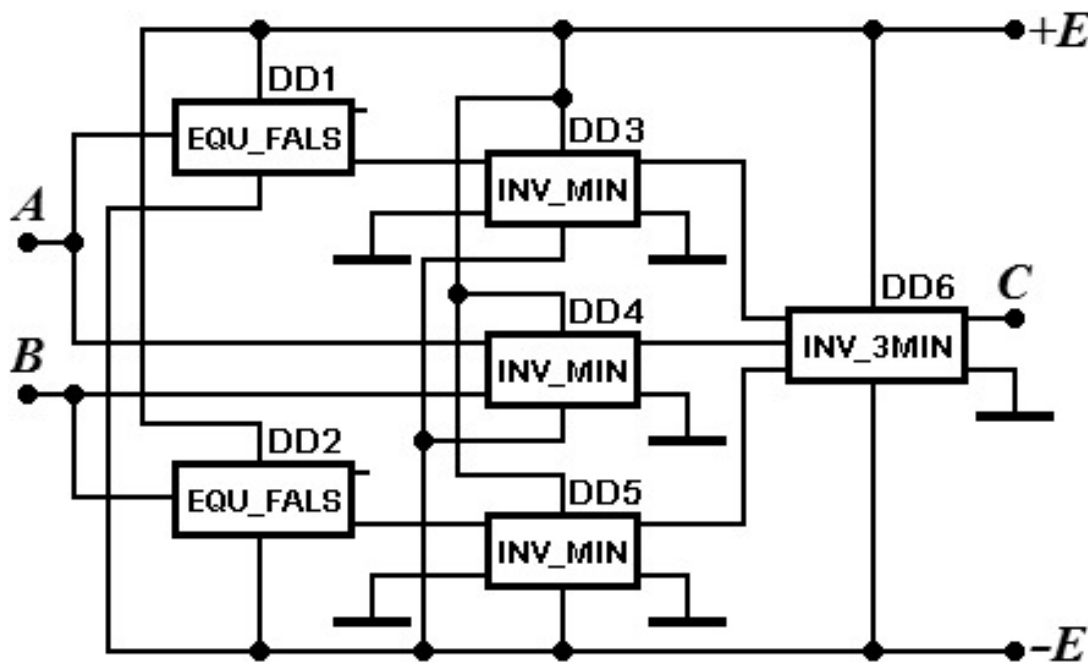


Рис. 4. Принципиальная электрическая схема троичного логического узла, формирующего выходной сигнал переноса полусумматора

Fig. 4. Ternary half adder carry out circuit diagram



два узла которого обычно входят в состав полного одноразрядного сумматора, законченная конструкция которого требует дополнительного узла, формирующего сигнал переноса в старший разряд из двух сигналов полупереноса отдельных полусумматоров.

Перенос в старший разряд возникает в следующих случаях.

Если трит полупереноса на выходе одного из полусумматоров равен «-1», а на выходе второго – «0» или «-1», то трит переноса в старший разряд на выходе полного сумматора равен «-1», и если трит полупереноса на выходе одного из полусумматоров равен «+1», а на выходе второго – «0» или «+1», то трит переноса в старший разряд на выходе полного сумматора равен «+1».

Таким образом, таблица истинности узла переноса в старший разряд (Carry Out) полного троичного сумматора имеет следующий вид.

Таблица 3 / Table 3

Таблица истинности троичного логического элемента, формирующего выходной сигнал полного переноса сумматора

Ternary full adder carry out logic element truth table

Carry Out		A		
		-1	0	1
B	-1	-1	-1	0
	0	-1	0	1
	1	0	1	1

Очевидно, что за исключением двух позиций, соответствующих комбинациям $A = -1$, $B = -1$ и $A = 1$, $B = 1$, она практически полностью идентична таблице истинности сумматора по модулю 3. Следовательно, узел переноса в старший

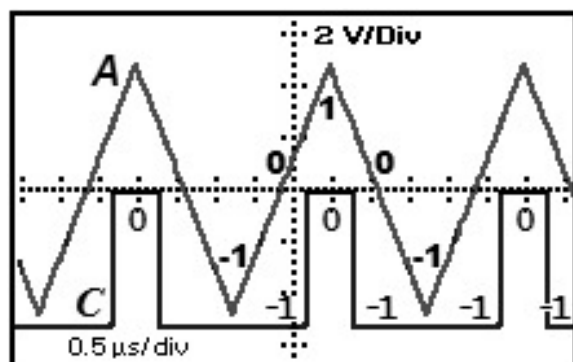
разряд может быть выполнен по той же схеме, что и сумматор по модулю 3 на основе троичного мультиплексора, но схемотехнику троичных элементов, «ROT_DN» и «ROT_UP» [5] необходимо скорректировать, чтобы их принцип действия сводился к осциллограммам, представленным на рис. 5.

Чтобы достичь необходимого результата у элемента правой циклической инверсии необходимо исключить из функционала операцию преобразования «+1» в «-1», у элемента левой циклической инверсии в таком случае следует исключить операцию «-1» → «+1». Принципиальные электрические схемы логических элементов правой и левой троичной циклической инверсии в этом случае корректируются к виду, представленному на рис. 6.

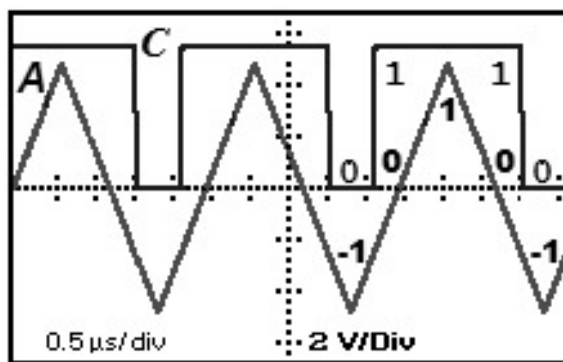
Эти логические элементы были именованы по своим прототипам с пометкой об исключении отдельной операции: «ROT_Dx» (ROTate Down with eXception – вращение вниз с исключением) и «ROT_Ux» (ROTate Up with eXception – вращение вверх с исключением).

Модель узла переноса в старший разряд полного троичного сумматора с элементами «ROT_Ux» и «ROT_Dx» представлена на рис. 7.

Протестированные и полностью работоспособные узлы троичного сумматора по модулю 3, схемы полупереноса и полного переноса были свёрнуты в submodule «SUM_MOD3», «T_CARRY», «CARRY_O», соответственно, и на их основе была создана модель полного троичного одноразрядного сумматора, представленная на рис. 8.



a/a



б/б

Рис. 5. Осциллограммы входного и выходного сигналов логических элементов троичной левой циклической инверсии с исключением (а) и правой циклической инверсии с исключением (б)

Fig. 5. Input and output signal waveforms of a ternary rotate down cycle with exception logic element (a) and of a ternary rotate up cycle with exception logic element (b)

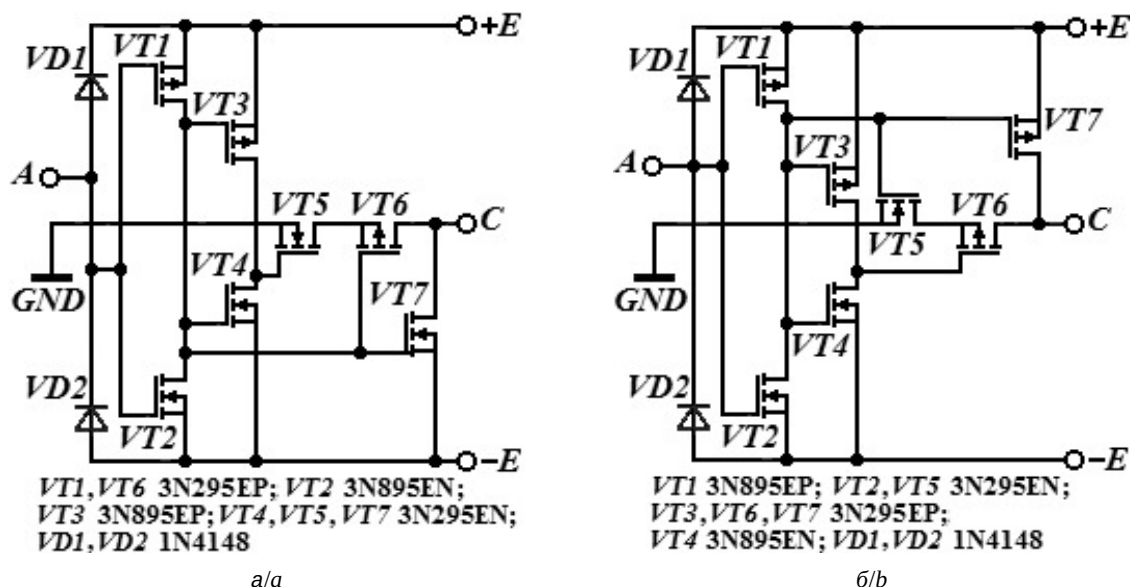


Рис. 6. Принципиальные электрические схемы логических элементов троичной левой (а) и правой циклических инверсии (б) с исключением

Fig. 6. Ternary rotate down cycle with exception logic element circuit diagram (a) and rotate up cycle with exception logic element circuit diagram (b)

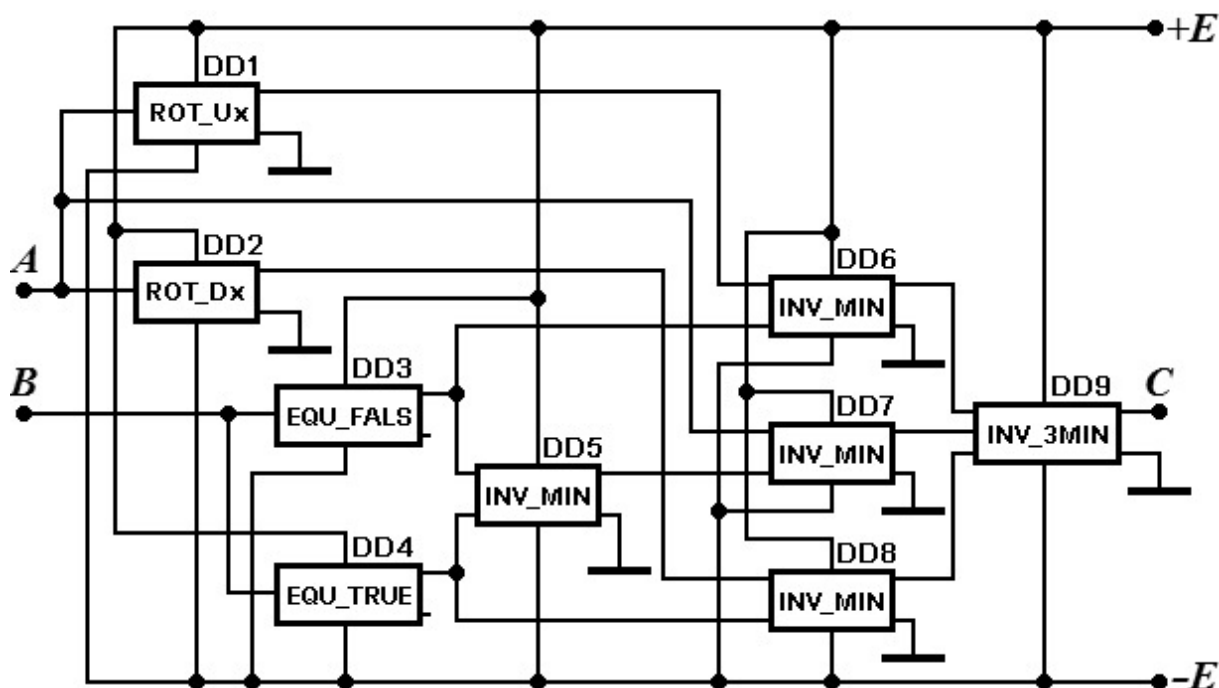


Рис. 7. Принципиальная электрическая схема троичного логического узла, формирующего выходной сигнал полного переноса сумматора

Fig. 7. Ternary full adder carry out logic element circuit diagram

Элементы DD1 и DD2 образуют троичный полусумматор, осуществляющий сложение двух входных однитритных значений A и B , причем на выходе DD1 формируется их сумма, а на выходе DD2 – признак полупереноса. Троичный полусумматор, образованный элемен-

тами DD3 и DD4, суммирует полученную сумму с тритом признака переноса из младшего разряда **Cin**, выдавая на выход **S** полную сумму в пределах одного разряда. На выходе DD4 формируется второй признак полупереноса. Элемент DD5 на основе двух этих признаков принима-

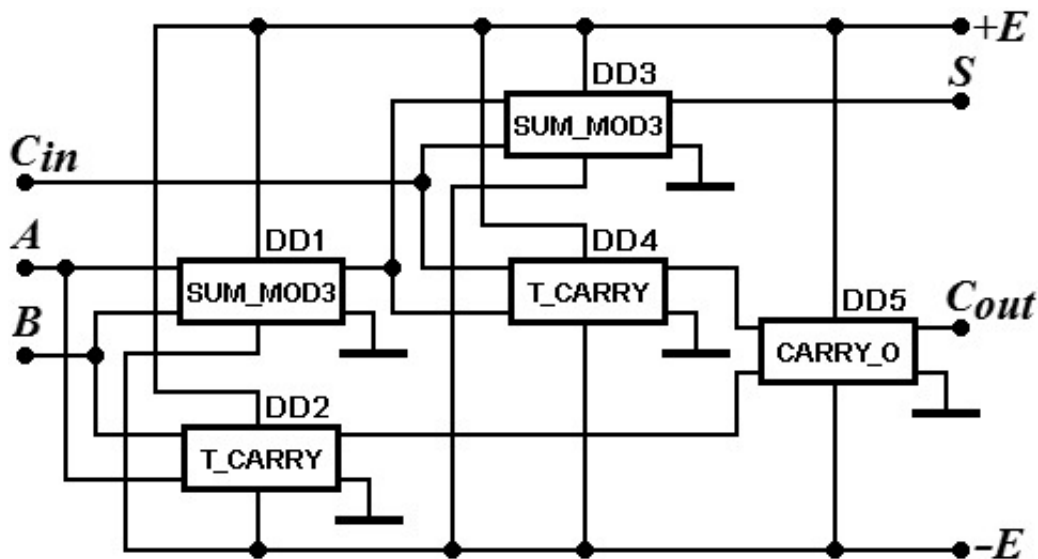


Рис. 8. Принципиальная электрическая схема троичного одноразрядного полного сумматора

Fig. 8. Ternary single-trit full adder circuit diagram

ет решение о формировании признака переноса в старший разряд на своём выходе **Cout**.

Табл. 4 задает таблицу истинности полного одноразрядного троичного сумматора для представленной выше модели.

Сравнение результатов экспериментально измеренной таблицы истинности полного одноразрядного троичного сумматора с известными эталонными данными [10], показало их полную идентичность.

Таким образом, на основе аналоговых моделей базовых и вспомогательных троичных логи-

ческих элементов [5] сконструированы управляемый инвертор, одноразрядный троичный сумматор по модулю 3, схемы полупереноса и полного переноса, троичный полусумматор и полный троичный одноразрядный сумматор.

Заключение

Разработанные узлы наряду с представленными ранее базовыми троичными логическими элементами комбинационной логики позволяют в дальнейшем реализовать на их основе «сердце»

Таблица 4 / Table 4

Таблица истинности троичного одноразрядного полного сумматора
Ternary single-trit full adder truth table

A	B	Cin	S	Cout
-1	-1	-1	0	-1
0	-1	-1	1	-1
1	-1	-1	-1	0
-1	0	-1	1	-1
0	0	-1	-1	0
1	0	-1	0	0
-1	1	-1	-1	0
0	1	-1	0	0
1	1	-1	1	0
-1	-1	0	1	-1
0	-1	0	-1	0
1	-1	0	0	0
-1	0	0	-1	0
0	0	0	0	0

A	B	Cin	S	Cout
0	0	0	0	0
1	0	0	1	0
-1	1	0	0	0
0	1	0	1	0
1	1	0	-1	1
-1	-1	1	-1	0
0	-1	1	0	0
1	-1	1	1	0
-1	0	1	0	0
0	0	1	1	0
1	0	1	-1	1
-1	1	1	1	0
0	1	1	-1	1
1	1	1	0	1



троичного процессора – арифметико-логическое устройство.

Заинтересованный читатель может более подробно ознакомиться с особенностями схемотехники троичных логических элементов, нюансами их разработки и проектирования логических схем на их основе по адресу: <https://sgu-war.narod.ru/Ternary/index.html>. Рабочие модели представленных в статье троичных логических узлов доступны для использования по следующей ссылке: <https://sgu-war.narod.ru/Ternary/Download/index.html>.

А для реализации модели троичного процессора дополнительно необходим особый класс троичных схем – устройства троичной последовательностной логики [11]. Такие схемы, обладающие свойством «памяти» и фактически являющиеся «двигателем», приводящим в действие процессорную систему, будут представлены на суд читателей в дальнейшем.

Список литературы

1. Кушнеров А. Троичная цифровая техника. Ретроспектива и современность. URL: <http://314159.ru/kushnerov/kushnerov1.pdf> (дата обращения: 20.09.2024).
2. Heung A., Mouftah H. T. Depletion/Enhancement CMOS for a low power family of three-valued logic circuits // *IEEE Journal of Solid-State Circuits*. 1985. Vol. SC-20, No 2. P. 609–616. <https://doi.org/10.1109/JSSC.1985.1052354>
3. Three-Valued Logic (Применение трехзначной логики). URL: <https://trilog.narod.ru/index.htm> (дата обращения: 10.10.2024).
4. Султанов И. А. Исследование элементов троичной логики на примере троичного инвертора // *Молодой ученый*. 2016. № 28 (132). С. 182–194.
5. Дронкин А. С., Семёнов А. А. Модели троичных логических элементов и их применение в схемотехнике процессоров // *Взаимодействие сверхвысоко-частотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами* : сб. статей Восьмой Всероссийской научной школы-семинара / под ред. проф. Ал. В. Скрипаля. Саратов : Изд-во «Саратовский источник», 2021. С. 31–36.
6. The MOnSter 6502. A dis-integrated circuit project to make a complete, working transistor-scale replica of the classic MOS 6502 microprocessor. URL: <https://monster6502.com> (дата обращения: 20.09.2024).
7. Electronic Workbench 5.12 for Windows. URL: <https://electronicworkbenchwb.com/electronic-workbench-download/> (дата обращения: 25.11.2024).
8. Jones D. W. Standard Ternary Logic. URL: <https://homepage.cs.uiowa.edu/~dwjones/ternary/logic.shtml> (дата обращения: 25.11.2024).
9. Шило В. Л. Популярны́е цифровые микросхемы : справочник. М. : Радио и связь, 1989. 352 с.
10. Jones D. W. Fast Ternary Addition. URL: <https://homepage.divms.uiowa.edu/~jones/ternary/arith.shtml> (дата обращения: 25.11.2024).
11. Овчинников К. С., Дронкин А. С., Семёнов А. А. Элементы троичной последовательностной логики // *Взаимодействие сверхвысоко-частотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами* : сб. статей Девятой Всероссийской научной школы-семинара / под ред. проф. Ал. В. Скрипаля. Саратов : Изд-во «Саратовский источник», 2022. С. 57–61.

References

1. Kushnerov A. *Troichnaya tsifrovaya tekhnika. Retrospektiva i sovremennost'* [Trinity Digital Technology: Retrospect and Modernity]. Available at: <http://314159.ru/kushnerov/kushnerov1.pdf> (accessed September 20, 2024) (in Russian).
2. Heung A., Mouftah H. T. Depletion/Enhancement CMOS For a Low Power Family of Three-Valued Logic Circuits. *IEEE Journal of solid-state circuits*, 1985, vol. SC-20, no. 2, pp. 609–616. <https://doi.org/10.1109/JSSC.1985.1052354>
3. *Three-Valued Logic. Application of three-valued logic*. Available at: <https://trilog.narod.ru/index.htm> (accessed October 10, 2024) (in Russian).
4. Sultanov I. A. Research of ternary logic elements using the example of a ternary inverter]. *Molodoi uchenyi*, 2016, no. 28 (132), pp. 182–194 (in Russian).
5. Dronkin A. S., Semenov A. A. Models of ternary logic elements and their application in processor circuitry. *Vzaimodeistvie sverkhvysokochastotnogo, teragertsovogo i opticheskogo izlucheniya s poluprovodnikovymi mikro- i nanostrukturami, metamaterialami i bioob"ektami: sbornik statei Vos'moy Vserossiiskoi nauchnoi shkoly-seminara* [Skripal' Al. V., ed. Interaction of Microwave, Terahertz and Optical Radiation with Semiconductor Micro- and Nanostructures, Metamaterials and Bioobjects: Collection of articles from the Eighth All-Russian scientific school-seminar]. Saratov, Izdatel'stvo "Saratovskiy Istochnik", 2021, pp. 31–36 (in Russian).
6. The MOnSter 6502. A dis-integrated circuit project to make a complete, working transistor-scale replica of the classic MOS 6502 microprocessor. Available at: <https://monster6502.com> (accessed September 20, 2024).
7. *Electronic Workbench 5.12 for Windows*. Available at: <https://electronicworkbenchwb.com/electronic-workbench-download/> (accessed November 25, 2024).
8. Jones D. W. *Standard Ternary Logic*. Available at: <https://homepage.cs.uiowa.edu/~dwjones/ternary/logic.shtml> (accessed November 25, 2024).
9. Shilo V. L. *Populyarnye tsifrovye mikroskhemy: Spravochnik* [Popular Digital Microcircuits: Handbook]. Moscow, Radio i svyaz', 1989. 352 p. (in Russian).
10. Jones D. W. *Fast Ternary Addition*. Available at: <https://homepage.divms.uiowa.edu/~jones/ternary/arith.shtml> (accessed November 25, 2024).
11. Ovchinnikov K. S., Dronkin A. S., Semenov A. A. Ternary sequential logic elements. *Vzaimodeistvie*



sverkhvysokochastotnogo, teragertsovogo i opticheskogo izlucheniya s poluprovodnikovymi mikro- i nanostrukturami, metamaterialami i bioob"ektami: sbornik statei Devyatoi Vserossiiskoi nauchnoi shkoly-seminara [Skripal' A. V., ed. Interaction of Microwave,

Terahertz and Optical Radiation with Semiconductor Micro- and Nanostructures, Metamaterials and Bioobjects: Collection of articles from the Ninth All-Russian scientific school-seminar]. Saratov, Izdatel'stvo "Saratovskiy Istochnik", 2022, pp. 57–61 (in Russian).

Поступила в редакцию 12.10.2024; одобрена после рецензирования 25.11.2024;
принята к публикации 10.12.2024; опубликована 30.06.2025

The article was submitted 12.10.2024; approved after reviewing 25.11.2024;
accepted for publication 10.12.2024; published 30.06.2025



НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОМАТЕРИАЛЫ И МЕТАМАТЕРИАЛЫ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 222–229
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 222–229
<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-222-229>, EDN: KLFIBO

Article

Characterization of imprinted albumin by molecular modelling and spectroscopy

P. M. Ilicheva[✉], I. A. Reshetnik, D. D. Drozd, P. S. Pidenko, N. A. Burmistrova

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

Polina M. Ilicheva, ilichevapm@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5825-0032>, AuthorID: 1078635

Ivan A. Reshetnik, 0105frenklin@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0002-0617-2615>

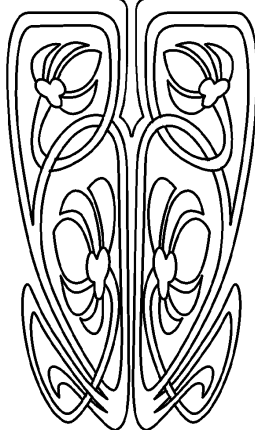
Daniil D. Drozd, drozddd@sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5379-8026>, AuthorID: 1037396

Pavel S. Pidenko, pidenkops@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7771-0957>, AuthorID: 879254

Natalia A. Burmistrova, naburmistrova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8137-1599>, AuthorID: 52279



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



Abstract. Background and Objectives: Imprinted proteins are promising alternatives to natural recognition systems, such as biological receptors or antibodies. However, the knowledge available on the theoretical study of imprinted proteins as recognition systems is limited. In this study, bovine serum albumin (BSA) is imprinted in the presence of 4-hydroxycoumarin. Change in protein structure is studied by molecular modelling and spectroscopy. **Materials and Methods:** To evaluate the effect of pH on the structural properties of BSA during imprinting, fluorescence 2D and 3D spectroscopy and dynamic light scattering (DLS) combined with molecular dynamics and metadynamics simulations were carried out to monitor the conformational change of the protein matrix. **Results:** Analysis of molecular dynamics simulation has shown that the mechanism of BSA conformational state changes is associated with displacements of molecular domains relative to each other. Based on molecular dynamics data, the values of collective variables have been selected for mapping the free energy of the system. The distance and angle between the centers of mass of domains D1 and D3 have been specified as collective variables. Simulations using the metadynamics method have been performed for 100 ns. As a result, slices of the potential energy surface have been obtained. Analysis of the free energy surface shows that 3.05 nm and 1.53 radian correspond to the minimum energy ($\Delta G = -6.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). BSA have been studied by fluorescence and DLS. DLS analysis has shown that BSA exists predominantly in monomeric form in solution. In acidic media (pH 3.0) the significant changes of fluorescence properties of BSA have been observed. The results of molecular modelling are consistent with the experimental results. **Conclusion:** An important practical result of this study is that the theoretical study of such molecular systems combined with fluorescence characterization during synthesis can be applied to control imprinting process and to create new imprinted proteins with a wide range of applications.

Keywords: imprinted proteins, molecular dynamics, metadynamics, bovine serum albumin, fluorescence, dynamic light scattering

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 22-16-00102). MD simulation was performed on Saratov State University HPC system.

For citation: Ilicheva P. M., Reshetnik I. A., Drozd D. D., Pidenko P. S., Burmistrova N. A. Characterization of imprinted albumin by molecular modelling and spectroscopy. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 222–229. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-222-229>, EDN: KLFIBO

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



Научная статья
УДК 535.372:535.36

Характеризация импринтированного альбумина методами молекулярного моделирования и спектроскопии

П. М. Ильичева[✉], И. А. Решетник, Д. Д. Дрозд, П. С. Пиденко, Н. А. Бурмистрова

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

Ильичева Полина Михайловна, аспирант кафедры общей и неорганической химии Института химии, ilichevapm@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5825-0032>, AuthorID: 1078635

Решетник Иван Александрович, студент-бакалавр кафедры общей и неорганической химии Института химии, 0105frenklin@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0002-0617-2615>

Дрозд Даниил Дмитриевич, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии, drozddd@sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5379-8026>, AuthorID: 1037396

Пиденко Павел Сергеевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории неорганической химии Института химии, pidenkops@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7771-0957>, AuthorID: 879254

Бурмистрова Наталия Анатольевна, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии Института химии, naburmistrova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8137-1599>, AuthorID: 52279

Аннотация. Импринтированные белки являются многообещающими альтернативами естественным системам распознавания, таким как биологические рецепторы или антитела. Однако имеющиеся знания по теоретическому изучению импринтированных белков как систем распознавания ограничены. В этом исследовании бычий сывороточный альбумин (БСА) был импринтирован в присутствии 4-гидроксикумарина. Для оценки влияния pH на структурные свойства БСА во время импринтинга были проведены флуоресцентная 2D и 3D спектроскопия и динамическое рассеяние света (DLS) в сочетании с моделированием молекулярной динамики и метадинамики для мониторинга конформационного изменения белковой матрицы. В сильноокислых средах наблюдались значительные изменения флуоресцентных свойств БСА. Анализ результатов моделирования показал, что механизм изменения конформационного состояния БСА связан со смещениями молекулярных доменов относительно друг друга. Результаты молекулярного моделирования согласуются с экспериментальными результатами.

Важным практическим результатом данного исследования является то, что теоретическое изучение таких молекулярных систем в сочетании с флуоресцентной характеристикой во время синтеза может быть применено для контроля импринтинга и создания новых импринтированных белков с широким спектром применения.

Ключевые слова: импринтированные белки, молекулярная динамика, метадинамика, бычий сывороточный альбумин, флуоресценция, динамическое рассеяние света

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-16-00102). Моделирование МД проводилось на высокопроизводительной вычислительной системе Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского.

Для цитирования: Ilicheva P. M., Reshetnik I. A., Drozd D. D., Pidenko P. S., Burmistrova N. A. Characterization of imprinted albumin by molecular modelling and spectroscopy [Ильичева П. М., Решетник И. А., Дрозд Д. Д., Пиденко П. С., Бурмистрова Н. А. Характеризация импринтированного альбумина методами молекулярного моделирования и спектроскопии] // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 222–229. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-222-229>, EDN: KLFIBO

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

Introduction

Developing synthetic recognition systems is a widespread direction of analytical chemistry. The most attractive way to replace natural biological recognition systems is based on applying molecularly imprinted polymers (MIPs) due to their relative stability and low cost [1, 2]. It is well-known that there are problems related to the polymer matrix homogeneity, such as the deep location and inaccessibility of binding sites during polymerization in bulk that may arise when developing MIPs [3]. To overcome this problem, surface imprinting methods, such as obtaining molecular imprints on the surface of inorganic sorbents or in a layer of polyelectrolytes applied to a substrate, are widely used [2, 3]. Such imprinted films are widely used in biosen-

sors [4–7], and the materials based on molecularly imprinted inorganic carriers are mainly used in solid-phase extraction [8–10]. Nevertheless, these methods have limitations of applicability in aqueous solutions, which is a key disadvantage of their applicability in biological systems.

The development of protein imprinting technology that combines the properties of natural protein matrix and the unique characteristics of imprinted materials opens new horizons for biomedical applications, including design of artificial enzymes and biocatalysis [4, 11, 12]. Formation of molecular imprints on the protein surface (also known as conformational modification, imprinted proteins (IPs), bioimprinting, enzymatic memory, etc.) allows to control various functions of native proteins. The



relevance of developing IPs is that they can bind with various medicinal and bioactive substances, becoming drug carriers. Imprinting of bovine serum albumin (BSA) in the presence of 4-hydroxycoumarin (4-HC) have been described recently [13]. Despite the obvious promise of their application, there is no comprehensive experimental characterization of IPs during synthesis as well as structural information about IPs formation that could help to precisely control their properties.

In this work, we describe the structural and spectral characteristics of BSA imprinted in the presence of 4-HC to study how pH during synthesis effects the resulting IPs structure. We evaluate structural changes in BSA induced by pH changes via steady-state and time-resolved fluorescence combined with molecular dynamics (MD) and metadynamics techniques. The variability of the protein matrix and template molecules can allow to create new IPs with a wide range of applications.

Experimental Section

1.1. Materials

BSA, 4-HC (98%) and glutaraldehyde (GA) (50 wt% aqueous solution) were purchased from Merck (Merck KGaA, Germany), phosphate-buffered saline (PBS) was prepared from tablets (Rosmed-bio LLC, Russia). All solutions were made using deionized water with specific resistivity higher than $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ from the Milli-Q (Millipore, USA). The purity of all other chemicals was analytical grade. Disposable PD-10 gel filtration desalting columns (GE Healthcare UK Ltd., UK), 30 000 MWCO Dispo-Biodialyzer (Biodialyzer, JET Bio-Filtration Co. Ltd., China) for centrifuge concentration and 10 000 MWCO dialysis bags (Thermo Scientific Inc., USA) were used to carry out the purification.

1.2. Imprinting procedure

The imprinting of BSA was carried out according to the standard technique of imprinting described by Liu et al. [14] with some modifications. To summarize, 1 mg of BSA was dissolved in 1 mL of water and incubated at room-temperature (RT); the mixture stirred for 10 min. Subsequently, the pH of protein solution was adjusted to pH 3.0 by adding the required quantity of hydrochloric acid and stirred for 10 min. 100 μL of 200 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ethanol solution of 4-HC (template molecule – the molecule that will be imprinted) was added to protein solution and incubate (RT) with the mixture stirred for 20 min. Then mixture pH was adjusted to 9 with 0.1 M solution

of NaOH to cross-link the protein:template complex with 100 μL of glutaraldehyde solution (1% v/v in H_2O , (GA)). The final mixture consisting of IPs and unreacted components (pH 8) was placed into fridge (4°C), stirred for 30 min and left for 18 h without stirring. None imprinted protein (nIP) was obtained using a similar procedure without the template addition step.

1.3. Spectroscopic measurements

Fluorescence spectra were recorded using Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer (Agilent Technologies, USA) in the spectral range of 250–550 nm with the resolution of 1 nm and optical path length of 1 cm. The intrinsic protein fluorescence of BSA was recorded using excitation at 290 nm. Fluorescence lifetime measurements were performed using DeltaPro TCSPC Lifetime Fluorometer (Horiba Scientific, UK). Decay curves were approximated by the 3-exponent subject to IRF via Horiba EzTime software. Dynamic light scattering (DLS) measurements were carried out using a Zetasizer Advance Ultra (Malvern Panalytical, UK) equipment complex for studying the characteristics of dispersed systems.

1.4. Computational details

The crystallographic structure of BSA (PDB ID: 4F5S) at the resolution of 2.47 Å was downloaded from the Protein Data Bank database [15]. For calculations, we considered the monomeric form of BSA. Protein structure preparation included addition of hydrogen atoms and missing amino acid side chains, removal of solvent molecules, and adjustment of the protonation state. The protonation state was adjusted to simulate a lower pH value (3.0). All lysine (Lys), arginine (Arg), and histidine (His) residues were positively charged. All-atom MD simulation was performed using the GROMACS package v.4.5.410 [16]. Protein parameters were generated using OPLS-AA force field [17]. Protein was immersed in a cubic box ($19\times 19\times 19 \text{ nm}^3$) containing 235580 water molecules with a 4.5 nm buffer zone from the surface of the protein. System was solvated with TIP3P water model. The Total number of atoms was 716075. Charge neutralization was carried out by adding 99 chloride ions. System preparation included minimization and equilibration stages. We ran three replicate equilibrations, with randomized initial velocities. Finally, 40 ns of production MD runs were performed allowing all molecules to move in all directions.

Well-tempered metadynamics simulations were performed to reconstruct the free energy surface



(FES) of the system. The metadynamics simulations were performed with two collective variables. A metadynamic potential of 1 kJ/mol was applied every 500 steps. The potential width was chosen based on an unbiased run and was 0.04 radians for the collective variable (CV), corresponding to angle, and 0.08 nm for the CV, corresponding to distance. The bias factor was set to 20. FES was built based on the reweighted data. The simulation time was 100 ns.

2. Results and Discussion

2.1. Conformational changes of BSA under acidic conditions

The initial stage of imprinting process is the protonation of amino acid residues of a protein under acidic conditions (pH 3.0). pH-dependent changes in the protonation state of protein can affect almost all molecular mechanisms related to protein functions and stability. Ignoring protonation changes can be misleading in predicting the binding sites of molecules due to the large effect of desolvation of buried charged groups and stronger interactions inside the protein interior. In this regard, we set the required protonated states of titratable amino acid residues (Asp, Glu, His, Lys, Arg) of BSA at pH 3.0 according to their acidity constants before simulation. The total charge of BSA molecule at pH 7.4 and at pH 3.0 was -17 and $+99$, respectively. It should be noted that the calculated positive charge is in good agreement with the previously reported charge value of BSA at low pH [18–21].

Molecular modelling has shown that the mechanism of BSA conformational state changes is associated with displacements of molecular domains relative to each other (Fig. 1). When an individual protein is highly charged, strong intramolecular electrostatic repulsions cause partial unfolding of the

protein. This is due to significant displacement of D3 domain in relation to the original position. According to some studies, partial unfolding of BSA is associated precisely with an increase of the average distance between D1 and D3 domains [19, 20]. Large changes of root mean square deviation (RMSD) indicate that BSA is undergoing a large conformational change during the simulation (Fig. 1).

MD simulations were performed for several tens of nanoseconds. Although extensive by current standards, these computational times were not sufficient to sample the large-scale conformational changes which typically occur in hundreds of microseconds and were only suggestive of a possible pH destabilization [22]. Therefore, we used metadynamics which successfully applied for mapping the FES of biomolecular processes [23]. Metadynamics is an atomistic simulation technique that allows, within the same framework, acceleration of rare events and estimation of the free energy of complex molecular systems. Metadynamics makes it possible to accelerate conformational transitions between metastable states, broadening the scope of molecular dynamics simulations. It is based on iteratively ‘filling’ the potential energy of the system by a sum of Gaussians centered along the trajectory followed by a suitably chosen set of collective variables (CVs), thereby forcing the system to migrate from one minimum to the next.

In Fig. 2, the free-energy landscape is represented as a function of two CVs: the average distance and the angle between D1 and D3 domains. The free-energy landscape that we calculated illustrates explicitly the presence of one distinct state of BSA: 3.05 nm and 1.53 radian correspond to the minimum energy ($\Delta G = -6.14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). This representation reveals the organization of the free-energy landscape, with a deep minimum corresponding to F-isoform of BSA.

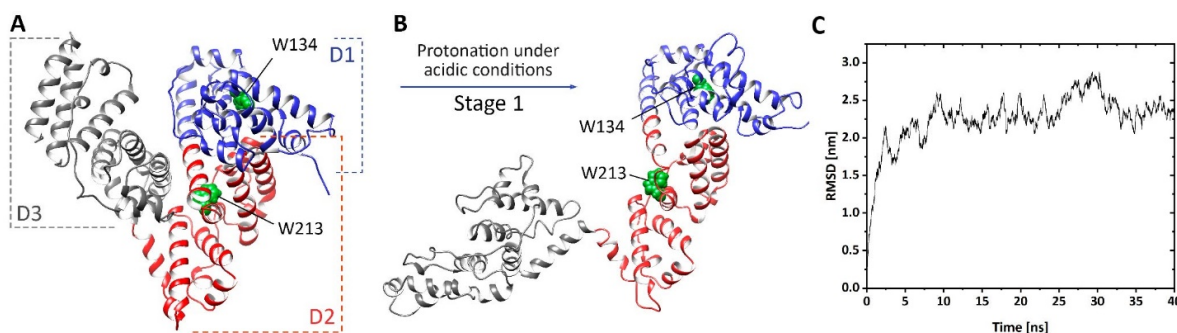


Fig. 1. Molecular structure of BSA at different IPs synthesis stages: A – Native structure corresponds to PDB ID 4F5S; three main domains are shown in blue, red, and grey, respectively; tryptophan residues are shown in green; B – Protein protonation (pH 3.0) is associated with the event of new conformation formation; C – Average RMSD of C-alphas of BSA during molecular dynamics simulation



This result is confirmed by the analysis of the spectral parameters of BSA.

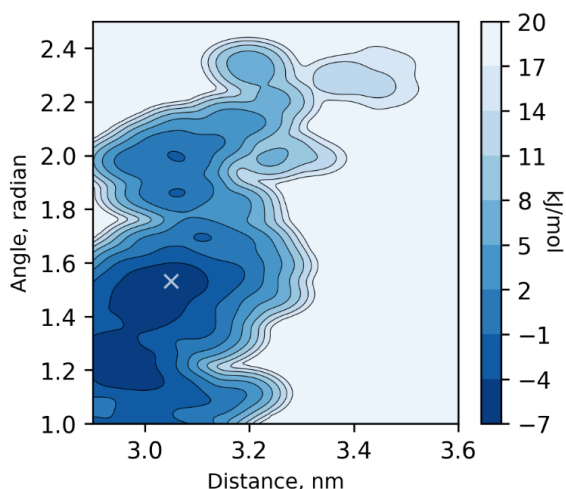


Fig. 2. FES of free BSA during metadynamics simulation (color online)

2.2. Spectral characterization of free BSA at various pH

A feature of intrinsic protein fluorescence is the high sensitivity of tryptophan (Trp) to its local environment that can change in response to conformational changes, subunit association, or denaturation. The emission of indole group of Trp may be blue shifted if the group is buried within a native protein, and its emission may shift to longer wavelengths (red shift) when the protein is unfolded [24]. The fluorescent properties of BSA are due to the existence of two Trp residues in different positions, one located on the protein surface in domain I (Trp-134), more exposed to the hydrophilic environment,

and the other one in the hydrophobic pocket in domain II (Trp-213). Fluorescence spectroscopy was carried out to investigate the conformational changes of BSA molecules as a function of pH (Fig. 3A). At pH 5 – near the isoelectric point (~ 4.8) of BSA – fluorescence has maximal intensity. When the pH shifted (to more acidic or alkaline range), a decrease in the intensity and blue shift of fluorescence maximum were observed, reflecting the predominantly nonpolar character of the indole environment. The relatively compact molecular structure ensures efficient energy transfer from phenylalanine (Phe) and tyrosine (Tyr) to Trp at pH 5 (near the isoelectric point). Trp electronic distribution in the ground state differs between protonated (low pH) and non-protonated (high pH) states. The presence of hydrogen on the Trp quenches the amino acid fluorescence excitation intensity, which reduces the final protein fluorescence intensity. The interdomain separation caused the exposure of the Trp residues that were buried between domains and resulted in an increase in the solvent accessible surface area (SASA). Trp residue emission can be described with three fluorescence lifetimes, and it is not possible, in BSA, to assign a specific lifetime to a specific Trp residue [25]. Two different lifetimes (~ 0.5 and ~ 3.1 ns) are due to the emission from two nearly identical electronic absorption transitions $1L_a$ and $1L_b$ of Trp. A third fluorescence lifetime of Trp (ranging from 6 to 9 ns in human and bovine serum albumins) is a result of the interactions of the surrounding with Trp. In all cases, three exponential functions were required to fit the data and the lifetime components (τ_i) were 2.84 ns, 6.31 ns, and 0.16 ns for pH 5.0 (Table). The χ^2 value was close to 1 for

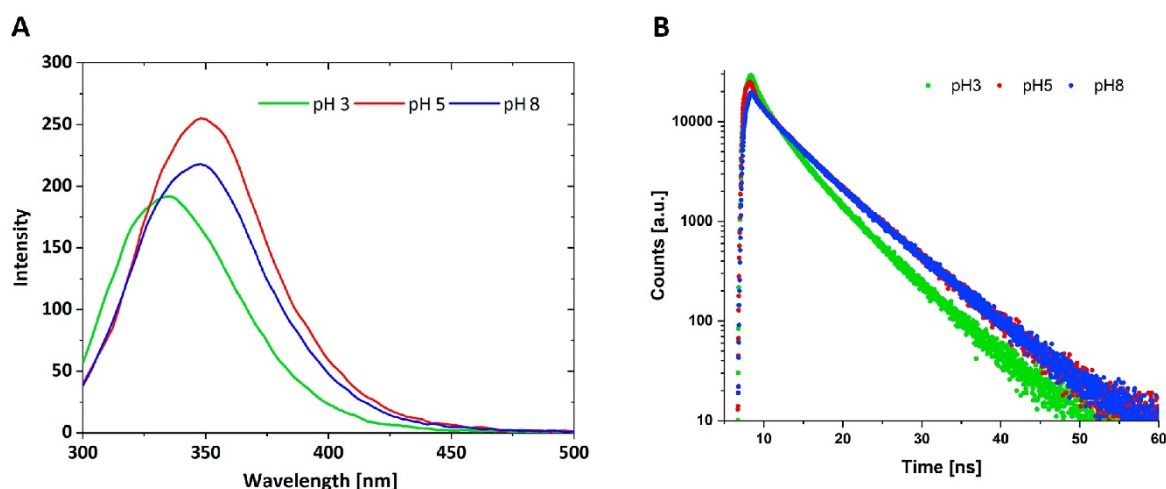


Fig. 3. pH-dependent spectra of the BSA: A – fluorescence spectra, B – fluorescence decay curves (color online)



all cases, which validates our model. pH shifting induces small but significant modifications in lifetime values: 2.31 ns (−19% at pH 3.0) and 2.97 ns (+5% at pH 8.0) for τ_1 ; 5.51 ns (−13% for pH 3.0) and 6.44 ns (+2% at pH 8.0) for τ_2 ; 0.29 ns (+81% at pH 3.0) and 0.27 ns (+69% at pH 8.0) for τ_3 . When pH shifts from 5.0 to 3.0 the average lifetime drops about 20%. The protonation of Trp decreases fluorescence lifetime values, a phenomenon identical to that observed with fluorescence excitation intensities. Thus, we have a correlation between Trp protonation and fluorescence intensity and lifetime values.

DLS was used to reveal changes in aggregate formation in BSA solutions with different pH. As can be seen from Fig. 4, aggregation did occur for the partially unfolded form of BSA. The authors of Ref.[19] also suggested the coexistence of monomers (~70–80%) and dimers (~15–25%) at a similar pH value measured by high-performance liquid chromatography. The results of MD simulation confirmed DLS results, that shows that the exposure of the hydrophobic surface under acidic conditions can mediate BSA dimerization, since the protein tends to hide exposed amino acids by binding to another monomer.

2.3. Spectral characterization of BSA during IPs synthesis (BSA in the presence of 4-HC)

When BSA makes conformational transition with lowering the solution pH to 3.0, the flu-

orescence intensity decreases, and the spectrum blue shifts from 350 nm to 338 nm (Fig. 5F). The excitation–emission matrix (EEM) of BSA has one emission spot at pH 3.0 ($\lambda_{ex} = 260\text{--}290\text{ nm}$) (Fig. 5B). Adding 4-HC leads to decreasing the fluorescence intensity and red shifting from 338 nm to 342 nm. The red shift of the fluorescence maximum indicates the process of association between the protein matrix and template molecules. In the 3-dimensional spectral analysis for BSA in the presence of 4-HC, overlapping of protein and template signals were found (Fig. 5). The fluorescence spectrum of 4-HC with an excitation range of 230–320 nm and local emission maxima at 350–375 nm was observed. When pH increases to 8.0, the red-shift and decrease of the fluorescence intensity were observed; EEMs shows an intensive 4-HC signal, which relates to additional binding sites formation. Cross-linking leads to a significant decrease of the fluorescence intensity due to strong absorbance of GA around 280 nm. The emission maximum of final IPs after removal of templates had one emission spot, which is close to individual BSA at pH 3.0, indicates that the final IPs had the same conformation of BSA.

Thus, the conformational differences between free at pH 3.0 and the final imprinted protein are insignificant. We hypothesizes the stability of protein matrix increases after association under acidic

Table. Fluorescence Decay Fitting Parameters for BSA

pH	τ_1 , ns	τ_2 , ns	τ_3 , ns	$\langle\tau\rangle$, ns	χ^2
3.0	2.31	5.51	0.29	4.70	1.11
5.0	2.84	6.31	0.16	5.88	1.07
8.0	2.97	6.44	0.27	5.95	0.99

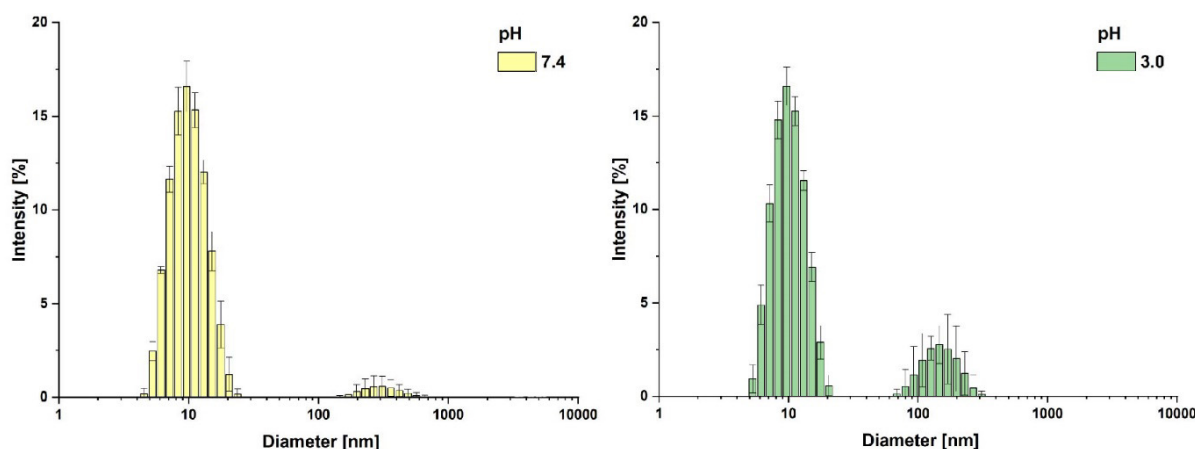


Fig. 4. Particle size distribution of BSA (C = 1 mg/mL) depending on pH (color online)

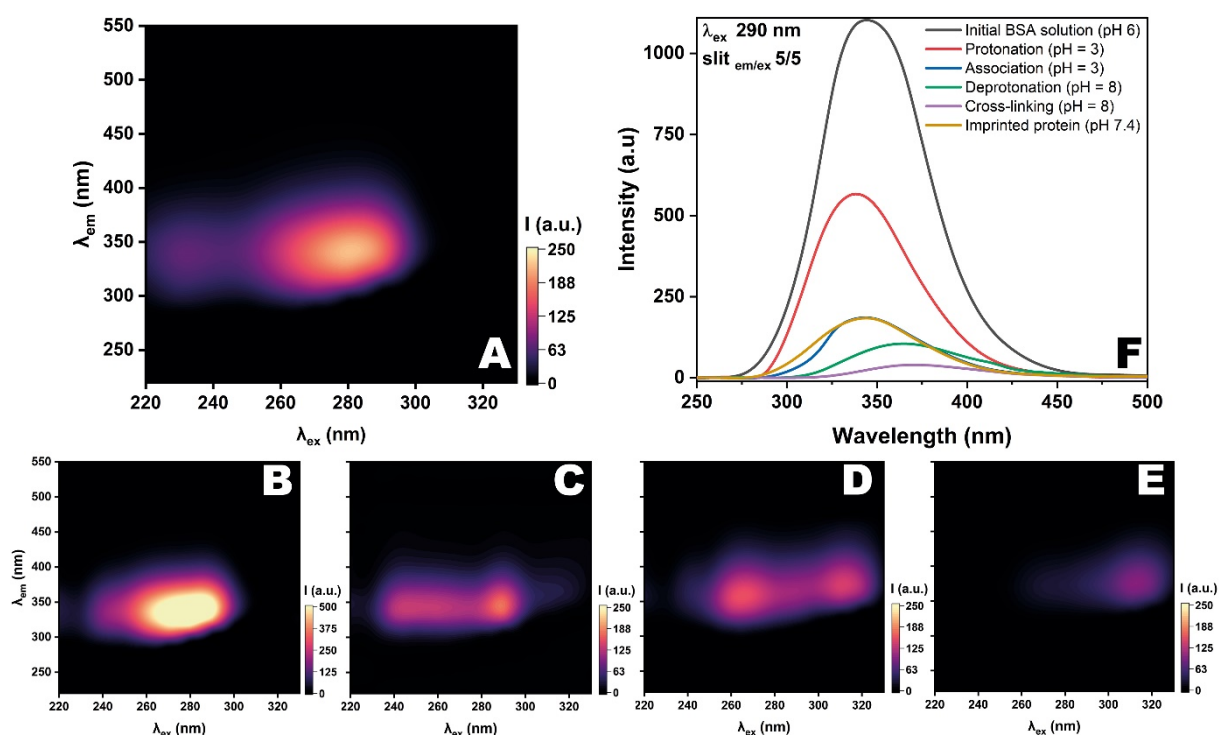


Fig. 5. Fluorescence heatmaps during synthesis: A – purified IPs, B – BSA at pH 3.0, C – BSA-4-HC at pH 3.0, D – BSA-4-HC at pH 8.0, E – BSA-4-HC at pH 8.0 with GA, F – 2D fluorescence spectra during synthesis (color online)

conditions during synthesis. After association the protein with new protonation state at pH 8.0 cannot change conformation due to partial shielding of the functional amino acids. The binding interaction drives the protein towards a new conformation of only local binding regions that become more complementary to template molecules.

Conclusions

In this paper, an approach based on fluorescence spectroscopy combined with molecular modelling has been proposed to characterize the protein matrix during imprinting process. The results of the study of the influence of synthesis conditions on the BSA structure have shown that acidic conditions on the first stage of synthesis can increase the solvent accessible surface area of protein, adjust protonation state and stabilize association with template molecules.

An important practical result of this study is that the theoretical study of such molecular systems combined with fluorescence characterization during synthesis can be applied to control the IPs formation and to create new IPs with a wide range of applications.

References

1. Ramanavicius S., Jagminas A., Ramanavicius A. Advances in Molecularly Imprinted Polymers Based Affinity Sensors (Review). *Polymers*, 2021, vol. 13, iss. 6, art. 974. <https://doi.org/10.3390/polym13060974>
2. Cormack P., Elorza A. Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterisation. *J. Chromatogr. B*, 2004, vol. 804, iss. 1, pp. 173–182. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2004.02.013>
3. Piletsky S. *Molecular Imprinting of Polymers*. Boca Raton, CRC Press, 2006. 220 p.
4. Pilvenyte G., Ratautaite V., Boguzaite R., Ramanavicius A., Viter R., Ramanavicius S. Molecularly Imprinted Polymers for the Determination of Cancer Biomarkers. *Int. J. Mol. Sci.*, 2023, vol. 24, iss. 4, art. 4105. <https://doi.org/10.3390/ijms24044105>
5. Kul A., Budak F., Cetinkaya A., Kaya S., Al S., Sagirli O., Ozkan S. Fabrication of a molecularly imprinted polymer-based electrochemical sensor for the selective assay of antipsychotic drug clozapine and performance comparison with LC–MS/MS. *Talanta*, 2025, vol. 281, art. 126810. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.126810>
6. Barzallo D., Palacio E., Ferrer L., Taboada Sotomayor M. del P. All-in-one spot test method for tetracycline using molecularly imprinted polymer-coated paper integrated into a portable 3D printed platform with smartphone-based fluorescent detection.



- Talanta*, 2025, vol. 281, art. 126856. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.126856>
7. Liu Y., Meng X., Ma Z., Gu H., Luo X., Yin X., Yi H., Chen Y. Hybrid recognition-enabled ratiometric electrochemical sensing of *Staphylococcus aureus* via in-situ growth of MOF/Ti3C2Tx-MXene and a self-reporting bacterial imprinted polymer. *Food Chem.*, 2025, vol. 463, pt. 4, art. 141496. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.141496>
 8. Govindarajan V., Karthick T., Muthuraman M. Selective extraction of Quercetin from rose petal extracts using poly (acrylamide-co-ethylene glycol dimethylacrylate) based magnetic molecularly imprinted polymer. *J. Mol. Struct.*, 2025, vol. 1321, art. 140188. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.140188>
 9. Liu M., Xiang B., Li H., He X., Li H., Du K., Li X. A sustainable Poly (deep eutectic solvents) based molecular imprinting strategy with experimental and theoretical elucidation: Application for removal of atrazine in agricultural wastewater. *Sep. Purif. Technol.*, 2025, vol. 353, art. 128637. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128637>
 10. Sun R., Fang Y., Li Y., Wie J., Jiao T., Chen Q., Guo Z., Chen X., Chen X. Molecularly imprinted polymers-coated magnetic covalent organic frameworks for efficient solid-phase extraction of sulfonamides in fish. *Food Chem.*, 2025, vol. 462, no. 3, art. 141007. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.141007>
 11. Zhang Y., Wang Q., Zhao X., Ma Y., Zhang H., Pan G. Molecularly imprinted nanomaterials with stimuli responsiveness for applications in biomedicine. *Molecules*, 2023, vol. 28 no. 3, art. 918. <https://doi.org/10.3390/molecules28030918>
 12. Xu J., Miao H., Wang J., Pan G. Molecularly Imprinted Synthetic Antibodies: From Chemical Design to Biomedical Applications. *Small*, 2020, vol. 16, no. 26, art. e1906644. <https://doi.org/10.1002/sml.201906644>
 13. Presnyakov K. Yu., Ilicheva P. M., Tsyupka D. V., Khudina E., Pozharov M. A., Pidenko P. S., Burmistrova N. A. Dummy-template imprinted bovine serum albumin for extraction of zearalenone. *Microchim Acta*, 2024, vol. 191, art. 767. <https://doi.org/10.1007/s00604-024-06790-7>
 14. Liu J., Zhang K., Ren X., Luo G., Shen J. Bioimprinted protein exhibits glutathione peroxidase activity. *Anal. Chim. Acta*, 2004, vol. 504, iss. 1, art. 185–189. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00763-3](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00763-3)
 15. Berman H., Westbrook J., Feng Z., Gilliland G., Bhat T., Weissig H., Shindyalov I., Bourne P. The Protein Data Bank. *Nucleic Acids Res.*, 2000, vol. 28, iss. 1, pp. 235–242. <https://doi.org/10.1093/nar/28.1.235>
 16. Hess B., Kutzner C., van der Spoel D., Lindahl E. GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation. *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, vol. 4, iss. 3, pp. 435–447. <https://doi.org/10.1021/ct700301q>
 17. Jorgensen W., Maxwell D., Tirado-Rives J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, vol. 118, iss. 45, pp. 11225–11236. <https://doi.org/10.1021/ja9621760>
 18. Kumar Srivastav A., Gupta S., Kumar U. A molecular simulation approach towards the development of universal nanocarriers by studying the pH- and electrostatic-driven changes in the dynamic structure of albumin. *RSC Adv.*, 2020, vol. 10, iss. 13, pp. 13451–13459. <https://doi.org/10.1039/D0RA00803F>
 19. Scanavachi G., Espinosa Y., Yoneda J., Rial R., Ruso J., Itri R. Aggregation features of partially unfolded bovine serum albumin modulated by hydrogenated and fluorinated surfactants: Molecular dynamics insights and experimental approaches. *J. Colloid Interface Sci.*, 2020, vol. 572, no. 1, pp. 9–21. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.03.059>
 20. Baler K., Martin O., Carignano M., Ameer G., Vila J., Szleifer I. Electrostatic Unfolding and Interactions of Albumin Driven by pH Changes: A Molecular Dynamics Study. *J. Phys. Chem. B*, 2014, vol. 118, iss. 4, pp. 921–930. <https://doi.org/10.1021/jp409936v>
 21. Ilicheva P. M., Fedotova E. S., Presnyakov K. Yu., Grinev V. S., Pidenko P. S., Burmistrova N. A. Theoretical design of imprinted albumin against foodborne toxins. *Mol. Syst. Des. Eng.*, 2024, vol. 9, iss. 5, pp. 456–463. <https://doi.org/10.1039/D3ME00179B>
 22. Prakash M., Barducci A., Parrinello M. Probing the Mechanism of pH-Induced Large-Scale Conformational Changes in Dengue Virus Envelope Protein Using Atomistic Simulations. *Biophys. J.*, 2010, vol. 99, iss. 2, pp. 588–594. <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2010.04.024>
 23. Berteotti A., Cavalli A., Branduardi D., Gervasio F., Recanatini M., Parrinello M. Protein Conformational Transitions: The Closure Mechanism of a Kinase Explored by Atomistic Simulations. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, vol. 131, iss. 1, pp. 244–250. <https://doi.org/10.1021/ja806846q>
 24. Lakowicz J. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. New York, Springer, 2006. 954 p.
 25. Albani J. Origin of Tryptophan Fluorescence Lifetimes. Part 2: Fluorescence Lifetimes Origin of Tryptophan in Proteins. *J. Fluoresc.*, 2014, vol. 24, pp. 105–117. <https://doi.org/10.1007/s10895-013-1274-y>

Поступила в редакцию 27.11.2024; одобрена после рецензирования 24.12.2024;
принята к публикации 20.01.2025; опубликована 30.06.2025

The article was submitted 27.11.2024; approved after reviewing 24.12.2024;
accepted for publication 20.01.2025; published 30.06.2025



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 230–241

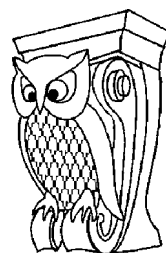
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 230–241

<https://fizika.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-230-241>, EDN: FYLSEA

Научная статья

УДК 621.365.5:620.172



Эффективность влияния СВЧ-излучения и конвекционного нагрева на релаксацию внутренних напряжений в отвержденных полимерных композиционных материалах

И. В. Злобина^{1,2}, Н. В. Бекренев^{1✉}, Д. О. Чуриков¹

¹Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А., Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77

²НИЦ «Курчатовский институт», Россия, 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

Злобина Ирина Владимировна, кандидат технических наук, доцент кафедры технической механики и мехатроники, ²научный сотрудник лаборатории специального органического синтеза отдела тонких органических технологий, zlobinaiv@sstu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2331-7444>, AuthorID: 686083

Бекренев Николай Валерьевич, доктор технических наук, ¹профессор кафедры технической механики и мехатроники, nikolaj.bekrenev@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7457-1020>, AuthorID: 271817

Чуриков Данила Олегович, аспирант кафедры технологии машиностроения, danilachurikov@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0002-7389-9419>, AuthorID: 1221702

Аннотация. Исследован процесс релаксации внутренних напряжений в прессованных угле- и стеклопластиках под действием изгибающих нагрузок после модификации путем конвекционного нагрева в термокамере и воздействия сверхвысокочастотного электромагнитного поля. Установлено, что нагрев полимерных композиционных материалов в термокамере и сверхвысокочастотном электромагнитном поле способствует повышению степени релаксации при одновременном уменьшении скорости процесса. При этом сверхвысокочастотное воздействие на угле- и стеклопластик способствует релаксации напряжений соответственно на (5.1–7.2)% и на (6.5–9.8)% в зависимости от величины внешней нагрузки. После нагрева в термокамере отмечена релаксация напряжений на (4.4–6.8)% и (5.2–9.0)%. Для контрольных образцов степень релаксации составляет (4.3–6.5)% и (4.9–8.55)%, процесс останавливается практически в 3 раза раньше, чем у опытных образцов. В среднем степень релаксации напряжений в образцах после воздействия на них сверхвысокочастотного электромагнитного поля выше на 18.5% и 12.8% для углепластика и стеклопластика, соответственно, по сравнению с нагревом в термокамере, что свидетельствует о большей эффективности данного метода термической обработки с целью стабилизации свойств полимерных композиционных материалов. При этом скорость релаксации напряжений в опытных образцах снижается относительно контрольных в 1.5–2 раза. В качестве основного механизма влияния сверхвысокочастотного воздействия на степень и скорость релаксации предложено уменьшение количества и размеров микротрещин в объеме матрицы и в области контакта «матрица-волокно», что определяется большей связанностью наполнителя и связующего за счет роста количества точек контакта во время его временного перехода в область размягчения.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, внешняя нагрузка, внутренние напряжения, релаксация, сверхвысокочастотное электромагнитное поле, нагрев в термокамере

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-79-00039 «Обоснование методологии комплексного модифицирования композиционных материалов для экстремальных условий эксплуатации на основе изучения фазово-структурных превращений под влиянием электрофизических воздействий различного частотного диапазона», <https://rscf.ru/project/23-79-00039/>).

Для цитирования: Злобина И. В., Бекренев Н. В., Чуриков Д. О. Эффективность влияния СВЧ-излучения и конвекционного нагрева на релаксацию внутренних напряжений в отвержденных полимерных композиционных материалах // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 230–241. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-230-241>, EDN: FYLSEA

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

Article

The effectiveness of the effect of microwave radiation and convection heating on the relaxation of internal stresses in cured polymer composite materials

I. V. Zlobina^{1,2}, N. V. Bekrenev^{1✉}, D. O. Churikov¹

¹Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, 77 Polytekhnicheskaya St., Saratov 410054, Russia

²National Research Centre "Kurchatov Institute", 1 Academician Kurchatov Square, Moscow 123182, Russia

© Злобина И. В., Бекренев Н. В., Чуриков Д. О., 2025



Irina V. Zlobina, irinka_7_@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2331-7444>, AuthorID: 686083

Nikolaj V. Bekrenev, nikolaj.bekrenev@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7457-1020>, AuthorID: 271817

Danila O. Churikov, danilachurikov@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0002-7389-9419>, AuthorID: 1221702

Abstract. Background and Objectives: The relaxation of internal stresses in pressed carbon and fiberglass plastics under the action of bending loads after modification by heating in a thermal chamber and exposure to a microwave electromagnetic field has been studied. It is shown that for pressed carbon and fiberglass plastics under the influence of bending loads, relaxation processes of internal stresses are characteristic, the intensity of which is determined by the initial state of the material. **Materials and Methods:** In the experiment, three groups of carbon and fiberglass samples produced by Eurocomplant LLC in Kaluga were used in the form of plane-parallel plates with dimensions of 75x10x5 mm, cut from a panel with dimensions of 500x500x5 mm in the state of delivery. Experiments with the first group of samples were carried out using a special microwave technological installation assembled on the basis of the Zhuk-2-02 radiator (NPP Agroecotech LLC, Obninsk, Kaluga region, Russia) with a horn-type radiator. The time of microwave exposure was recorded upon reaching the set surface temperature determined by the Flir E-40 thermal imager (FLIR, USA). The second group of samples was heated in an artificial light-weather chamber Solarbox 522 model 1500e RH (COFOMEGRA SRL, Italy). The study of internal stress relaxation was carried out according to the three-point bending scheme on a laboratory computer installation with LabVIEW software (IP Mayorov, Orel, Russia). **Results:** Microwave exposure to carbon and fiberglass contributes to stress relaxation by (5.1–7.2)% and (6.5–9.8)%, respectively, depending on the magnitude of the external load. After heating in the thermal chamber, stress relaxation was noted by (4.4–6.8)% and (5.2–9.0)%. For control samples, the degree of relaxation is (4.3–6.5)% and (4.9–8.55)%, the process stops almost 3 times earlier than for experimental samples. On average, the degree of stress relaxation in samples after exposure to a microwave electromagnetic field is 18.5% and 12.8% higher for carbon fiber and fiberglass, respectively, compared with heating in a thermal chamber. **Conclusion:** This indicates a greater effectiveness of the microwave method of heat treatment in order to stabilize the properties of PCM. **Keywords:** polymer composite materials, external load, internal stresses, relaxation, microwave electromagnetic field, heating in a thermal chamber

Acknowledgments: The work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 23-79-00039 “Substantiation of the methodology of complex modification of composite materials for extreme operating conditions based on the study of phase-structural transformations under the influence of electrophysical influences of various frequency ranges”).

For citation: Zlobina I. V., Bekrenev N. V., Churikov D. O. The effectiveness of the effect of microwave radiation and convection heating on the relaxation of internal stresses in cured polymer composite materials. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 230–241 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-230-241>, EDN: FYLSEA

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

Введение

В настоящее время расширяются как области применения, так и объемы производства полимерных композиционных материалов (ПКМ) в различных отраслях промышленности. Это определяется прежде всего высокой удельной прочностью ПКМ по сравнению с металлами и сплавами, а также возможностью формировать заданные (с учетом условий эксплуатации) свойства одновременно с получением формы изделия [1–2]. При этом преимущественное применение сохраняется за термореактивными полимерами, в частности – эпоксидными связующими. Это связано с тем, что они по отношению к большинству наполнителей характеризуются небольшой усадкой и достаточной термической стабильностью, а также обеспечивают высокое качество их пропитки [3]. Все перечисленное обуславливает использование таких материалов в объектах с повышенными требованиями к прочности и устойчивости их конструктивных элементов к деструктивным внешним факторам.

В тоже время ПКМ (в том числе на эпоксидном связующем) имеют существенные недостатки. В частности, усадка, сопровождающая процесс отверждения, приводит к образованию мик-

родефектов в объеме материала и формированию остаточных напряжений вследствие значительно отличающихся теплофизических характеристик компонентов, что приводит к снижению физико-механических свойств [4–6]. По некоторым данным [7] на компенсацию негативного влияния остаточных внутренних напряжений в ПКМ приходится до (45–60)% запаса прочности. Соответственно, разработки в направлении создания методов, снижающих их уровень, являются актуальным для науки и практики.

Постановка задачи

В работах [8–17] отмечается, что при нагреве полимерных композиционных материалов, в том числе на эпоксидных связующих, наблюдаются эффекты релаксации внутренних напряжений, что способствует значительному нивелированию «старения» композитов и даже к определенному возврату в исходное состояние – «омоложению» [13–15]. Повышение качества ПКМ достигается также различными методами химической и физической модификации. Одним из перспективных направлений физической модификации изделий из ПКМ в России и за рубежом является обработка в сверхвысокочастотном



(СВЧ) электромагнитном поле [18–20]. Большая часть исследований касалась воздействия СВЧ на компоненты ПКМ и процессы их смешивания, в том числе на стадии отверждения. Воздействие на отвержденные системы проводилось в основном в контексте изучения кинетики нагрева материалов, состоящих из разнородных по электрофизическим свойствам компонентов [21–23]. Работ по изучению влияния СВЧ воздействия на отвержденные композиционные структуры с целью повышения их физико-механических свойств относительно немного. В СГТУ имени Гагарина Ю. А. в 2015–2024 гг. выполнены экспериментальные исследования по определению влияния СВЧ обработки при частоте излучения 2450 МГц на прочностные характеристики отвержденных угле-, стекло- и органопластиков при статическом и динамическом нагружении, а также на изменение их микроструктуры [24, 25]. Возможность получения определенных эффектов при СВЧ воздействии на отвержденные ПКМ отмечается в исследованиях зарубежных ученых [26, 27].

Авторами ранее было установлено [28], что механизм упрочняющего воздействия СВЧ электромагнитного поля на отвержденные ПКМ заключается во временном размягчении связующего, что способствует образованию большего числа областей контакта «матрица – волокно», увеличению площади межслоевого взаимодействия, некоторому снижению пористости. Зафиксированные интегральные по поверхности образцов температуры, при которых наблюдается наибольший упрочняющий эффект, удовлетворительно соответствуют установленным температурным диапазонам α -перехода (70...170°C), сопровождающегося уменьшением динамического модуля сдвига [10, 13, 15] и переходом эпоксидного связующего из стеклообразного в пластичное состояние (40...80°C) [3]. Указанные эффекты, как отмечено выше, способствуют частичной релаксации внутренних напряжений и «омоложению» ПКМ. В свете изложенного представляет интерес сравнение эффектов релаксации напряжений

в ПКМ, вызванных конвекционным нагревом и нагревом в СВЧ электромагнитном поле.

Целью исследований явилось изучение особенностей релаксации образцов из угле- и стеклопластиков под нагрузкой после воздействия СВЧ электромагнитного поля и нагрева в термокамере.

Методика исследований

В эксперименте было использовано по три группы образцов из угле- и стеклопластика производства ООО «Еврокомплект» (г. Калуга, Россия) в виде плоскопараллельных пластин размерами 75×10×5 мм, вырезанных из панели размерами 500×500×5 мм в состоянии поставки. В качестве наполнителя использованы ткани плотняного плетения, в качестве связующего – эпоксидная смола марки ЭД-20 с отвердителем полиэтиленполиамин (ПЭПА), введенным в количестве 10% по объему. Соотношение наполнителя и связующего составляло 60/40%. Метод изготовления панелей – прессование из препрегов тканей. Образцы нагревались до относительно одинакового значения интегральной по поверхности температуры (табл. 1) и далее выдерживались до повторного отверждения.

Эксперименты с первой группой образцов проводили с использованием специальной СВЧ технологической установки, собранной на основе излучателя «Жук-2-02» (ООО НПП «АгроЭкоТех», г. Обнинск Калужской обл.) с излучателем рупорного типа.

Частота электромагнитного поля составляла 2450 МГц, потребляемая мощность магнетрона – 1200 Вт. СВЧ обработка проводилась при следующих значениях плотности потока энергии (ППЭ): (17–18)×10⁴ мкВт/см² (углепластик) и (40–50)×10⁴ мкВт/см² (стеклопластик). Режимы и температура нагрева выбраны в соответствии с [28], поскольку, как установлено авторами, при указанных условиях обеспечивается максимальное повышение физико-механических свойств ПКМ. Время СВЧ воздействия фиксировалось

Таблица 1 / Table 1

Интегральная температура поверхности образцов, °C
Integral surface temperature of samples, °C

Материал / Material	Углепластик / Carbon plastic	Стеклопластик / Fiberglass
Нагрев в камере / Heating in camera	60–65	42–43
Нагрев в СВЧ электромагнитном поле / Heating in microwave electromagnetic field	60–72	36–40



по достижении заданной температуры поверхности, определяемой тепловизором Flir E-40 (FLIR, США).

Вторая группа образцов нагревалась в камере искусственной светопогоды Solarbox 522 модель 1500e RH (COFOMEGRA SRL, Италия) в Центре коллективного пользования научным оборудованием НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва. Температура образцов, нагреваемых в камере, обеспечивалась встроенной системой управления и контроля.

Третью группу составляли контрольные образцы, не подвергавшиеся воздействиям названных выше факторов. При одинаковых условиях обрабатывали и испытывали по 3 образца.

Исследование релаксации внутренних напряжений проводили по схеме трехточечного изгиба (ГОСТ Р 56805-2015, ГОСТ Р 57866-2017) на лабораторной компьютеризированной установке с программным обеспечением LabView (ИП «Майоров», г. Орел) по методике, аналогичной изложенной в [16]. Образцы нагружали до трех уровней деформации, при которых фиксируются максимальные, средние и минимальные напряжения. После завершения нагружения механизм стопорился, что стабилизировало деформацию. Особенности механизма установки позволяют устанавливать и фиксировать нагрузку на образцах в единицах момента силы (Нм), значения которого отображаются на экране монитора по вертикальной оси. Время испытаний – 30 минут, что с учетом цены деления горизонтальной оси установки 0.1 с соответствует значению 18000. Определяли скорость и степень релаксации напряжений в контрольных и опытных образцах. При этом графики (рис. 1) разбивали на участки с шагом 200 с в интервале значений по горизонтальной оси 200–1800 с и с шагом 40 с в интервале 0–200 с. Каждый из участков графика для упрощения расчетов заменяли прямой линией. Скорость релаксации вычислялась по выражению:

$$V_{\sigma} = (\sigma_i - \sigma_{i+1}) / (\tau_{i+1} - \tau_i), \quad (1)$$

где σ_i – значение напряжения в момент времени τ_i ; σ_{i+1} – значение напряжения в последующий момент времени τ_{i+1} .

Значения напряжений вычисляли по известной из сопротивления материалов зависимости для случая изгибных деформаций:

$$\sigma = T / W, \quad (2)$$

где T – изгибающий момент, Нм; W – момент сопротивления поперечного сечения испытываемого образца, м³.

Степень релаксации вычислялась по выражению:

$$\Delta\sigma = [(\sigma_{\text{нач}} - \sigma_{\text{кон}}) / \sigma_{\text{нач}}] \cdot 100\%, \quad (3)$$

где $\sigma_{\text{нач}}$ – начальное (максимальное) напряжение, $\sigma_{\text{кон}}$ – напряжение в момент окончания испытаний (через 30 минут после нагружения).

Результаты и их обсуждение

Результаты испытаний представлены на рис. 1, 2 и в табл. 2 и 3. Отмечается, что наклон графиков, показывающих снижение силового воздействия на измерительную систему установки со стороны опытных образцов, оказывается более значительным, чем со стороны контрольных.

При этом примерно с 10-й мин испытаний вид графика для контрольных образцов (рис. 1, а) стабилизируется и становится практически параллельным горизонтальной оси, что свидетельствует о прекращении процесса релаксации. В тоже время в начальный момент после нагружения спад значения силы происходит весьма интенсивно. Для образцов, прошедших нагрев в термокамере, как и для образцов после СВЧ обработки, характерен непрерывный спад значения силы вплоть до завершения испытаний, однако интенсивность спада значительно менее выражена. После определения значений внутренних напряжений с учетом фактических размеров поперечного сечения образцов полученные экспериментальные зависимости с точностью 0.95–0.97, аппроксимированы логарифмическими функциями (табл. 2). Использование степенных и экспоненциальных функций оказалось при этом нецелесообразным вследствие меньшей точности аппроксимации: 0.7–0.75 и 0.85–0.9 соответственно.

Отмечается, что на всех уровнях начальных напряжений коэффициент при $\ln(x)$, имеющий знак «–», в аппроксимирующей функции (табл. 2) для образцов, нагреваемых в термокамере, оказывается на (13–15)% для углепластика и на (9–11)% для стеклопластика меньше, чем для аналогичных образцов, подвергнутых воздействию СВЧ электромагнитного поля. Это является отражением экспериментального результата о более интенсивном снижении значений напряжений в образцах после СВЧ воздействия.

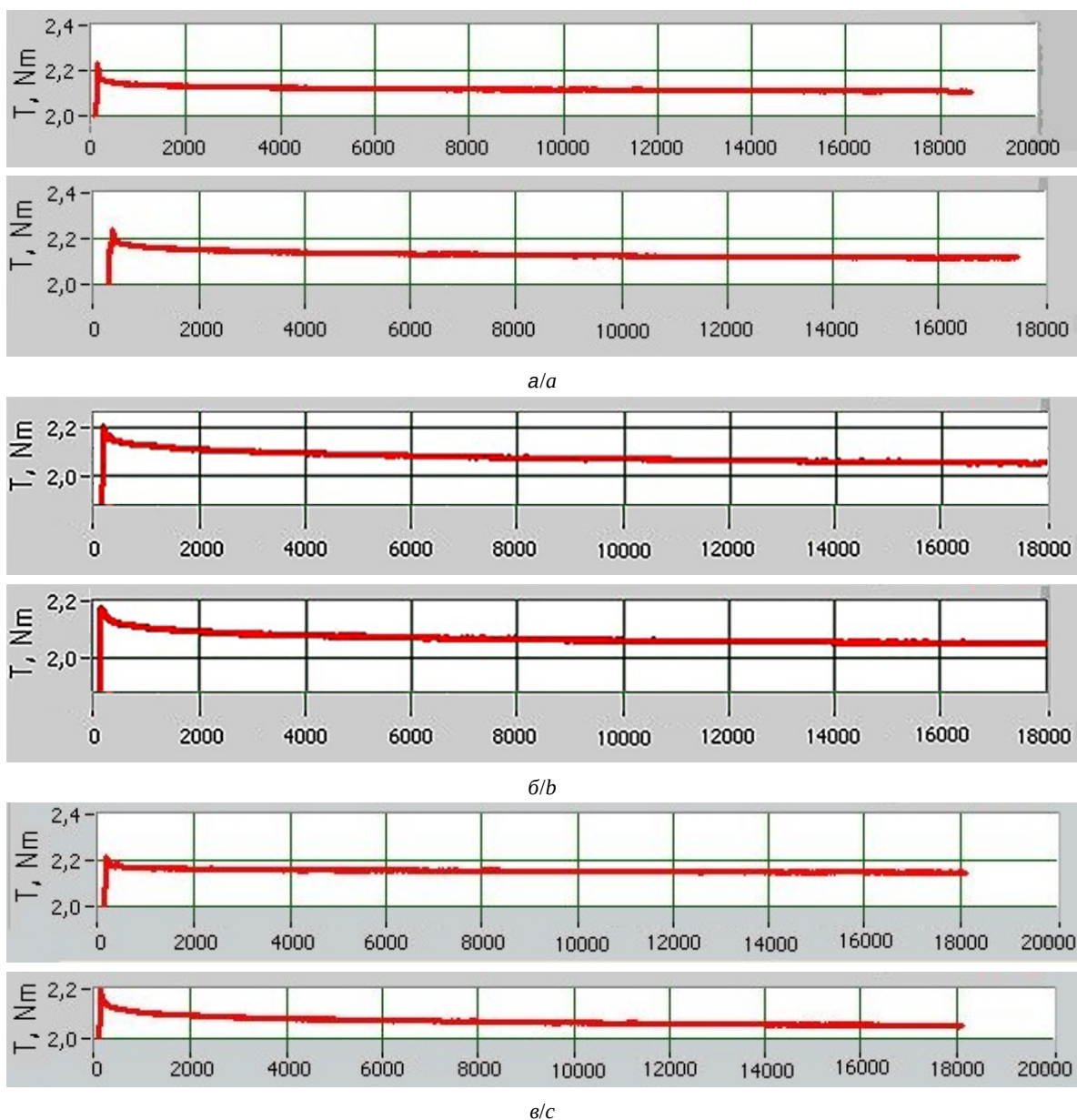


Рис. 1. Скрин-шоты экрана лабораторной установки на завершающем этапе испытаний углепластика (верхний ряд) и стеклопластика (нижний ряд) при средней величине нагрузки (по вертикальной оси – изгибающий момент T , Нм; по горизонтальной оси – время в миллисекундах): a – контрольные образцы, b – образцы после СВЧ обработки, $в$ – образцы после нагрева в термокамере

Fig. 1. Screen shots of the laboratory installation screen at the final stage of testing carbon fiber (upper row) and fiberglass (lower row) at an average load value (vertical axis – bending moment T , Nm; horizontal axis – time in milliseconds): a – control samples; b – samples after microwave treatment, c – samples after heating in a thermal chamber

Меньшие различия, отмеченные для стеклопластика, очевидно, связаны с меньшими температурами его нагрева в СВЧ электромагнитном поле, что объясняется меньшим значением тангенса угла диэлектрических потерь для данного материала по сравнению с углепластиком и отсутствием скин-эффекта, характерного для последнего и вызывающего дополнительный

нагрев в области межфазного слоя «матрица-волокно».

Из анализа зависимостей (табл. 2), графиков изменения скорости релаксации (рис. 2) и данных обобщающей табл. 3 следует, что для контрольных образцов угле- и стеклопластика наряду с большими значениями начальных внутренних напряжений характерен быстрый их спад

Зависимости кинетики релаксации напряжений в контрольных и опытных образцах ПКМ

Dependences of stress relaxation kinetics in control and experimental samples of PCM

Материал / Material	Начальный уровень напряжений / Initial stress level	Вид образца / Type of sample		
		Контрольный / Control	Опытный, СВЧ обработка / Experimental, microwave processing	Опытный, нагрев в термокамере / Experimental, heating in a thermal chamber
Углепластик / Carbon plastic	Максимальный / Maximum	$y = -0.265 \ln(x) + 31.75$	$y = -0.341 \ln(x) + 32.18$	$y = -0.292 \ln(x) + 25.25$
	Средний / Average	$y = -0.184 \ln(x) + 17.45$	$y = -0.221 \ln(x) + 17.57$	$y = -0.192 \ln(x) + 14.27$
	Минимальный / Minimum	$y = -0.057 \ln(x) + 8.014$	$y = -0.073 \ln(x) + 7.96$	$y = -0.062 \ln(x) + 6.7$
Стеклопластик / Fiberglass	Максимальный / Maximum	$y = -0.301 \ln(x) + 21.43$	$y = -0.364 \ln(x) + 24.12$	$y = -0.33 \ln(x) + 21.54$
	Средний / Average	$y = -0.143 \ln(x) + 13.63$	$y = -0.161 \ln(x) + 13.24$	$y = -0.146 \ln(x) + 12.08$
	Минимальный / Minimum	$y = -0.048 \ln(x) + 6.49$	$y = -0.062 \ln(x) + 6.38$	$y = -0.055 \ln(x) + 6.52$

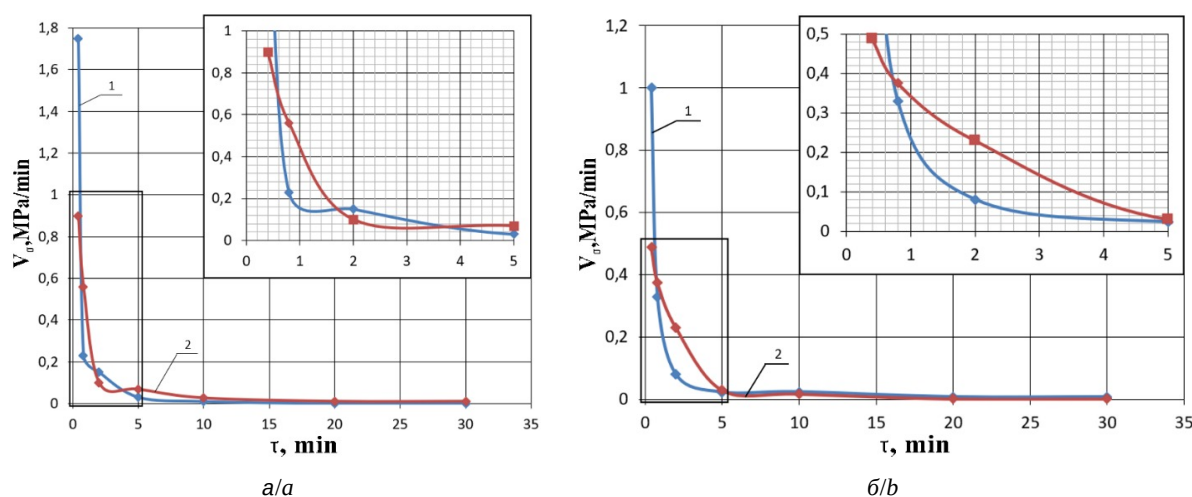


Рис. 2. Изменение скорости релаксации напряжений в контрольных (1) и после СВЧ модификации (2) образцах угле- (а) и стеклопластика (б) в процессе выдержки под средней нагрузкой по схеме трехточечного изгиба (цвет онлайн)

Fig. 2. Changes in the stress relaxation rate in the control (1) and after microwave modification (2) samples of carbon (a) and glassplasty (b) during exposure under medium load according to the three-point bending scheme (color online)

с высокой скоростью – от 1.5 до 2 раз большей, чем отмечен для образцов после СВЧ обработки. Однако угле- и стеклопластик после СВЧ воздействия продолжают релаксировать в течение всех 30 мин испытаний, что определяет большую конечную степень релаксации, поскольку в контрольных образцах этот процесс останавливается в первые 5–10 мин. По степени и скорости релаксации опытные образцы, нагреваемые в термокамере, оказываются ближе по данным параметрам к контрольным образцам, чем к обработанным в СВЧ электромагнитном

поле. Изменения параметров процесса релаксации при этом значительно менее выражены при всех принятых значениях внешних нагрузок. В среднем изменение степени релаксации в образцах, нагретых в термокамере и подвергнутых СВЧ воздействию, в сравнении с контрольными составляют, соответственно, 6% и 25.6% для углепластика и 9% и 23% для стеклопластика, то есть после воздействия СВЧ излучения наблюдается увеличение степени релаксации по сравнению с нагревом в термокамере: на 18.5% для углепластика и на 12.8% для стеклопластика.



Таблица 3 / Table 3

Скорость (МПа/мин) и степень (%) релаксации напряжений в контрольных и опытных образцах ПКМ (после СВЧ модификации и нагрева в термокамере) при нагружении по схеме трехточечного изгиба

The rate (MPa/min) and degree (%) of stress relaxation in control and experimental samples of PCM (after microwave modification and heating in a thermal chamber) under loading according to the three-point bending scheme

Материал / Material	Начальный уровень напряжений / Initial stress level	Параметр / Parameter	Вид образца / Type of sample		
			Контрольный / Control	Опытный, СВЧ обработка / Experimental, microwave processing	Опытный, нагрев в термокамере / Experimental, heating in a thermal chamber
Углепластик / Carbon plastic	Максимальный / Maximum	Скорость / Speed	1.88...0	1.15...0.02	1.65...0
		Степень / Degree	4.4	6.8	4.9
	Средний / Average	Скорость / Speed	1.75...0	0.9...0.007	1.5...0
		Степень / Degree	6.5	7.2	6.8
	Минимальный / Minimum	Скорость / Speed	0.4...0	0.28...0.002	0.47...0
		Степень / Degree	4.3	5.1	4.4
Стеклопластик / Fiberglass	Максимальный / Maximum	Скорость / Speed	2.95...0.017	1.8...0.013	2.3...0.017
		Степень / Degree	8.55	9.8	9.0
	Средний / Average	Скорость / Speed	1.0...0.008	0.375...0.002	1.2...0.006
		Степень / Degree	6.4	8.13	7.47
	Минимальный / Minimum	Скорость / Speed	0.5...0.001	0.45...0.001	0.5...0.001
		Степень / Degree	4.9	6.53	5.2

Следует отметить, что характер зависимостей и установленные значения скоростей релаксации в целом соответствуют полученным другими авторами [16] и не противоречат современным положениям теории релаксационных процессов в полимерных композитах под внешней нагрузкой.

Полученные результаты могут быть объяснены на основе изучения РЭМ микрофотографий матрицы и области ее контактного взаимодействия с армирующим наполнителем (рис. 3, 4). Поле зрения на всех микрофотографиях составляет 1.653 мкм. Наиболее характерные фрагменты дополнительно увеличены программным способом.

Считается [16, 17], что процессы релаксации в структуре полимерных материалов происходят за счет взаимодействия и диффузии своеобраз-

ных структурных единиц – релаксаторов. При этом релаксаторы рассматриваются на двух уровнях – микроуровне (атомные группы, повторяющиеся звенья молекул, сегменты макромолекул) и мезоуровне (трещины, микрорасслоения, микрополости).

Если рассматривать процесс релаксации на мезоуровне, то, очевидно, ключевым его проявлением будет процесс образования микротрещин в матрице; в них будет происходить сброс энергии внутренних напряжений. Соответственно, чем больше микротрещин будет образовываться в матрице в единицу времени, чем интенсивнее они будут сливаться или, чем больше будут их начальные размеры, тем быстрее будет протекать релаксационный процесс.

В тоже время единовременное образование больших по размерам релаксаторов будет ослаб-

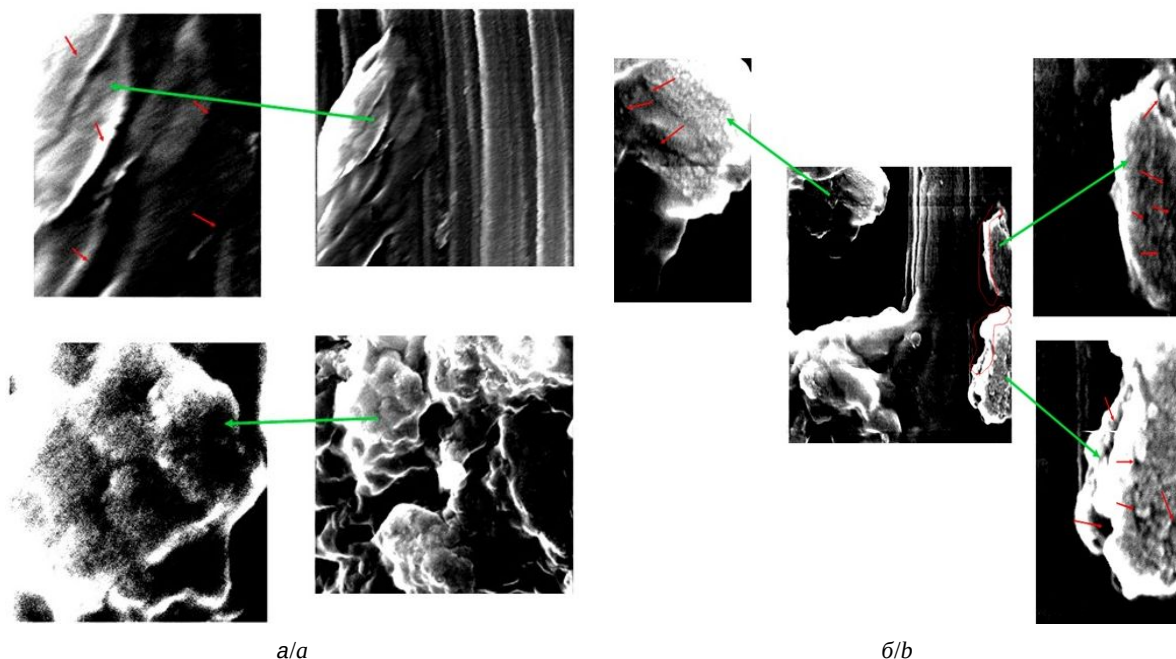


Рис. 3. Типичные элементы матрицы контрольного (а) и опытного (б) образцов углепластика в области контакта.
ППЭ = $(17-18) \times 10^4$ мкВт/см², время – 2 мин

Fig. 3. Typical matrix elements of the control (a) and experimental (b) carbon fiber samples in the contact area.
PPE = $(17-18) \times 10^4$ MW/cm², time is 2 minutes

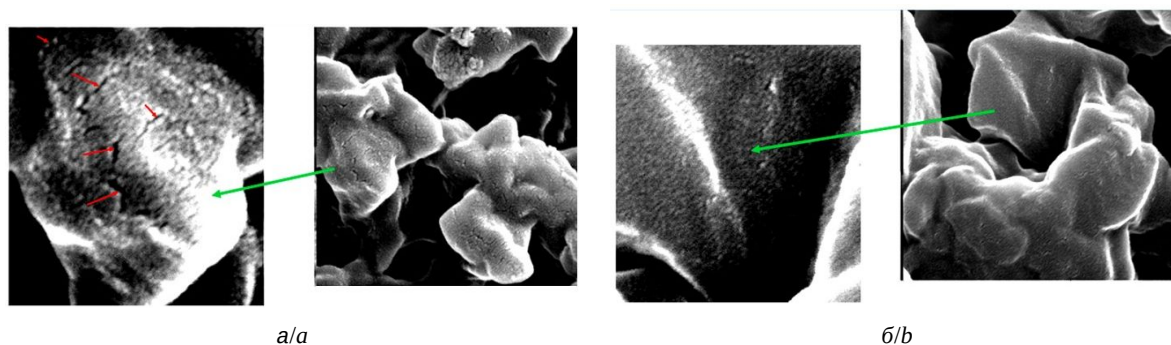


Рис. 4. Типичные элементы матрицы контрольного (а) и опытного (б) образцов стеклопластика в области контакта.
ППЭ = $(45-50) \times 10^4$ мкВт/см², время 5 мин

Fig. 4. Typical matrix elements of the control (a) and experimental (b) fiberglass samples in the contact area. PPE = $(45-50) \times 10^4$ mW/cm², time is 5 minutes

лять структуру ПКМ, уменьшать связанность армирующего компонента в единое целое. Поэтому для образцов материала, в котором будут постепенно (не скачкообразно) возникать более мелкие трещины, но в большем количестве, и постоянно двигаться по структуре, следует ожидать как меньшего уровня начальных внутренних напряжений, так и большей степени релаксации. С этих позиций рассмотрим фрагменты матрицы в области контакта с углеродным (см. рис. 3) и стеклянным (см. рис. 4) волокном. Характерные особенности проявляются при увеличении $\times 100000$. Отмечаются сохранившиеся

на поверхности волокон после расслоения образцов фрагменты матрицы. Можно выделить следующие особенности структуры сохранившихся элементов связующего в области контакта с волокном контрольных и опытных образцов исследованных ПКМ. В контрольных образцах углепластика фрагменты матрицы представлены округлыми хаотично расположенными образованиями с зернистой структурой (размеры 10–20 нм) или образованиями с относительно ровной поверхностью, имеющей характер сколов с отслоениями от поверхности волокна. Выявлены широкие и протяженные трещины размерами



около 100 нм и полости 20×200 и 100×100 нм (см. рис. 3, а). В опытных образцах отмечаются короткие и узкие трещины (ширина в 2–4 раза меньше, чем в контрольных образцах). Часть фрагментов матрицы представлена ориентированными под углом к волокну вытянутыми образованиями с мелкозернистой поверхностью (см. рис. 3, б верхнее фото). Также встречаются округлые хаотично расположенные образования (см. рис. 3, б нижнее фото).

Фрагменты связующего контрольных образцов стеклопластика отличаются существенно большей дефектностью. Поверхность образований также зернистая, но более рельефная. На фрагментах матрицы отмечаются трещины размерами 200–300 нм, встречаются трещины протяженностью свыше 500 нм, а также широкие зигзагообразные трещины размерами около 200 нм (см. рис. 4, а). На указанных фрагментах выявлены множественные трещины размерами 50–100 нм и отслоение от поверхности волокна. В целом отмеченные особенности области контакта могут характеризовать его невысокую прочность и подтверждают факт быстрой релаксации напряжений за счет образования большого количества крупноразмерных релаксаторов. Для опытных образцов стеклопластика характерно наличие узких зигзагообразных трещин протяженностью не более 200 нм. Примерно в 50% случаев на поверхности фрагментов матрицы зафиксированы волнообразные образования с шагом около 150–200 нм (см. рис. 4, б).

Изучение структуры матрицы и области ее контакта с волокном показывает, что отмеченное снижение скорости релаксации в опытных образцах после СВЧ воздействия определяется уменьшением количества в единицу времени появляющихся релаксаторов в виде микротрещин, а также уменьшением их размеров, что может быть вызвано повышением прочности контакта «волокно-матрица» и увеличением точек контакта жесткой и более хрупкой матрицы с упругими волокнами, что предотвращает появление повреждений в материале. Повышение степени релаксации определяется ускоренной миграцией мелких релаксаторов в объеме матрицы при сохранении большого количества точек ее контакта с волокном, которое можно считать направляющим элементом для данной миграции, в процессе которой происходит сброс избыточной энергии внутренних напряжений.

Сравнение релаксационных процессов после СВЧ воздействия и нагрева в термокамере

показало значительно большее влияние на них СВЧ электромагнитного поля. Как уже отмечалось выше, при СВЧ нагреве ПКМ до значений температур, начала α -перехода, при которых начинается размягчение связующего, повышается вероятность конформационных вращений крайних звеньев макромолекул и происходит релаксация остаточных напряжений (О. В. Старцев, Е. Н. Каблов, А. Ю. Махоньков, Н. С. Канаева, Д. Ф. Низин, Т. А. Низина, G. M. Odegard, A. Bandyopadhyay) [10–17]. Это обеспечивает относительную подвижность надмолекулярных образований, что способствует формированию новых областей контактного взаимодействия «матрица-волокно» при повторном отверждении связующего. Описанные выше процессы в структуре ПКМ, вызванные воздействием СВЧ электромагнитного поля, можно считать основным механизмом структурных изменений в отвержденных ПКМ, приводящих к их упрочнению.

В тоже время следует отметить, что степень релаксации напряжений в опытных образцах углепластика находится в диапазоне (5–7)%, в то время как уменьшение значений разрушающих напряжений при трехточечном изгибе образцов после СВЧ воздействия достигает [28] (14–18)%. Сходная, но менее выраженная картина наблюдается и для стеклопластика. Следовательно, эффект СВЧ воздействия, приводящий к релаксации внутренних напряжений в ПКМ, можно считать только одним из факторов, но не основным механизмом повышения физико-механических свойств отвержденных ПКМ. Эффективность СВЧ модификации ПКМ определяется в первую очередь усилением физико-механического взаимодействия в межфазном слое (МФС) и увеличением количества областей контакта «матрица-волокно», что способствует росту адгезионной прочности и связанности структуры композита.

Заключение

Установлено, что нагрев ПКМ в термокамере и СВЧ электромагнитном поле способствует повышению степени релаксации внутренних напряжений под внешней нагрузкой при одновременном уменьшении скорости процесса. При этом СВЧ воздействие на угле- и стеклопластик способствует релаксации напряжений соответственно на (5.1–7.2)% и на (6.5–9.8)%. Для контрольных образцов степень релаксации составляет (4.3–6.5)% и (4.9–8.55)%, процесс останавливается практически в 3 раза быстрее, чем



у опытных образцов. При этом скорость релаксации напряжений в опытных образцах снижается относительно контрольных в 1.5–2 раза. Степень релаксации в образцах, подвергнутых СВЧ воздействию выше на 18.5% и 12.8% для углепластика и стеклопластика, соответственно, по сравнению с нагревом в термокамере.

Основным механизмом влияния СВЧ воздействия на степень и скорость релаксации является уменьшение количества и размеров микротрещин в объеме матрицы и в области контакта «матрица-волокно», что определяется большей связанностью наполнителя и связующего за счет роста количества точек контакта во время его временного перехода в размягченное состояние.

Показано путем сравнения релаксационных процессов в образцах, нагретых в термокамере и подвергнутых СВЧ воздействию, что воздействие СВЧ излучения является более эффективным методом для термообработки ПКМ с целью повышения их физико-механических свойств.

Список литературы

1. Колобков А. С. Полимерные композиционные материалы для различных конструкций авиационной техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 6–7. С. 38–44. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44>
2. Клименко О. Н., Валуева М. И., Рыбникова А. Н. Полимерные и полимерно-композиционные материалы в спорте (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 10. С. 81–89. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-10-81-89>
3. Razali N., Sultan M. T. H., Mustapha F., Yidris N., Ishak M. R. Impact damage on composite structures – A review // The International Journal of Engineering and Science (IJES). 2014. Vol. 3, iss. 7. P. 8–20.
4. Мошинский Л. Я. Эпоксидные смолы и отвердители. Структура, свойства, химия и топология отверждения. Тель-Авив : Аркадия пресс Лтд, 1995. 371 с.
5. Корольков В. И., Некравцев Е. Н., Сафонов К. С., Огурцов П. С., Оганесов В. А., Попов И. С., Самохвалов В. В. Исследование процессов устранения коробления авиационных изделий из полимерных композиционных материалов, полученных методом высокотемпературного формования // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. 2021. № 10. С. 84–94. <https://doi.org/10.18698/0536-1044-2021-10-84-94>
6. Карташова Е. Д., Музейменек А. Ю. Технологические дефекты слоистых полимерных композиционных материалов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. 2017. № 2 (42), С. 79–89
7. Дементьев И. И., Устинов А. Н. Метод снижения остаточных напряжений в композитных элементах конструкций космических аппаратов // Альманах современной науки и образования. Технические науки. 2017. № 6 (119). С. 27–31.
8. Перминов А. А., Сарварова Т. М., Шестакова Н. К., Ажеганов А. С. Исследование процесса релаксации напряжений в деформированном композите с эпоксидной матрицей // Вестник Пермского университета. Физика. 2019. № 2. С. 55–62. <https://doi.org/10.17072/1994-3598-2019-2-55-62>
9. Батрак В.Е., Бобряшов В. В. Влияние длительных процессов на ползучесть и релаксацию конструкционного стеклопластика // Вестник НИЦ «Строительство». 2018. № 3 (18). С. 5–11.
10. Старцев О. В., Каблов Е. Н., Махоньков А. Ю. Закономерности α -перехода эпоксидных связующих композиционных материалов по данным динамического механического анализа // Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. № S2. С. 104–113.
11. Ажеганов А. С., Бегиев В. П., Горинов Д. А., Лысенко С. Н., Шардаков И. Н. Развитие и релаксация внутренних напряжений в зернистых композитах с эпоксидной матрицей // Прикладная механика и техническая физика. 2006. Т. 47, № 4. С. 104–114.
12. Каблов Е. Н., Лаптев А. Б., Прокопенко А. Н., Гуляев А. И. Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным действием статической нагрузки и климата (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 4 (65). С. 70–80. <https://doi.org/10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80>
13. Жаворонок Е. С., Сенчихин И. Н., Ролдугин В. И. Физическое старение и релаксационные процессы в эпоксидных системах // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2017. Т. 59, № 2. С. 113–149. <https://doi.org/10.7868/S2308112017020110>
14. Dao B., Hodgkin J., Krstina J., Mardel J., Tian W. Accelerated ageing versus realistic ageing in aerospace composite materials. I. The chemistry of thermal ageing in a low-temperature-cure epoxy composite // Journal of Applied Polymer Science. 2006. Vol. 102, iss. 5. P. 4291–4303. <https://doi.org/10.1002/app.27104>
15. Odegard G. M., Bandyopadhyay A. Physical Aging of Epoxy Polymers and Their Composites // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2011. Vol. 49, № 24. P. 1695–1716. <https://doi.org/10.1002/polb.22384>
16. Канаева Н. С., Низин Д. Ф., Низина Т. А. Релаксационные свойства полимерных материалов на основе эпоксидных связующих // Эксперт: теория и практика. 2022. № 3 (18). С. 42–46. https://doi.org/10.51608/26867818_2022_3_42
17. Железняков А. С., Шеронова И. А., Старкова Г. П. Моделирование релаксации напряжения композиционных материалов при постоянной деформации // Фундаментальные исследования. 2014. № 11. С. 2360–2364.
18. Brovko A. V., Murphy E. K., Rother M. Waveguide microwave imaging: Spherical inclusion in a dielectric sample // IEEE Microwave and Wireless Comp. Lett. 2008. Vol. 18, № 9. P. 647–649.



19. Еренков О. Ю., Исаев С. П., Шевчук К. А. Электрофизическое модифицирование связующих в технологии композитов. Хабаровск : Издательство Тихоокеанского государственного университета, 2020. 229 с.
20. Архангельский Ю. С. Справочная книга по СВЧ-электротермии. Саратов : Научная книга, 2011. 560 с.
21. Абуталипова Е. М., Александров А. А., Лусин Ю. В., Павлова И. В., Шулаев Н. С. Математическое моделирование кинетики нагрева системы полимерный материал-металл трубопровода при СВЧ-обработке // Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2017. № 2 (71). С. 118–128. <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2017-2-118-128>
22. Жерносек С. В., Ольшанский В. И. Модификация структуры композиционных текстильных материалов в условиях воздействия СВЧ-излучения // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2020. № 6 (390). С. 41–43.
23. Мамонтов А. В., Нефедов В. Н., Хриткин С. А. Исследование распределения температуры стержней из полимерных композитных материалов при их термообработке с использованием микроволнового излучения // Измерительная техника. 2019. № 4. С. 57–61. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2019-4-57-61>
24. Злобина И. В., Бекренев Н. В., Егоров А. С., Кузнецов Д. И. Влияние сверхвысокочастотного электромагнитного поля на межслоевую прочность в отвержденных полимерных композиционных материалах // Журнал технической физики. 2023. Т. 93, вып. 2. С. 237–340. <https://doi.org/10.21883/JTF.2023.02.54498.201-22>
25. Злобина И. В., Бекренев Н. В., Игнатьев М. А. Анализ особенностей микроструктуры полимерной матрицы в составе ПКМ, сформированных под влиянием электрофизических воздействий // Пластические массы. 2024. № 2. С. 12–16. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2024-02-12-16>
26. Kim T., Lee J., Lee K.-H. Microwave heating of carbon-based solid materials // Carbon Letters. 2014. Vol. 15, № 1. P. 15–24. <https://doi.org/10.5714/CL.2014.15.1.015>
27. Kwak M. Microwave curing of carbon-epoxy composites: Process development and material evaluation. A thesis submitted to Imperial College London for the degree of Doctor of Philosophy. Imperial College London, 2016. 150 p. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.04.007>
28. Злобина И. В., Бекренев Н. В. О механизме повышения механических характеристик отвержденных полимерных композиционных материалов под действием СВЧ электромагнитного поля // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Физика. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 158–169. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2022-22-2-158-169>
2. Klimenko O. N., Valueva M. I., Rybnikova A. N. Polymer and polymer-composite materials in sports (review). *Proceedings of VIAM*, 2020, no. 10, pp. 81–89 (in Russian). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-10-81-89>
3. Razali N., Sultan M. T. H., Mustapha F., Yidris N., Ishak M. R. Impact damage on composite structures – A review. *The International Journal of Engineering and Science (IJES)*, 2014, vol. 3, iss. 7, pp. 8–20.
4. Moshinsky L. Ya. *Epoxy Resins and Hardeners. Structure, Properties, Chemistry and Topology of Curing*. Tel Aviv, Arcadia Press Ltd., 1995. 371 p. (in Russian).
5. Korolkov V. I., Nektavtsev E. N., Safonov K. S., Ogurtsov P. S., Oganezov V. A., Pppov I. S., Samokhvalov V. V. Research of the processes of eliminating warpage of aviation products made of polymer-composite materials obtained by high-temperature molding. *BMSTU Journal of Mechanical Engineering*, 2021, no. 10, pp. 84–94 (in Russian). <https://doi.org/10.18698/0536-1044-2021-10-84-94>
6. Kartashova E. D., Muyzemnek A. Yu. Technological defects of polymeric layered composite material. *University Proceedings. Volga Region. Technical Sciences*, 2017, no. 2 (42), pp. 79–89.
7. Dementiev I. I., Ustinov A. N. Method of reducing residual stresses in composite elements of spacecraft structures. *Almanac of Modern Science and Education. Technical Sciences*, 2017, no. 6 (119), pp. 27–31 (in Russian).
8. Perminov A. A., Sarvarova T. M., Shestakova N. K., Azheganov A. S. Stress relaxation processes survey in straincomposite with an epoxy matrix. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2019, no. 2, pp. 55–62. <https://doi.org/10.17072/1994-3598-2019-2-55-62>
9. Batrak V. E., Bobryashov V. I. The influence of long-term processes on the creep and relaxation of structural fiberglass. *Vestnik NITS Stroitel'stvo*, 2018, no. 3 (18), pp. 5–11.
10. Startsev O. V., Kablov E. N., Makhonkov A. Yu. Regularities of transition of epoxy binding composites according to data from dynamical mechanical analysis. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Series Mechanical Engineering*, 2011, no. S2, pp. 104–113 (in Russian).
11. Azheganov A. S., Begishev V. P., Gorinov D. A., Lysenko S. N., Shardakov I. N. Development and relaxation of internal stresses in granular composites with an epoxy matrix. *J. Appl. Mech. Tech. Phys.*, 2006, vol. 47, no. 4, pp. 104–114 (in Russian).
12. Kablov E. N., Laptev A. B., Prokopenko A. N., Gulyaev A. I. Relaxation of polymer composite materials under the prolonged action of static load and climate (review). Part 1. Binders. *Aviation Materials and Technologies*, 2021, no. 4 (65), pp. 70–80 (in Russian). <https://doi.org/10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80>
13. Zhavoronok E. S., Senchikhin I. N., Roldugin V. I. Physical aging and relaxation processes in epoxy systems. *Polymer Science. Series A*, 2017, vol. 59, no. 2, pp. 113–149 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0965545X17020109>
1. Kolobkov A. S. Polymer composite materials for various aircraft structures (review). *Proceedings of VIAM*, 2020, no. 6–7, pp. 38–44 (in Russian). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44>

References



14. Dao B., Hodgkin J., Krstina J., Mardel J., Tian W. Accelerated ageing versus realistic ageing in aerospace composite materials. I. The chemistry of thermal ageing in a low-temperature-cure epoxy composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, vol. 102, iss. 5, pp. 4291–4303. <https://doi.org/10.1002/app.27104>
15. Odegard G. M., Bandyopadhyay A. Physical Aging of Epoxy Polymers and Their Composites. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2011, vol. 49, no. 2, pp. 1695–1716. <https://doi.org/10.1002/polb.22384>
16. Kanaeva N. S., Nizin D. F., Nizina T. A. Relaxation properties of polymer materials based on epoxy binders. *Expert: Theory and Practice*, 2022, no. 3 (18), pp. 42–46 (in Russian). https://doi.org/10.51608/26867818_2022_3_42
17. Zheleznyakov A. S., Sheromova I. A., Starkova G. P. Modeling tension relaxation of composite materials at constant deformation. *Fundamental'nye issledovaniya* [Fundamental Research], 2014, no. 1, pp. 2360–2364 (in Russian).
18. Brovko A. V., Murphy E. K., Rother M. Waveguide microwave imaging: Spherical inclusion in a dielectric sample. *IEEE Microwave and Wireless Comp. Lett.*, 2008, vol. 18, no. 9, pp. 647–649.
19. Erenkov O. Yu., Isaev S. P., Shevchuk K. A. *Elektrofizicheskoe modifitsirovanie svyazuyushchikh v tekhnologii kompositov* [Electrophysical modification of binders in composite technology]. Khabarovsk, PNU Publ., 2020. 229 p.
20. Arkhangelsky Yu. S. *Spravochnaja kniga po SVCh-elektrotermii* [Reference book on microwave electrothermy]. Saratov, Nauchnaja kniga, 2011. 560 p. (in Russian).
21. Abutalipova E. M., Aleksandrov A. A., Lisin Yu. V., Pavlova I. V., Shulaev N. S. Mathematical modeling of heating kinetics in polymeric coating pipeline metal system at microwave processing. *Herald of Bauman Moscow State Technical University. Natural Sciences Series*, 2017, no. 2 (71), pp. 118–128 (in Russian). <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2017-2-118-128>
22. Zhernosek S. V., Olshansky V. I. Modification of the structure of composite textile materials under the influence of microwave radiation. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedei. Tekhnologiya tekstil'noi promyshlennosti*, 2020, no. 6 (390), pp. 41–43.
23. Mamontov A. V., Nefedov V. N., Khritkin S. A. A study of the temperature distribution in a polymer-composite rod when heat-treated with microradiation. *Measurement Techniques*, 2019, vol. 62, no. 4, pp. 365–370. <https://doi.org/10.1007/s11018-019-01631-z>
24. Zlobina I. V., Bekrenev N. V., Egorov A. S., Kuznetsov D. I. Influence of microwave electromagnetic field on interlayer strength in cured polymer composite materials. *Technical Physics*, 2023, vol. 68, iss. 2, pp. 224–226. <https://doi.org/10.21883/TP.2023.02.55476.201-22>
25. Zlobina I. V., Bekrenev N. V., Ignatiev M. A. Analysis of peculiarities of polymer matrix microstructure in PCMs formed under the influence of electrophysical effects. *Plasticheskie massy*, 2024, no. 2, pp. 12–16 (in Russian). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2024-02-12-16>
26. Kim T., Lee J., Lee K.-H. Microwave heating of carbon-based solid materials. *Carbon Letters*, 2014, vol. 15, no. 1, pp. 15–24. <https://doi.org/10.5714/CL.2014.15.1.015>
27. Kwak M. *Microwave curing of carbon-epoxy composites: Process development and material evaluation*. A thesis submitted to Imperial College London for the degree of Doctor of Philosophy. Imperial College London, 2016. 150 p. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.04.007>
28. Zlobina I. V., Bekrenev N. V. On the mechanism of increasing the mechanical characteristics of cured polymer composite materials under the action of a microwave electromagnetic field. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 158–169 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2022-22-258-169>

Поступила в редакцию 11.12.2024; одобрена после рецензирования 19.02.2025;
принята к публикации 11.04.2025; опубликована 30.06.2025

The article was submitted 11.12.2024; approved after reviewing 19.02.2025;
accepted for publication 11.04.2025; published 30.06.2025



МЕТОДИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 242–254
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 242–254
<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-242-254>, EDN: ILZMKE

Научная статья
УДК 537.8:537.9:621.371

Об огибающей волнового пакета (импульса)

М. В. Давидович

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

Давидович Михаил Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры радиотехники и электродинамики, DavidovichMV@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8706-8523>

Аннотация. В методической работе рассмотрены вопросы о скоростях и временах распространения волновых пакетов (импульсов) через слой среды с дисперсией толщины d . Показано, что импульс на выходе появляется не ранее, чем через время d/c , при этом он ослабляется и расширяется с образованием хвоста. Численно исследовано туннелирование через слой плазмы, при этом парадоксы туннелирования типа Хартмана не наблюдаются.
Ключевые слова: волновой пакет, импульс, огибающая, дисперсия, групповая скорость, туннелирование, парадокс Хартмана

Благодарности: Работа частично поддержана грантом Российского научного фонда (проект № 16-19-10033) и Министерством науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (№ FSRR-2023-0008).

Для цитирования: Давидович М. В. Об огибающей волнового пакета (импульса) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 242–254. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-242-254>, EDN: ILZMKE

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

Article

About the envelope of the wave packet (pulse)

M. V. Davidovich

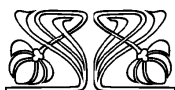
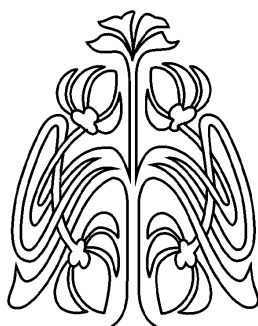
Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Michael V. Davidovich, DavidovichMV@sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8706-8523>

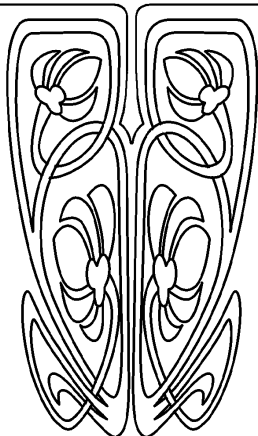
Abstract. Background and Objectives: The methodological work considers the issues of the velocities and times of propagation of wave packets (pulses) through a medium layer of thickness d with dispersion. **Methods:** The spectral method of numerical calculation of the wave packet is used, taking into account the dispersion of the dielectric constant. **Results:** It has been shown that the output pulse appears no earlier than after time d/c , while it weakens and expands with the formation of a tail. Tunneling through a plasma layer has been numerically investigated, while no Hartmann-type tunneling paradoxes have been observed.

Keywords: wave packet, pulse, envelope, dispersion, group velocity, tunneling, Hartman's paradox

Acknowledgements: The work is partially supported by the Russian Science Foundation (project No. 16-19-10033) and by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the State Task (No. FSRR-2023-0008).



МЕТОДИЧЕСКИЙ
ОТДЕЛ





For citation: Davidovich M. V. About the envelope of the wave packet (pulse). *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 242–254 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-242-254>, EDN: ILZMKE

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

В курсах по электродинамике и распространению волн, оптике и по ряду других дисциплин, преподаваемых в вузах с физическим и техническим уклоном, рассматриваются вопросы распространения электромагнитных (оптических) импульсов – цугов волн или волновых пакетов (ВП) $u(z, t)$ в различных средах. ВП в исходной точке $z = 0$ обычно описывают через форм-фактор (например, прямоугольный $\Pi(t)$) как множитель при высокочастотном заполнении: $u(0, t) = \Pi(t) \sin(\omega t)$. Функция $u(0, t)$ имеет спектр с некой шириной $\Delta\omega$, поэтому ВП также называют спектральным пакетом или цугом. Часто форм-фактор ошибочно ассоциируют с амплитудой или огибающей ВП. Очень часто используют нефизические гауссовы форм-факторы, имеющие бесконечные фронты.

В учебной и журнальной литературе также рассматриваются вопросы распространения (передачи) энергии и информации. По этим вопросам учебная литература дает однозначный ответ: энергия и информация не могут распространяться быстрее скорости света c в вакууме [1–3]. Впервые в монографиях по электродинамике это было показано Стрэттоном [3]. Дифракция волновых пакетов или импульсов происходит при их прохождении через различные структуры, например, ионосферу. Время прохождения ВП здесь существенно, например, для синхронизации часов спутников и точного определения координат в системах JPS и ГЛОНАСС. Попадание характерных (резонансных) частот среды в спектр ВП может приводить к туннелированию. Определение времени прохождения частиц и времени срабатывания актуально для квантовых приборов, например, резонансно-туннельных диодов.

В то же время, начиная с 1930 г., в научной литературе, посвященной вопросам дифракции электронов и фотонов на структурах, туннелированию, распространению импульсов в средах с дисперсией и (как следствие) с потерями, до сих пор обсуждается ряд парадоксов по сверхсветовому распространению, сверхсветовому туннелированию различных частиц (электронов, фотонов), нулевому или даже отрицательному времени задержки (прохождения простейших структур) и т. п. (см., например,

обзоры литературы в работах [4–8]). Все эти парадоксы обусловлены подменой понятий, поскольку строгое нестационарное рассмотрение однозначно отвечает на вопрос о невозможности сверхсветовых движений энергии и импульса. Учебная литература более консервативна и рассматривает уже установившиеся понятия, а в периодических изданиях некоторые авторы пытаются выдать за сенсацию свои ошибочные результаты. Имеются многочисленные публикации и по так называемому эффекту Хартмана, а также по обобщенному эффекту Хартмана в электродинамике (по поводу парадокса Хартмана также см. работы [6–8] и ссылки в них). В большом числе публикаций говорится о сверхсветовом туннелировании электромагнитных волн, при этом рассматривают туннелирование через одиночный слой, слоистые структуры типа 1D фотонных кристаллов, воздушные зазоры между двумя призмами при нарушении полного внутреннего отражения, через запредельные участки волноводов, через фильтры и ряд других структур (см., например, [9–17] и приводимую там литературу). Поскольку такие выводы контрастируют с теорией Эйнштейна, выдвигаются утверждения, что сверхсветовые движения (например, сверхсветовая скорость максимума импульса) не нарушают принцип причинности (например, в [14, 17]). При этом высказываются даже утверждения, что сигнал на выходе диссипативного фильтра может появиться раньше, чем он попал на вход, и это не нарушает принцип причинности (см. работу [17] и ее анализ в [18]). Все такие выводы при тщательном рассмотрении не выдерживают критики.

Сверхсветовые скорости существуют: фазовая скорость (ФС), групповая скорость (ГС), скорость перемещения «зайчика» или поляризации при скользящем движении волн вдоль поверхности среды. Движения сверхсветовые и кажущиеся сверхсветовыми описаны в монографии [19], где объяснено, почему они не связаны с переносом энергии и информации и не нарушают принцип причинности. Указанное разъяснял еще Л. И. Мандельштам в своих лекциях. Любая такая передача осуществляется созданием ВП, который движется и детектируется при приеме.



Под ВП мы понимаем нестационарную волну

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \int_0^{\infty} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \exp(i\omega t - i\mathbf{k}(\omega) \cdot \mathbf{r}) d\omega \quad (1)$$

(\mathbf{r} – радиус-вектор, \mathbf{k} – волновой вектор), в среде с дисперсией частота $\omega = \Omega(\mathbf{k})$, ФС $\mathbf{v}_p = \mathbf{k}\omega/|\mathbf{k}|^2$ и ГС $\mathbf{v}_g = \nabla_{\mathbf{k}}\Omega(\omega)$. Функция $\Omega(\mathbf{k})$ – действительная, однако в среде с дисперсией вектор $\mathbf{k} = \mathbf{k}' - i\mathbf{k}''$ комплексный. ВП (1) записан для электрического поля. Мнимая составляющая ФС \mathbf{v}_p не вызывает вопросов: действительная часть \mathbf{v}_p определяет фазовый набег, а мнимая часть – потери (убывание амплитуды). Мнимая ГС не имеет смысла. ГС имеет смысл как полярный вектор, преобразующийся как радиус-вектор, то есть как скорость материальной точки, только если диссипации нет: $\mathbf{k}'' = 0$. В этом случае согласно теореме Леонтовича – Лайтхилла – Рытова [20] ГС характеризует скорость энергии. В этом же случае ВП (1) движется как целое с ГС [1], если последняя не имеет дисперсии (ВП – узкий). Однако диссипация есть всегда, и для всех законов дисперсии есть области сверхсветовой ГС, если ее определить как градиент по действительной части волнового вектора: $\mathbf{v}_g = \nabla_{\mathbf{k}'}\Omega(\omega)$. Для одномерного движения (в направлении z с единичным вектором \mathbf{z}_0) групповая скорость $\mathbf{v}_g = \mathbf{z}_0 \partial \omega(k)/\partial k$, где $k = \text{Re}(k_z)$. Впервые сверхсветовую ГС обнаружил Эренфест в 1910 г. [21, 22] для дисперсии в неравновесной среде. Поскольку ГС дает в первом приближении описание движения узкого ВП в области, где почти нет диссипации, это привело к подмене понятия скорости энергии на ГС, в том числе на случаи, когда ГС превышает скорость света c . Поэтому возникли утверждения о сверхсветовом распространении импульсов с ГС.

После открытия туннельного эффекта в 1928 г. встал вопрос о времени туннелирования. Внутри барьера импульс частицы мнимый. В квантовой яме с конечной шириной барьера возможны метастабильные (комплексные) уровни энергии $E_n = E'_n - iE''_n$, и тогда можно ввести время жизни уровня $\tau_n = 2\hbar/E''_n$ и вероятность полураспада $1/\tau_n$. В развитой в 1928 г. Фаулером и Нордгеймом (ФН) теории туннелирования рассматривались электроны с непрерывным спектром энергий (от нуля до энергии Ферми), набегающие на потенциальный барьер на границе металла. Возник вопрос о времени прохождения такого барьера, хотя и использовалась стационарная теория. Эта проблема

впервые рассмотрена в 1932 г. в работе [23], где было сделано утверждение о нулевом времени прохождения барьера ВП. Существенный вклад в рассмотрение вопроса внес Вигнер [24], определивший так называемое вигнеровское, или фазовое время $\tau_w = d\phi(T(\omega))/d\omega$. Здесь $\phi(T(\omega))$ – фаза коэффициента передачи, поэтому это время и называют фазовым (не путать со временем движения фазы $\tau_p = L/v_p$). Обратим внимание на то, что оно, как определение ГС и группового времени задержки, основано на стационарных процессах.

С 1960 г. возникли области новых парадоксов, связанных с туннелированием частиц через потенциальные барьеры и туннелированием фотонов. Они связаны с публикациями Смитта и Хартмана [25, 26]. Известен парадокс Хартмана [6, 7, 26], основанный на введении для ВП времени τ_w . Для бесконечного барьера время туннелирования τ_w перестает зависеть от его длины, то есть возникает утверждение о бесконечной скорости туннелирования. После указанных публикаций появилось много других, где вводились разные времена туннелирования (см. [6–8]). При этом стали рассматривать и туннелирование фотонов через слой плазмы, через зазор между двумя призмами, когда выполняется полное внутреннее отражение, через запрещенный отрезок волновода, через запрещенную зону фотонного кристалла. В большинстве таких публикаций стали вводить сверхсветовые и даже отрицательные времена прохождения структур. Обзор подобных публикаций можно найти в работах [4–8]. Отметим ряд ученых, внесших вклад в определение времен туннелирования: МакКолл, Вигнер, Смитт, Хартман, Буттикер, Ландауэр, Базь, Ольховский и др. Наличие множества различных времен, ни одно из которых правильно не описывает все процессы прохождения и туннелирования волн, вызывает неудовлетворенность и стимулирует появление новых работ вплоть до настоящего времени. Несостоятельность вигнеровского времени заключается уже в том, что оно может быть отрицательным [16]. Все упомянутые выше времена не основаны на строго нестационарных процессах, использование которых приводит к выводу, что все времена не могут быть меньше, чем d/c , где d размер структуры [3, 27, 28].

Волновые процессы можно классифицировать на стационарные и нестационарные (волновые пакеты). Так, Солнце излучает почти как



абсолютно черное тело с известной средней спектральной плотностью, причем так долго, что процесс почти стационарный (не считая малых флуктуаций Солнечной активности). Имеет место движение фотонов разных частот в потоке излучения от Солнца. Дошедшие до ионосферы фотоны низких радиочастот могут туннелировать. Здесь, как и в теории Фаулера – Нордгейма, следует рассматривать поток частиц разных энергий, а не прохождение отдельной частицы. Взрыв сверхновой – процесс нестационарный. Здесь также следует рассматривать движение фотонов всех энергий, но в ВП. В стационарном процессе вводить время не конструктивно, поскольку сдвиг по времени ничего не меняет. Скорость же ввести можно [8] как движение некой субстанции (например, энергии) за какую-то разность времен. Однако такие времена вводят. В нестационарном процессе или ВП обычно определяют огибающую импульса. Другой синоним – мгновенная (зависящая от момента времени t) амплитуда. Обычно высокочастотные колебания (высокочастотное заполнение импульса) нас не интересует, а интересует мгновенная амплитуда $a(t)$. Именно она обычно и несет информацию, а максимальная энергия соответствует максимальной амплитуде. Именно ее определяет амплитудный детектор [29]. Он имеется в любом демодуляторе, например, в фазовом детекторе. Поэтому все парадоксы сверхсветовых ВП связаны с некорректным определением мгновенной амплитуды, например, через ГС: $a(z, t) = A_0 \exp(t - z/v_g)$. Такая волна движется как целое вдоль направления z с ГС. Однако даже при пренебрежении диссипацией такой ВП в диспергирующей среде расплывается [30]. Правильное определение амплитуды связано с введением аналитического сигнала с помощью преобразование Гильберта \hat{H} и определения амплитуды комплексного сигнала $w = \mathbf{E} + i\hat{H}(\mathbf{E})$: для ВП (1) надо определить сопряженный ВП $\hat{H}(\mathbf{E})$ и огибающую $a(\mathbf{r}, t) = |w|^2 = \sqrt{|E(\mathbf{r}, t)|^2 + [\hat{H}E(\mathbf{r}, t)]^2}$. Поскольку оператор \hat{H} интегральный [30], такое определение часто весьма сложное и редко применяется. При других определениях $a(\mathbf{r}, t)$ происходит подмена понятий, что и приводит к парадоксам. Приведенное определение не дает сверхсветовых движений.

ВП (1) определяется через спектральное электрическое поле \mathbf{E} . Из уравнений Максвелла можно определить магнитное поле \mathbf{H} . В изотропной однородной диэлектрической среде оно

связано с (1) множителем $\sqrt{\epsilon_0 \epsilon(\omega)}/\mu_0$ под интегралом. Также при задании диэлектрической проницаемости (ДП) такой среды $\epsilon(\omega)$ можно определить дисперсию ДП $k^2 = k_0^2 \epsilon(\omega)$. Это простейшее уравнение Френеля. В общем случае пространственной дисперсии (ПД) оно имеет вид определителя при тензорной ДП $\hat{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})$ [31]. Далее для простоты мы не рассматриваем ПД. Стационарное уравнение Шредингера (УШ) и волновое уравнение Гельмгольца идентичны, поэтому идентично описывается стационарное прохождение (туннелирование) электронов и фотонов. Для первых при энергии E в потенциале V можно ввести волновой импеданс $\rho = 1/k = \hbar/\sqrt{2m_e(E - V)}$, а для вторых соответственно $\rho = 1/\sqrt{\epsilon}$ [8]. Имеет место соответствие $\epsilon = 1 - V/E$, т. е. при $E \gg V$ электрон движется как фотон в вакууме (конечно, со скоростью $v = \sqrt{2E/m_e} < c$), а при $E < V$ электрон туннелирует через барьер как фотон через слой плазмы с $\epsilon < 0$. Эта аналогия породила большой поток публикаций по сверхсветовому туннелированию фотонов. Сразу отметим, что туннелируют не электроны и фотоны, а квазичастицы: квазиэлектроны и квазифотоны, определяемые коллективным взаимодействием многих частиц. Для ВП (1) в работе [29] определена пропагаторная функция Грина (ПФГ) распространения ВП в однородной среде вдоль оси z :

$$g(z - z', t - t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega(t - t') - ik(\omega)(z - z')) d\omega. \quad (2)$$

Она определяет распространение ФП из одной точки в другую, удовлетворяет принципу причинности и сразу отвечает на вопрос, что любое распространение ВП таково, что его максимальная скорость не превышает c . Собственно это и решает проблему. Надо построить ПФГ для слоя с произвольной дисперсией и определить ПФГ на выходе. Некоторая проблема заключается в том, что ВП от слоя отражается, т. е. раздваивается. Внутри он имеет сложный характер волн обоих направлений. Мы будем рассматривать только прошедший ВП и для простоты только электромагнитное туннелирование. Все такие электродинамические задачи следует рассматривать как распространение ВП через один или несколько слоев диэлектрика, причем туннелированию соответствует отрицательная реальная часть $\epsilon' < 0$ ДП слоя. Туннелирование также возможно через запрещенную зону



1D фотонного кристалла, все слои которого могут, в частности, состоять из прозрачных диэлектриков с положительной ДП, но имеется зона непропускания (bandgap). Поскольку выводы о характере движения волн часто основывают на стационарных подходах, решение нестационарной задачи о прохождении ВП через такой слой диэлектрика актуально. Актуальность подтверждают и недавно опубликованные работы, например, [15, 16].

Мы рассматриваем задачу дифракции одномерного ВП со спектром $U(\omega)$ на слое диэлектрика $0 < z < d$, описываемого спектральной ДП $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$ без пространственной дисперсии (ПД). В численном примере туннелирования спектральную ДП берем для холодной плазмы в виде

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_L - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega_c\omega}, \quad (3)$$

или для действительной и мнимой ее частей

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_L - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_c^2}, \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{\omega_p^2 \omega_c}{\omega(\omega^2 + \omega_c^2)}.$$

(ω_p – плазменная частота, ω_c – частота столкновений). Для газообразной плазмы $\varepsilon_L = 1$. Для металлов и полупроводников $\varepsilon_L \sim 1020$ и не зависит от частоты вплоть до плазменной частоты (ПЧ) ω_p . В пренебрежении частотой столкновений (ЧС) ω_c туннелирование будет при $\omega < \omega_p/\sqrt{\varepsilon_L}$. Такое пренебрежение требует, чтобы спектр ВП был существенно выше ЧС: $\omega \gg \omega_c$. Учет ЧС приводит к диссипативному туннелированию. В общем случае следует рассматривать прохождение ВП через слой диэлектрика. Дисперсия реальных диэлектриков в широком диапазоне обычно весьма сложная. Используя закон дисперсии Лоренца, ее можно представить в виде:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{1 + \frac{2}{3} \sum_{n,m=1} \frac{\omega_{pm}^2}{\omega_{mn}^2 - \omega^2 + i\omega_{cmn}\omega}}{1 - \frac{1}{3} \sum_{n,m=1} \frac{\omega_{pm}^2}{\omega_{mn}^2 - \omega^2 + i\omega_{cmn}\omega}}. \quad (4)$$

Здесь мы использовали поляризуемость Лоренца одиночного атома

$$\alpha_m = \frac{e^2}{\varepsilon_0 m_e} \frac{1}{\omega_{mn}^2 - \omega^2 + i\omega\omega_{cmn}}$$

и формулу Лоренц-Лоренца. Если концентрации атомов N_m сорта m (квадраты плазменных частот ω_{pm}^2) малы, т. е. мала сумма по сравнению

с единицей, (4) можно разложить по малому параметру:

$$\varepsilon(\omega) \approx 1 + \sum_{n,m=1} \frac{\omega_{pm}^2}{\omega_{mn}^2 - \omega^2 + i\omega_{cmn}\omega}. \quad (5)$$

Эта формула справедлива для очень разреженного газа осцилляторов с несколькими резонансными частотами ω_{mn} . Если имеются атомы только одного сорта, то $m = 1$. Если имеет место только одна резонансная частота, то $n = 1$. Величины ω_{pm}^2 характеризуют силы осцилляторов, вычисляемых из решения квантовомеханической задачи. Если $\omega = \omega_{mn}$, в силу малой ЧС будет $\varepsilon(\omega_{mn}) \approx -2 < 0$. Формулу (5) в этом случае применять нельзя, поскольку она получена в приближении малой суммы. В другом резонансном случае, когда сумма в (2) велика по сравнению с единицей, имеем:

$$\varepsilon(\omega) \approx -2 + \frac{3}{\sum_{n,m=1} \frac{\omega_{pm}^2}{\omega_{mn}^2 - \omega^2 + i\omega_{cmn}\omega}}. \quad (6)$$

Формула (6) справедлива только в окрестностях резонансных частот. На резонансной частоте ДП согласно (4) имеет малую мнимую часть: $\varepsilon(\omega_{mn}) \approx -2 + 3i\omega_{cmn}\omega_{mn}/\omega_{pm}^2$. Что касается формулы (5), то для нее выше резонанса при малых потерях ДП ε' может быть любой отрицательной величиной, при этом ε'' тем больше в этой области, чем меньше потери. В реальных средах при существенных потерях и малых силах осцилляторов ДП ε' не переходит через ноль. Получить среду с дисперсией Лоренца при отрицательной ε' достаточно проблематично. Тем не менее, рассмотрение сред с дисперсией (5) представляет интерес [16]. Отметим, что (3) для области существенно ниже резонансных частот получается из (5), когда в этой области все резонансные частоты равны нулю, т. е. лежат существенно выше, при этом

$$\varepsilon_L = 1 + \sum_{n,m=1} \frac{\omega_{pm}^2}{\omega_{mn}^2}.$$

Это оптическая часть ДП, определяемая поляризацией кристалла, квадраты ПЧ ω_{pm}^2 определяют концентрации атомов, а электронная восприимчивость

$$\chi_e = -\frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega_c\omega}$$

определяется ПЧ и ЧС для электронов проводимости. Для них резонансная частота равна нулю, поскольку они свободные и не связаны с атомами (модель абсолютно неупругих диполей). Отметим, что из (5) также можно получить в пределе



закон дисперсии Дебая для абсолютно жестких диполей с ориентационной поляризацией [32].

ВП (импульс) – это нестационарная волна. В рамках нестационарной электродинамики реакция поляризации $\mathbf{P} = \mathbf{D} - \epsilon_0 \mathbf{E}$ или индукции \mathbf{D} на электрическое поле описывается как [33]:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^t \int_V \hat{\epsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') \mathbf{E}(\mathbf{r}', t') d^3 r' dt'. \quad (7)$$

Здесь тензорный оператор $\hat{\epsilon}$ (ядро) приведен с учетом ПД. В этом случае пространственное интегрирование в (7) ведется по области, отстоящей от точки \mathbf{r} менее $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| < c(t - t')$. В однородной среде без ПД преобразование Фурье для (7) дает $\mathbf{D}(\omega) = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \mathbf{E}(\omega)$. В такой среде $\tilde{\epsilon}(t)$ – скалярная функция. Для дисперсии (5) имеем:

$$\tilde{\epsilon}(t) = \delta(t) + \chi(t) \sum_{m,n} \frac{\omega_{pm}^2 \exp(-\omega_{cn} t / 2)}{\sqrt{\omega_{mn}^2 - \omega_{cn}^2 / 4}} \sin\left(t \sqrt{\omega_{mn}^2 - \omega_{cn}^2 / 4}\right). \quad (8)$$

Здесь $\chi(t)$ – функция Хэвисайда, обеспечивающая принцип причинности: $\tilde{\epsilon}(t) = 0$ при $t < 0$. Для газовой плазмы в (8) следует положить $\omega_{mn} = 0$, т. е. считать заряды свободными (для однокомпонентной плазмы $m = 1$, $\omega_{p1} = \omega_p$). Для среды со многими уровнями квантовых переходов следует учесть все частоты переходов, а для твердотельной плазмы добавить в (8) и ее электронно-дырочную восприимчивость. Используя (8), можно сформулировать интегро-дифференциальное уравнение (ИДУ) для электрического поля в пространственно-временной области при дифракции ВП на однородном слое [27]. Для неоднородной среды это также можно сделать, считая ω_{pm}^2 функциями координат.

Далее рассмотрим спектральный подход, не требующий решения ИДУ. Используем ВП в виде поля падающей из вакуума плоской квази-монохроматической волны:

$$E_x(z, t) = A(z, t) E_0 \sin(\omega_0(t - z/c)). \quad (9)$$

Компонента магнитного поля $H_y(z, t) = \sqrt{\epsilon_0/\mu_0} E_x(z, t)$, а форм-фактор (амплитудный множитель) берем прямоугольным: $A(z, t) = \chi(t - z/c) - \chi(t - \tau - z/c)$. Здесь $\chi(t)$ – функция Хэвисайда, равная единице при положительных временах и нулю при отрицательных. Таким образом, пакет движется к слою слева, и сигнал на границе слоя в точке $z = 0$ возникает в момент $t = 0$. Для простоты длительность

ВП полагаем равной $\tau = d/c$. В момент $t = \tau$ сигнал в рассмотренной точке заканчивается. В этот же момент он может появиться (в виде ВП с высокочастотными компонентами спектра) на выходе слоя. Очевидно, длительность ВП можно взять любую. Под спектром ВП понимаем как обычно величину

$$U(\omega) = \int_0^\tau E_x(0, t) \exp(-i\omega t) dt.$$

В обозначениях $\Omega_- = (\omega - \omega_0)\tau$, $\Omega_+ = (\omega + \omega_0)\tau$, $\Omega_0 = \omega_0\tau$, $\Omega = \omega\tau$, $a = E_0\tau[\Omega_+ \cos(\Omega_-) - \Omega_- \cos(\Omega_+) - 2\Omega_0]/(2\Omega_+\Omega_-)$, $b = E_0\tau[\Omega_+ \sin(\Omega_-) - \Omega_- \sin(\Omega_+)]/(2\Omega_+\Omega_-)$, имеем:

$$U(\omega) = a(\omega) - ib(\omega) = |U(\omega)| \exp(i\varphi_U). \quad (10)$$

Здесь $|U(\omega)| = \sqrt{a^2 + b^2}$, $\varphi_U = -\arctan(b/a)$, ω_0 – центральная («несущая») частота спектра. Предельное при больших частотах значение спектра (10) есть $U_\infty(\omega) = 2iE_0\tau \sin(\Omega_0) \exp(-i\Omega)/\Omega$. Используя функцию $\text{sinc}(x) = \sin(x)/x$, соотношение (10) можно записать по-другому:

$$U(\omega) = iE_0\tau [\exp(-i\Omega_+/2) \text{sinc}(\Omega_+/2) - \exp(-i\Omega_-/2) \text{sinc}(\Omega_-/2)]. \quad (11)$$

При $\Omega_0 \gg 1$ (длительность ВП много больше периода колебания $T_0 = 2\pi/\omega_0$) основной вклад в спектр дает область около несущей частоты, а сам спектр узкий: $\Delta\omega/\omega_0 \ll 1$.

Спектр прошедшего поля при дифракции монохроматической волны определяется коэффициентом прохождения $T(\omega)$, а отраженного – коэффициентом отражения $R(\omega)$. Имеем [8]:

$$T(\omega) = [\cos(k_0\sqrt{\epsilon}d) + i(\epsilon^{1/2} + \epsilon^{-1/2}) \sin(k_0\sqrt{\epsilon}d)/2]^{-1}, \quad (12)$$

$$\frac{1 + R(\omega)}{1 - R(\omega)} = \frac{1 + i\epsilon^{-1/2} \tan(k_0\sqrt{\epsilon}d)}{1 + i\epsilon^{1/2} \tan(k_0\sqrt{\epsilon}d)}. \quad (13)$$

Здесь $k_0 = \omega/c$. Отметим, что замена $k_0\sqrt{\epsilon} \rightarrow k = \sqrt{2m_e(E - V)}/\hbar$ соответствует задаче прохождения электрона через прямоугольный потенциальный барьер. При туннелировании k мнимое. В прямоугольном волноводе дисперсия волны H_{10} имеет вид $k = k_0\sqrt{1 - \pi^2/(k_0a)^2}$. Для запердельного участка ($k_0 \ll \pi/a$) имеем $k = ik_0\sqrt{\pi^2/(k_0a)^2} \approx i\pi/(k_0a^2)$, и можно определить эффективную ДП $\epsilon = -\pi^2/(k_0a)^2$, действительный коэффициент прохождения

$$T(\omega) = [\cos(\pi d/a) + (\pi/k_0a - k_0a/\pi) \sin(\pi d/a)/2]^{-1}$$



и нулевое время Вигнера. В общем случае ДП является комплексной величиной, время Вигнера τ_w мало.

Мы ищем поле ВП, прошедшего через слой (в точке $z = d$), в виде:

$$E_x(d, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} T(\omega) U(\omega) \exp(i\omega t) d\omega. \quad (14)$$

Действительно, если слой отсутствует, то $\varepsilon = 1$ и $T(\omega) = \exp(-ik_0 d)$. Подставляя в (14), получаем $E_x(d, t) = E_x(0, t - d/c)$. Если $t < d/c$, то сигнал (14) отсутствует. При анализе интеграла (14) следует учесть, что $U(-\omega) = U^*(\omega)$, $T(-\omega) = T^*(\omega)$, поэтому значение (14) действительное. Для оценки интеграла (14) в общем случае для $T(\omega)$ и $U(\omega)$ вводим комплексные представления: $T(\omega) = |T(\omega)| \exp(i\varphi_T(\omega))$, $U(\omega) = |U(\omega)| \exp(i\varphi_U(\omega))$. Вид выражения (8) таков, что в нижней полуплоскости на полуокружности большого радиуса оно дает нулевое значение. При больших частотах $T(\omega) \rightarrow \exp(-ik_0 d)$, и тогда $\varphi_T \rightarrow -\omega\tau$. При $\omega \rightarrow 0$ имеем $\varepsilon \approx -i\omega_p^2/(\omega\omega_c)$, $T(\omega) \approx 1/[1 + \omega_p^2\tau/(\omega_c) + i\omega\tau]$, $\varphi_T \approx 0$. Если $t < \tau$, то функция $\exp(i\omega(t - \tau))$ также исчезает на такой полуокружности. Поэтому интеграл (14) равен нулю при $t < \tau$, поскольку контур интегрирования можно замкнуть в нижней полуплоскости комплексной плоскости ω , где нет полюсов. Действительно, у функции $U(\omega)$ полюсов нет. Для полюсов $T(\omega)$ имеем:

$$\omega = \tau^{-1} \varepsilon^{-1/2} \operatorname{Arctan} \left(2i\varepsilon^{1/2}/(\varepsilon + 1) \right). \quad (15)$$

Если ДП действительная, полюса лежат в верхней полуплоскости. Если ДП имеет малую отрицательную мнимую часть и большую по сравнению с ней положительную часть, то также полюса лежат в верхней полуплоскости. Если ДП имеет большую мнимую отрицательную часть, полюса также лежат в верхней полуплоскости. В общем случае, когда ДП есть функция частоты, принимаем:

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'', \varepsilon^{1/2} = \alpha - i\beta,$$

где $\varepsilon'' > 0$, $\alpha = \sqrt{(\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + \varepsilon')/2} > 0$, $\beta = \sqrt{(\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} - \varepsilon')/2} > 0$. Поэтому

$$\omega = \tau^{-1} \frac{(\alpha + i\beta)}{\alpha^2 + \beta^2} \left[\operatorname{Arctan} \left(2 \frac{\beta(\varepsilon' + 1) - \alpha\varepsilon'' + i[\alpha(\varepsilon' + 1) + \beta\varepsilon'']}{(\varepsilon' + 1)^2 + \varepsilon''^2} \right) \right].$$

Аргумент арктангенса представим в виде $z = x + iy$, $y = 2[\alpha(\varepsilon' + 1) + \beta\varepsilon'']/[(\varepsilon' + 1)^2 + \varepsilon''^2] > 0$. Выражаем арктангенс через логарифм ([34], формула 507.31):

$$\operatorname{Arctan}(z) = \arctan \left(\frac{2x}{1 - x^2 - y^2} \right) + \frac{i}{4} \ln \left(\frac{(1 + y)^2 + x^2}{(1 - y)^2 + x^2} \right) + 2n\pi,$$

$$x^2 + y^2 = 4(\alpha^2 + \beta^2) / [(\varepsilon' + 1)^2 + \varepsilon''^2] = 4\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} / [(\varepsilon' + 1)^2 + \varepsilon''^2],$$

$$x = 2[\beta(\varepsilon' + 1) - \alpha\varepsilon''].$$

Здесь арктангенс в правой части формулы берется в квадранте, определяемом знаком числителя и знаменателя, а не в смысле главного значения (он определяет положительный угол комплексного числа $Z = 1 - x^2 - y^2 + 2ix$). Видим, что все полюса лежат в верхней полуплоскости. Тот же результат получаем на основе формулы 507.32 [34].

Уравнение (15) разрешено относительно частоты, однако при частотной дисперсии ДП его правая часть нелинейно от нее зависит. Поэтому определение полюсов требует итерационного решения (15). Определив полюса и вычислив интеграл (14) при $t > d/c$ методом теории вычетов, можно определить поле в рассматриваемой точке. Оно представляет собой бесконечный ряд, сходимость которого невысокая. Это требует численного определения большого числа полюсов. Проще непосредственно численно проинтегрировать (12). Для этого мы преобразовываем его к пределам $0 \leq \omega < \infty$:

$$E_x(d, t) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} |T(\omega)| |U(\omega)| \cos(\omega t + \varphi_T(\omega) + \varphi_U(\omega)) d\omega. \quad (16)$$

Для вычисления (16) необходимо фазовые набег определять в полном виде, который может существенно превышать 2π , что неудобно. Поэтому запишем: $T(\omega) = \kappa(\omega) + i\vartheta(\omega)$. При больших частотах $\kappa(\omega) = \cos(\omega\tau)$, $\vartheta(\omega) = -\sin(\omega\tau)$, $|T_\infty(\omega)| = 1$, $\varphi_T(\omega) = -\omega\tau$, $U_\infty(\omega) = 2E_0\tau \sin(\omega_0\tau) \exp(i(\pi/2 - \omega\tau)) / (\omega\tau)$, $|U_\infty(\omega)| = 2E_0\tau \sin(\omega_0\tau) / (\omega\tau)$, $\varphi_U = \pi/2 - \omega\tau$, $a(\omega) = |U_\infty(\omega)| \cos(\varphi_U)$, $b(\omega) = |U_\infty(\omega)| \sin(\varphi_U)$. Вводя обозначение $F(\omega) = |U_\infty(\omega)| \exp(i(\pi/2 - \omega\tau))$, получаем интеграл типа (16) от этой предельной



функции:

$$E_x^\infty(d, t) = \frac{2E_0}{\pi} \int_0^\infty (\omega\tau)^{-1} \sin(\omega\tau(t/\tau - 2)) d(\omega\tau) = E_0 \operatorname{sgn}(t/\tau - 2). \quad (17)$$

Теперь интеграл (14) представим в виде

$$E_x(d, t) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \{ [a(\omega)\kappa(\omega) + b(\omega)\vartheta(\omega)] \cos(\omega t) + [b(\omega)\kappa(\omega) - a(\omega)\vartheta(\omega)] \sin(\omega t) \} d\omega. \quad (18)$$

Интеграл усекаем, взяв максимальную частоту $\omega_{\max} = 80\omega_0$. Отбрасывание остаточного члена, как показали вычисления, дает погрешность не более 0.1%. Это обусловлено тем, что подынтегральные функции убывают с частотой быстрее чем ω^2 . Для увеличения точности вычитаем из подынтегрального значения (18) величину $F(\omega)$, а к результату добавляем значение (17). Это позволяет еще на два порядка повысить точность. Для интегрирования использован метод Симпсона на 32001 точках.

На рисунке приведены результаты расчетов поля на выходе из слоя при разных значениях плазменной частоты. С ее увеличением увеличивается разность между скоростями движения энергии спектральных компонент: скорость высокочастотных слабо, а низкочастотных сильно уменьшается по сравнению со скоростью света c . Образуется предвестник, движущийся почти со скоростью света, импульс расширяется за счет растягивания основной части, отставания ее от предвестника и образования медленного хвоста. Особенно сильны изменения формы при переходе плазменной частоты ω_p через значение несущей частоты ω_0 . В целом амплитуда импульса падает.

Даже при превышении величины плазменной частоты ω_p значения несущей частоты ω_0 всего на несколько процентов основная часть импульса может расширяться в несколько раз. Выражения в квадратных скобках в (18) при вычислениях обуславливают «гашение» значения интеграла при $t < \tau$ полностью (с точностью до погрешности вычислений), а при $t > 2\tau$ — частично. При этом образуется затухающий хвост импульса, связанный с дисперсией. В приведенных примерах хвост практически затухает при $t > 20\tau$. Если $\omega_p \geq \omega_0$, основная часть импульса движется в несколько раз медленнее, чем предвестник. Так, для импульса 6 (рис. 1, в) эта скорость примерно в 4 раза меньше c . Если

$\omega_p \ll \omega_0$, то скорость движения энергии $v_E(\omega_0)$ основной части ВП становится весьма малой по сравнению со скоростью света c , а время туннелирования экспоненциально большим относительно величины $k_0 |\epsilon|^{1/2} d / \omega_0 = \tau |\epsilon|^{1/2}$ [8, 27]. Определение скорости движения импульса как целого целесообразно выполнять путем вычисления средней взвешенной по спектральной плотности мощности скорости движения энергии [7], то есть в виде:

$$\bar{v} = \int_0^\infty v_E(\omega) |U(\omega)|^2 d\omega / \int_0^\infty |U(\omega)|^2 d\omega. \quad (19)$$

Скорость переноса энергии в плазме $v_E(\omega)$ приведена в [8]:

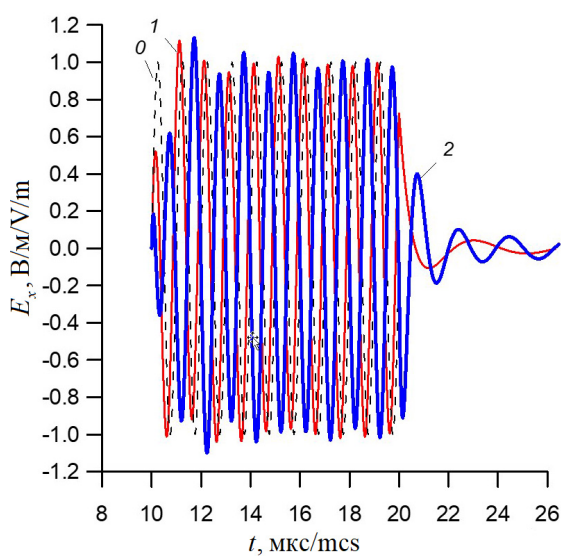
$$1v_E(\omega) = c \sqrt{2(\epsilon' + \sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2})} / (2 - \epsilon' + \sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}).$$

В слабо диссипативной плазме $\epsilon'' \ll |\epsilon'|$ для области туннелирования ($\epsilon' < 0$) имеем $v_E(\omega) \approx c\epsilon'' / (2|\epsilon'| + 2\epsilon'^2 + \epsilon''^2/2) \ll c$. Для $\omega \ll \omega_p$ получаем $v_E(\omega) \approx c\epsilon'' / (2\epsilon'^2)$. Для $\omega > \omega_p$ скорость переноса энергии $v_E(\omega) \approx c\sqrt{\epsilon'} < c$. В окрестности плазменной частоты ($\omega = \omega_p$) применять разложения нельзя, и непосредственно получаем $v_E(\omega) = c\sqrt{2\epsilon''} / (2 + \epsilon'') < c$. Интеграл в знаменателе (17) в силу теоремы Винера–Хинчина–Колмогорова имеет вид

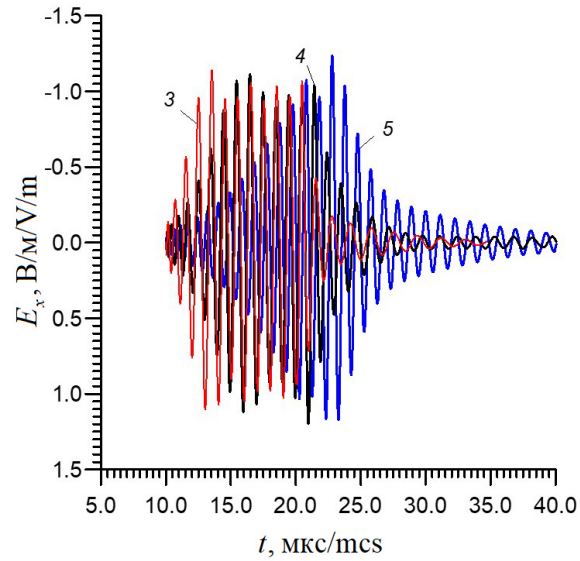
$$\begin{aligned} \int_0^\infty |U(\omega)|^2 d\omega &= 2\pi \int_0^\tau E_x^2(\omega_0 t) dt = \\ &= 2\pi \int_{-d}^0 E_x^2(\omega_0(t - z/c)) dz = \\ &= 2\pi\epsilon_0^{-1} \int_{-d}^0 W(z) dz, \end{aligned}$$

где $W(z) = \epsilon_0 E_x^2(z)$ — плотность энергии ВП в вакууме, то есть он (с точностью до множителя) определяет энергию ВП на единицу поперечной площади. Распространение такого ВП в безграничной среде определяет пропагаторная функция Грина (ФГ) [30]. В нашем случае вместо $|U(\omega)|^2$ в (19) следует использовать вес $|T(\omega)U(\omega)|^2$. При этом формулу (14) также можно записать с помощью такой ФГ:

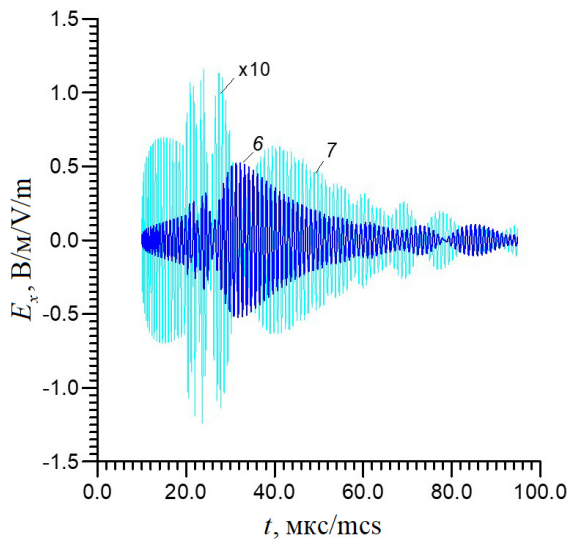
$$\begin{aligned} E_x(d, t) &= \int_{-\infty}^\infty g(d, t - t') E_x(0, t') dt', \\ g(d, t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty T(\omega) \exp(i\omega t) d\omega. \end{aligned} \quad (20)$$



a/a



б/б



в/с

Рис. Электрическое поле E_x (В/м) при частотах $\omega_0 = 6.283$ и $\omega = 0.0001$ МГц в зависимости от времени t , мкс на выходе плазменного слоя $d=3000$ м при разных плазменных частотах, МГц: $\omega_p = 0$ (кривая 0), $\omega_p = 1$ (1), $\omega_p = 2$ (2) (а); $\omega_p = 3$ (3), $\omega_p = 4$ (4), $\omega_p = 5$ (5) (б); $\omega_p = 6$ (6), $\omega_p = 7$ (7) (в) (цвет онлайн)

Fig. Electric field E_x (V/m) with frequency $\omega_0 = 6.283$ and $\omega = 0.0001$ (MHz) as a function of time t (mcs) at the output of the plasma layer $d = 3000$ m at different plasma frequencies (MHz): $\omega_p = 0$ (curve 0), $\omega_p = 1$ (1), $\omega_p = 2$ (2) (a); $\omega_p = 3$ (3), $\omega_p = 4$ (4), $\omega_p = 5$ (5) (b); c: $\omega_p = 6$ (6), $\omega_p = 7$ (7) (c) (color online)

ФГ (20) совпадает с соответствующей ФГ из [30], если в формуле (10) положить $(\epsilon^{1/2} + \epsilon^{-1/2})/2 = 1$. Этот множитель как раз отвечает за возникновение отражений, связанных с наличием границ. Таким образом, можно определить ФГ (20) для многослойной или даже неоднородной структуры, если вычислить ее коэффициент прохождения $T(\omega)$, например, методом матриц передачи. Вычисление импульса при этом сводится к интегрированию по времени, что удобно для ограниченных во времени ВП. При рассмотрении импульса с длительностью $\tau > d/c$ следует учесть, что передаваемый спектр является мгновенным, т. е. зависящим от времени. Он определяется

в точке $z = 0$ в момент $t + d/c$. Приведенные интегралы также можно вычислить приближенно, например, методом стационарной фазы. Однако такие результаты не совсем точно и адекватно отражают процесс. Аналогично вычисляется и отраженный импульс, который также приобретает хвост. Эти результаты не приводим. Построить пространственный профиль ВП в любой момент времени можно добавлением в (18) множителя $\exp(-i\omega(z-d)/c)$ и вычислением зависимости от z . Такой ВП ограничен в пространстве, и его можно построить в виде прошедшего и отраженного импульсов. Природа хвостов заключается в сильном замедлении низкочастотных компонент спектра и в частич-



ных отражениях от границ, что сопровождается затухающими колебаниями в области слоя.

Формально туннелирование ничем не отличается от дифракции и прохождения волны через хорошо прозрачный слой. Отличие только в более сильном ослаблении прошедшей волны за счет отражений и в более сильном замедлении [8, 27]. Сильное отражение без туннелирования имеет место при большой ДП $\epsilon \gg 1$. Но в этом случае возможно и резонансное прохождение при $k_0 d \sqrt{\epsilon} = n\pi$. Полное прохождение в этом случае и при резонансном туннелировании возможно только без диссипации. Для двух и более слоев также возможно появление зон резонансного туннелирования (резонансного прохождения), а между ними возникновение зон сильного резонансного отражения. В бесконечном 1D фотонном кристалле последним соответствует мнимая постоянная распространения, точно так, как при туннелировании в плазме с $\epsilon' < 0$. Для таких структур $T(\omega)$ определяется методом матриц передачи, и задача вычисления сигнала на выходе ничем не отличается от рассмотренной выше.

Рассмотренный подход применим к любым ВП, например, звуковым, электрическим сигналам в цепях и т. п. В длинном (узкополосном) ВП модуляция и информация содержится в средней части импульса. Идеальное детектирование сигнала – это взятие его модуля. Для получения огибающей следует сгладить положительные пульсации, т. е. пропустить сигнал через низкочастотный фильтр. Простейший такой цифровой фильтр можно построить методом скользящего среднего, который задерживает огибающую. Любой детектор задерживает мгновенную амплитуду. Кроме того, задерживается и сам ВП. Современные коммерческие пакеты прикладных программ легко позволяют моделировать прохождение ВП через различные структуры, например, фотонные кристаллы или заперделные волноводы. Естественно, они приводят к тем же результатам. Тем не менее, и для них есть современные публикации и по сверхсветовым движениям [35].

В работах [7, 8] высказано утверждение, что сигнал на выходе слоя из диспергирующей среды не может появиться раньше времени $t = \tau = d/c$. Там оно было доказано путем решения интегрального уравнения, а также на основе рассмотрения скорости движения энергии. В данной работе это утверждение доказано спектральным методом для произвольной

диссипативной ($\epsilon'' > 0$) диспергирующей среды, а также численно рассчитано туннелирование для слоя газообразной плазмы. При туннелировании ВП сильно ослабляется, а его основная часть задерживается по сравнению с условиями без туннелирования. В нашем случае достаточно узкого спектрального ВП распространению соответствует $\omega_0 > \omega_p$ с небольшой задержкой, а туннелирование при $\omega_0 < \omega_p$ сопровождается существенной задержкой (см. [27]). ВП с широким спектром, захватывающим ω_p , может исказиться катастрофически, особенно если имеет место селективное по частоте поглощение. Мы использовали общие спектральные свойства ДП $\epsilon(\omega)$ заключающиеся в том, что ее полюса лежат в верхней полуплоскости комплексной плоскости частоты ω . Можно использовать и другие законы дисперсии. В частности, для дисперсии Лоренца при большой силе осцилляторов также возможны отрицательные значения $\epsilon'(\omega)$ в узкой спектральной области аномальной отрицательной дисперсии. Соотношения (12), (13) есть формулы Френеля для слоя. Условия для полюсов $T(\omega)$ фактически выражают принцип причинности. Для неоднородного слоя вместо этих формул следует использовать интегральные уравнения [27], а для структуры из нескольких слоев – матрицы передачи. Наличие границ может приводить к весьма сильным изменениям формы ВП по сравнению с распространением в однородных средах. В случае неоднородных и нелинейных сред метод Фурье неприменим, и необходимо решать ИДУ. Отметим, что по туннелированию в плазме есть работа [16], где рассматривается время Вигнера, в том числе отрицательное.

Итак, хотя на протяжении почти ста лет в литературе идет дискуссия о временах и скоростях туннелирования (квантового, электромагнитного, звукового) и огромное количество работ посвящено сверхсветовым движениям, в работе показано, что сверхсветовые движения частей ВП невозможны. Только предвестник ВП в диспергирующей среде движется с близкой к c скоростью. Волновой фронт, максимум и другие части импульса движутся с досветовой скоростью. Обнаруженные в 1965 г. Н. Г. Басовым сверхсветовые «движения» максимума в активной среде оказались не движениями, а неоднородными усилениями уже существующей в этих областях волны [36]. В диспергирующей среде импульс с резким фронтом не может распространяться быстрее скорости света. В данной



работе это показано и для конечной структуры – слоя вещества. При этом мы не использовали явно скорость движения энергии (как в [7, 8]), а рассматривали сам сигнал. Скорость движения предвестника при туннелировании такая же, как и в средах без туннелирования. Это обусловлено тем, что он образуется весьма высокими частотами, для которых ДП уже не отрицательная и, более того, близка к единице.

Список литературы

1. Гольдштейн Л. Д., Зернов Н. В. Электромагнитные поля и волны. М. : Советское радио, 1971. 664 с.
2. Ахиезер А. И., Ахиезер И. А. Электромагнетизм и электромагнитные волны. М. : Высшая школа, 1985. 504 с.
3. Страттон Дж. А. Теория электромагнетизма. М. ; Л. : ГИТТЛ, 1948. 539 с.
4. Hauge E. H., Støvneng J. A. Tunneling times: A critical review // *Rev. Mod. Phys.* 1989. Vol. 61, № 4. P. 917–936. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.61.917>
5. Азбель М. Я. Время туннелирования и турбулентность // *УФН.* 1989. Т. 168, № 6. С. 613–623. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0168.199806b.0613>
6. Шварцбург А. Б. Туннелирование электромагнитных волн – парадоксы и перспективы // *УФН.* 2007. Т. 177, № 1. С. 43–58. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0177.200701b.0043>
7. Давидович М. В. О парадоксе Хартмана, туннелировании электромагнитных волн и сверхсветовых скоростях (отклик на статью Шварцбурга А. Б. «Туннелирование электромагнитных волн – парадоксы и перспективы») // *УФН.* 2009. Т. 179, № 4. С. 443–446. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0179.200904o.0443>
8. Давидович М. В. О временах и скоростях нестационарного квантового и электромагнитного туннелирования // *ЖЭТФ.* 2020. Т. 157, № 1. С. 44–62. <https://doi.org/10.31857/S0044451020010056>
9. Enders A., Nimtz G. Evanescent-mode propagation and quantum tunneling // *Phys. Rev. E.* 1993. Vol. 48. P. 632–634. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.48.632>
10. Enders A., Nimtz G. Photonic-tunneling experiments // *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 47, № 15. P. 9605–9609. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.9605>
11. Nimtz G. Superluminal signal velocity // *Annalen der Physik (Leipzig).* 1998. Vol. 7. P. 618–624.
12. Nimtz G., Heitmann W. Superluminal Photonic Tunneling and Quantum Electronics // *Progress in Quantum Electronics.* 1997. Vol. 21, № 2. P. 81–108. [https://doi.org/10.1016/S0079-6727\(97\)84686-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6727(97)84686-1)
13. Steinberg A. M., Kwiat P. G., Chiao R. Y. Measurement of the Single-Photon Tunneling Time // *Phys. Rev. Lett.* 1993. Vol. 71. P. 708–711. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.708>
14. Chiao R. Y. Superluminal (but causal) propagation of wavepackets in transparent media with inverted atomic populations // *Phys. Rev. A.* 1993. Vol. 48. P. R34–R37. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.48.R34>
15. Macke B., Ségard B. J. Material slow and fast light in a zero-dispersion configuration // *Opt. Soc. America B.* 2020. Vol. 37, iss. 7. P. 2080–2087. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.389480>
16. Gaponenko S. V., Novitsky D. V. Wigner time for electromagnetic radiation in plasma // *Phys. Rev. A.* 2022. Vol. 106. Art. 023502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.106.023502>
17. Бухман Н. С., Бухман С. В. Об отрицательном времени задержки узкополосного сигнала при прохождении через резонансный фильтр поглощения // *Известия вузов. Радиофизика.* 2004. Т. 47, № 1. С. 75–84.
18. Давидович М. В. Прохождение сигналов через фильтр с поглощением и отрицательное время задержки // *ЖТФ.* 2012. Т. 82, вып. 3. С. 15–22.
19. Гинзбург В. Л. Теоретическая физика и астрофизика. Дополнительные главы. М. : Наука, 1987. 486 с.
20. Рытов С. М. Некоторые теоремы о групповой скорости электромагнитных волн // *ЖЭТФ.* 1947. Т. 17. С. 930–936.
21. Ehrenfest P. Mißt der Aberrationwinkel im Fall einer Dispersion des Äthers die Wellengeschwindigkeit? // *Annalen der Physik (Leipzig).* 1910. Bd. 33, H. 16. S. 1571–1576.
22. Эренфест П., Исаков Л. Д. О так называемой «групповой скорости» // П. Эренфест. Относительность. Кванты. Статистика. М. : Наука, 1972. С. 22–32.
23. MacColl L. A. Note on the Transmission and Reflection of Wave Packets by Potential Barriers // *Phys. Rev.* 1932. Vol. 40, № 4. P. 621–626. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.40.621>
24. Wigner E. P. Lower limit for the energy derivative of the scattering phase shift // *Phys. Rev.* 1955. Vol. 98, № 1. P. 145–147. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.98.145>
25. Smith F. T. Lifetime matrix in collision theory // *Phys. Rev.* 1960. Vol. 118, № 1. P. 349–356. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.118.349>
26. Hartman T. E. Tunneling of a wave packet // *J. Appl. Phys.* 1962. Vol. 33, № 12. P. 3427–3433. <https://doi.org/10.1063/1.1702424>
27. Вайнштейн Л. А., Вакман Д. Е. Разделение частот в теории колебаний и волн. М. : Наука, 1983. 287 с.
28. Давидович М. В. Нелинейное туннелирование электромагнитной волны через слой плазмы // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Физика.* 2021. Т. 21, вып. 2. С. 116–132. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2021-21-2-116-132>
29. Давидович М. В., Нефедов И. С. О временах жизни квазистационарных уровней при туннелировании в резонансно-туннельной структуре // *ЖЭТФ* 2025 Т. 167, вып. 1. С. 5–26. <https://doi.org/10.31857/S0044451025010018>
30. Вайнштейн Л. А. Распространение импульсов // *УФН.* 1976. Т. 118, № 2. С. 339–367. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0118.197602h.0339>
31. Давидович М. В. Гиперболические метаматериалы: получение, свойства, применения, перспективы // *УФН.* 2019. Т. 189, № 12. С. 1250–1284. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.08.038643>



32. Давидович М. В. О плотности электромагнитной энергии и ее скорости в среде с аномальной положительной дисперсией // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32, вып. 22. С. 53–63.
33. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика : в 10 т. Т. VIII. Электродинамика сплошных сред. М. : Физматлит, 2005. 656 с.
34. Двайт Г. Б. Таблицы интегралов и другие математические формулы. М. : Наука, 1973. 228 с.
35. Ouchani N., El Moussaouy A., Aynaou H., El Hassouani Y., El Boudouti E. H., Djafari-Rouhani B. Superluminal and negative delay times in isotropic-anisotropic one-dimensional photonic crystal // J. Appl. Phys. 2017. Vol. 122. Art. 183106. <https://doi.org/10.1063/1.4999095>
36. Басов Н. Г., Амбарцумян Р. В., Зуев В. С., Крюков П. Г., Летохов В. С. Нелинейное усиление световых импульсов // ЖЭТФ. 1966. Т. 50, № 1. С. 23–34.
1. Goldstein L. D., Zernov N. V. *Electromagnitnye Polya i Volny* [Electromagnetic fields and waves]. Moscow, Sovetskoe radio, 1971. 664 p. (in Russian).
2. Akhiezer A. I., Akhiezer I. A. *Electromagnetizm i Electromagnitnye Volny* [Electromagnetism and Electromagnetic Waves]. Moscow, Vysshaya Skola, 1985. 504 p. (in Russian).
3. Stratton J. A. *Electromagnetic Theory*. New York, London, McGraw-Hill Inc., 1941.
4. Hauge E. H., Støvneng J. A. Tunneling times: A critical review. *Rev. Mod. Phys.*, 1989, vol. 61, no. 4, pp. 917–936 (1989). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.61.917>
5. Azbel M. Ya. Time tunneling and turbulence. *Phys. Usp.*, 1989, vol. 41, no. 6, pp. 543–552. <http://doi.org/10.1070/PU1998v041n06ABEH000402>
6. Shvartsburg A. B. Tunneling of electromagnetic waves: paradoxes and prospects. *Phys. Usp.*, 2007, vol. 50, no. 1, pp. 37–51. <https://doi.org/10.1070/PU2007v050n01ABEH006148>
7. Davidovich M. V. On the Hartman paradox, electromagnetic wave tunneling and supraluminal velocities (comment on “Tunneling of electromagnetic waves: paradoxes and prospects” by A B Shvartsburg). *Phys. Usp.*, 2009, vol. 52, no. 4, pp. 415–418. <https://doi.org/10.3367/UFNe.0179.200904o.0443>
8. Davidovich M. V. On times and speed of time-dependent quantum and electromagnetic tunneling. *JETP*, 2020, vol. 130, iss. 1, pp. 35–51. <https://doi.org/10.1134/S1063776119120161>
9. Enders A., Nimtz G. Evanescent-mode propagation and quantum tunneling. *Phys. Rev. E*, 1993, vol. 48, pp. 632–634 (1993). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.48.632>
10. Enders A., Nimtz G. Photonic-tunneling experiments. *Phys. Rev. B*, 1993, vol. 47, no. 1, pp. 9605–9609. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.9605>
11. Nimtz G. Superluminal signal velocity. *Annalen der Physik (Leipzig)*, 1998, vol. 7, pp. 618–624.
12. Nimtz G., Heitmann W. Superluminal photonic tunneling and quantum electronics. *Progress in Quantum Electronics*, 1997, vol. 21, no. 2, pp. 81–108. [https://doi.org/10.1016/S0079-6727\(97\)84686-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6727(97)84686-1)
13. Steinberg A. M., Kwiat P. G., Chiao R. Y. Measurement of the Single-Photon Tunneling Time. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, vol. 71, pp. 708–711. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.708>
14. Chiao R. Y. Superluminal (but causal) propagation of wavepackets in transparent media with inverted atomic populations. *Phys. Rev. A*, 1993, vol. 48, pp. R34–R37. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.48.R34>
15. Macke B., Ségard B. J. Material slow and fast light in a zero-dispersion configuration. *Opt. Soc. America B*, 2020, vol. 37, no. 7, pp. 2080–2087. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.389480>
16. Gaponenko S. V., Novitsky D. V. Wigner time for electromagnetic radiation in plasma. *Phys. Rev. A*, 2022, vol. 106, art. 023502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.106.023502>
17. Bukhman N. S., Bukhman S. V. On the negative delay time of a narrow-band signal as it passes through the resonant filter of absorption. *Radiophysics and Quantum Electronics*, 2004, vol. 47, pp. 68–76. <https://doi.org/10.1023/B:RAQE.0000031672.70934.3a>
18. Davidovich M. V. Propagation of signals through a dissipative filter and the negative time delay. *Technical Physics*, 2012, vol. 57, pp. 328–335. <https://doi.org/10.1134/S1063784212030048>
19. Ginzburg V. L. *Teoreticheskaya Fizika i Astrofizika. Dopolnitel'nye Glavy* [Theoretical Physics and Astrophysics. Additional Chapters]. Moscow, Nauka, 1987. 486 p. (in Russian).
20. Rytov S. M. Some theorems on group velocity electromagnetic waves. *J. Exp. Theor. Phys.*, 1947, vol. 17, pp. 930–936.
21. Ehrenfest P. Mißt der Aberrationawinkel im Fall einer Dispersion des Äthers die Wellengeschwindigkeit? *Annalen der Physik (Leipzig)*, 1910, Bd. 33, H. 16, S. 1571–1576.
22. Ehrenfest P., Isakov L. D. About the so-called “group velocity”. In: Ehrenfest P. *Relativity. Quanta. Statistics*. Moscow, Nauka, 1972, pp. 22–32 (in Russian).
23. MacColl L. A. Note on the transmission and reflection of wave packets by potential Barriers. *Phys. Rev.*, 1932, vol. 40, pp. 621–626. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.40.621>
24. Wigner E. P. Lower limit for the energy derivative of the scattering phase shift, *Phys. Rev.*, 1995, vol. 98, pp. 145–147. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.98.145>
25. Smith F. T. Lifetime matrix in collision theory. *Phys. Rev.*, 1960, vol. 118, pp. 349–356. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.118.34>
26. Hartman T. E. Tunneling of a wave packet. *J. Appl. Phys.*, 1962, vol. 33, pp. 3427–3433. <https://doi.org/10.1063/1.1702424>
27. Vainshtein L. A., Wakman D. E. *Frequency separation in the theory of vibrations and waves*. Moscow, Nauka, 1983. 287 p. (in Russian).



28. Davidovich M. V. Nonlinear tunneling of an electromagnetic wave through a plasma layer. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 116–132. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2021-21-2-116-132>
29. Davidovich M. V., Nefedov I. S. On the lifetimes of quasi-stationary levels during tunneling in a resonant tunnel structure. *JETP*, 2025, vol.167, no. 1, pp. 5–26. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2021-21-2-116-132>
30. Vainshtein L. A. Propagation of pulses. *Sov. Phys. Usp.*, 1976, vol. 19, pp. 189–205. <https://doi.org/10.1070/PU1976v019n02ABEH005138>
31. Davidovich M. V. Hyperbolic metamaterials: Production, properties, applications, and prospects. *Phys. Usp.*, 2019, vol. 62, pp. 1173–1207. <https://doi.org/10.3367/UFNe.2019.08.038643>
32. Davidovich M. V. Electromagnetic energy density and velocity in a medium with anomalous positive dispersion. *Technical Physics Letter*, 2006, vol. 32, iss. 22, pp. 982–986. <https://doi.org/10.1134/S106378500611023X>
33. Landau L. D., Lifshitz E. M. *Electrodynamics of Continuous Media* (Course of Theoretical Physics, vol. 8). New York, Pergamon Press, 1984. 474 p.
34. Dwight G. B. *Tables of integrals and other mathematical data*. New York, Macmillan, 1961. 250 p.
35. Ouchani N., El Moussaouy A., Aynaou H., El Hasouani Y., El Boudouti E. H., Djafari-Rouhani B. Superluminal and negative delay times in isotropic-anisotropic one-dimensional photonic crystal. *J. Appl. Phys.*, 2017, vol. 122, art. 183106. <https://doi.org/10.1063/1.4999095>
36. Basov N. G., Ambartsumyan R. V., Zuev V. S., Kryukov P. G., Letokhov V. S. Nonlinear amplification of light pulses. *Sov. Phys. JETP*, 1966, vol. 23, no. 1, pp. 16–22.

Поступила в редакцию 20.05.2024; одобрена после рецензирования 03.06.2024; принята к публикации 20.06.2024; опубликована 30.06.2025

The article was submitted 20.05.2024; approved after reviewing 03.06.2024; accepted for publication 20.06.2024; published 30.06.2025

ИЗ ИСТОРИИ ФИЗИКИ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 255–261
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 255–261
<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-255-261>, EDN: DPGUD

Научная статья
УДК 51(091):51(092):53(091):53(092)

К истории физико-математического научно-исследовательского института Саратовского университета

В. М. Аникин

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

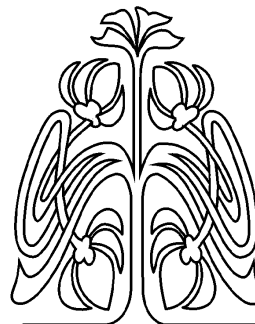
Аникин Валерий Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры радиотехники и электродинамики, AnikinVM@sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6506-6997>, AuthorID: 166229

Аннотация. Приводятся сведения об основании в 1937 г. в Саратовском государственном университете имени Н. Г. Чернышевского научно-исследовательского института математики, механики и физики, его структуре, тематике и первом директоре В. В. Вагнере. Прояснены, с использованием данных Государственного архива Саратовской области и архива Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, организационные и жизненные детали, сопровождавшие процесс основания и работы института. Структура института отражала направления научных исследований (в области физики, математики и механики), которые сформировались в СГУ в 1920–1930-х гг. и были отмечены отечественным и зарубежным научными сообществами, в том числе на съездах Российской ассоциации физиков 1924–1928 гг. Рассмотрение ведется в контексте исторических условий 1930-х гг. (в частности, возникновения кадрового «голода» в СГУ). Руководитель университета Г. К. Хворостин назначил В. В. Вагнера и. о. директора Института, поскольку был свидетелем защиты им докторской диссертации в Совете Научно-исследовательского института математики и механики Московского государственного университета (апрель 1935 г.). Одновременно Хворостин пригласил ряд столичных математиков и физиков занять профессорские должности в университете. В 1938 г. директором института стал профессор Г. П. Боев. Работа института была прервана осенью 1941 г. В 1945 г. сотрудники прежнего института продолжили свою работу в возрожденном Научно-исследовательском институте механики и физики Саратовского университета под руководством профессора П. В. Голубкова. Использование архивных материалов и газетных публикаций 1930-х гг. позволило представить не только достоверные факты из истории Саратовского университета, но и отразить колорит и особенности того времени.

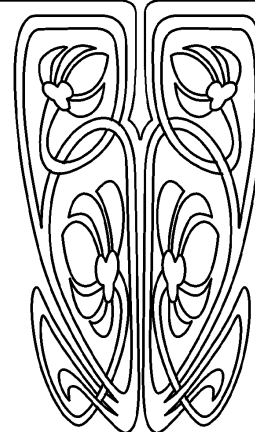
Ключевые слова: Саратовский университет, физико-математический факультет, научно-исследовательский институт математики, механики и физики, Г. К. Хворостин, В. В. Вагнер, Г. П. Боев, П. В. Голубков

Для цитирования: Аникин В. М. К истории физико-математического научно-исследовательского института Саратовского университета // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 255–261. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-255-261>, EDN: DPGUD

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



УНИВЕРСИТЕТСКАЯ
ЛЕТОПИСЬ





Article

To the History of the Physical and Mathematical Research Institute of Saratov State University

V. M. Anikin

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

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

Abstract. Background and Objectives: We provide information about the foundation of the Research Institute of Mathematics, Mechanics and Physics at Saratov State University in 1937, its structure, topics and first director Viktor V. Wagner. **Materials and Methods:** The organizational and vital details that accompanied the process of foundation and work of the Institute are clarified using data from the State Archives of the Saratov Region and the archives of Saratov National Research State University. **Results:** The article presents basic information about the activities of the Institute in 1937–1941. The structure of the Institute reflected the areas of scientific research (in the field of physics, mathematics and mechanics) that were formed at SSU in the 1920–1930s and were recognized by the domestic and foreign scientific communities, including at the congresses of the Russian Association of Physicists in 1924–1928. The analysis is conducted in the context of the historical conditions of the 1930s. (in particular, the emergence of a personnel “hunger” at the University). The Head of the University, Gavriil K. Khvorostin, appointed Viktor V. Wagner as the director of the Institute, since he had witnessed the defense of his doctoral dissertation at the Council of the Research Institute of Mathematics and Mechanics of Moscow State University (April 1935). At the same time, Khvorostin invited a number of mathematicians and physicists from the capital to take up professorships at the University. In 1939, Professor Georgy P. Boev became the director of the Institute. The work of the Institute was interrupted in the autumn of 1941. In 1945, the staff of the former Institute continued their work at the revived Research Institute of Mechanics and Physics of Saratov University under the leadership of Professor Petr V. Golubkov. **Conclusion:** The use of archival materials and newspaper publications from the 1930s made it possible to present not only reliable facts from the history of Saratov State University, but also to reflect the color and characteristics of that time.

Keywords: Saratov University, Faculty of Physics and Mathematics, Research Institute of Mathematics, Mechanics and Physics, Gavriil K. Khvorostin, Viktor V. Wagner, Georgy P. Boev, Petr V. Golubkov

For citation: Anikin V. M. To the History of the Physical and Mathematical Research Institute of Saratov State University. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 255–261 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-255-261>, EDN: DPGUD

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

Предыстория. 1917–1937 гг.

История образования в 1917 г. и последующего развития физико-математического факультета Саратовского государственного университета отражена в ряде публикаций (см., например, [1]). Для проведения исследований в области физики в Саратовском университете была создана солидная база: еще в 1913 г. был построен специальный корпус Физического института с первоклассной Большой физической аудиторией; первыми сотрудниками-физиками стали представители научной школы выдающегося физика П. Н. Лебедева, профессора Московского университета. Открытие факультета сопровождалось волной приезда видных столичных физиков и математиков (К. А. Леонтьев, С. А. Богуславский, В. В. Голубев, И. Ф. Полак, Г. Н. Свешников), решавших прикладные физико-технические задачи [2–5].

Уже на первом (организационном) съезде Российской ассоциации физиков (РАФ) в 1919 г. Физический институт стал членом Ассоциации, участвовал в ряде её мероприятий и съездов, а в 1928 г. сам встречал участников VI съезда РАФ [6, 7]. К тому времени физики университета убедительно продемонстрировали свои достижения.

В 1931 г. в связи с решением о профильной подготовке студентов в рамках специализированных вузов из Саратовского университета был выведен ряд факультетов для организации 8 независимых вузов города. Университет лишился корпусов, демонстрационных экспонатов, а также (самое, пожалуй, болезненное) значительной части профессорско-преподавательского состава. Проблему «кадрового голода» с энтузиазмом стал решать Г. К. Хворостин, математик из МГУ, в июне 1935 г. назначенный директором СГУ. Свою программу он изложил в университетской газете «За научные кадры» от 23 июня 1935 г.: «...Количество кафедр СГУ в этом году возрастет с 16 до 34. На занятие их приглашаются профессора Московского университета А. Хинчин, И. Петровский, А. Курош и В. Вагнер по математическим кафедрам и Д. Блохинцев по кафедре теоретической физики». Летом 1935 г. вернулись на работу в Саратов профессор-математик Г. П. Боев (из Иваново) [8], окончивший аспирантуру МГУ в 1930 г. Н. Г. Чудаков. Распоряжением Отдела университетов и научно-исследовательских учреждений Наркомпроса от 28 июня 1935 г. за СГУ «закреплялись» московские аспиранты Вагнер, Гордон, Симонов [9, л. 1].



В 1935 г. в университете стали работать выдающиеся ленинградские физики Владимир Пантелеймонович Жузе и Евгений Федорович Гросс, будущий член-корреспондент АН СССР [10]. Благодаря им в университете стали развиваться научно-учебные направления по физике полупроводников и спектроскопии. Эстафету от И. Ф. Полака по кафедре астрономии принял Павел Васильевич Вьюшков. Стали работать доцентами П. В. Голубков [11] и В. И. Калинин [12], выпускники педагогического факультета СГУ. Вместе с К. А. Леонтьевым их причисляют к родоначальникам радиофизического направления в университете.

Открытие исследовательского института

В 1937 г. в университете была образована структура, целью которой были координация и проведение актуальных научных исследований, имеющих не только фундаментальное, но и прикладное значение. Такой структурой стал научно-исследовательский институт математики, механики и физики, в котором предусматривалось наличие трех основных отделов:

- отдел математики со специальностями теория функций и дифференциальная геометрия;
- отдел механики со специальностями теория упругости и гидро- и аэродинамика;
- отдел физики со специальностями физика полупроводников, физика колебаний и теоретическая физика.

Торжественное открытие НИИ математики, механики и физики состоялось 20 мая 1937 г. в 9 часов вечера в Большой физической аудитории III учебного корпуса СГУ (тогда она именовалась аудиторией имени М. Горького). Отчет об этом событии университетская газета «Сталинец» опубликовала 22 мая 1937 г.

Направления работы института, увязанные с решением актуальных практических проблем в контексте Третьего пятилетнего плана развития народного хозяйства СССР (1938–1942), представил профессор Виктор Владимирович Вагнер, на которого были возложены обязанности директора института. В частности, говорилось о содействии решению задач в области тяжелой промышленности (в то время в Саратове разворачивалось строительство Государственного подшипникового завода ГПЗ-3), консультациях технических специалистов.

Обращает на себя внимание «математический акцент», сопровождавший церемонию открытия института: в тот же день в СГУ начала работу научная математическая конференция, в которой участвовали ведущие математики и механики из Москвы и Ленинграда. Среди них были И. И. Привалов, один из первых профессоров физико-математического факультета СГУ (1918–1921 гг.), будущий член-корреспондент АН СССР; А. Я. Хинчин, работавший в то время в СГУ, будущий член-корреспондент АН СССР; А. М. Лопшиц, заведующий кафедрой математики Московской инженерно-технической академии связи; С. Г. Лехницкий, возглавивший летом 1937 г. кафедру теории упругости СГУ, Н. А. Слѣзкин, защитивший докторскую диссертацию осенью 1937 г. Гости Саратова отметились и своими выступлениями при открытии института.



В. В. Вагнер, середина 1930-х гг. (оригинальное фото размещено в газете «Красная Звезда» № 119 (3064) от 26 мая 1935 г.)

Viktor V. Wagner, mid-1930s (the original photo is featured in the newspaper "Red Star" No. 119 (3064) from May 26, 1935)

Естественно, на церемонии открытия института присутствовали и сотрудники СГУ, в том числе директор СГУ Г. К. Хворостин и физик-профессор П. В. Голубков, возглавивший отдел физики НИИ.



Газета «Сталинец» также сообщала, что по случаю организации НИИ математики, механики и физики были получены приветственные телеграммы от различных научных организаций и отдельных ученых, в том числе от академиков С. И. Вавилова и А. Ф. Иоффе, представлявших физическую группу АН СССР, от заместителя начальника Центрального аэрогидродинамического института, будущего академика А. И. Некрасова.

В. В. Вагнер – первый руководитель НИИ математики, механики и физики

Назначение В. В. Вагнера исполняющим обязанности директора физико-математического института с позиции Г. К. Хворостина было вполне оправданным. 17 мая 1935 г. Вагнер блестяще защитил в Совете НИИ математики МГУ диссертацию «Дифференциальная геометрия неголомомных многообразий», и ему сразу же была присуждена ученая степень доктора физико-математических наук, минуя кандидатскую степень. Присутствовавший на защите Г. К. Хворостин немедленно пригласил В. В. Вагнера на работу в СГУ¹. Однако в 1937 г. Наркомпрос не торопился с утверждением кандидатуры Вагнера на пост и. о. директора института: он проходил в Наркомате как ... не имеющий ученой степени. А дело было в том, что официальное решение ВАК о присуждении Вагнеру ученой степени состоялось только 11 января 1938 г. [9, л. 14]. Поэтому В. В. Вагнера до этого времени успели и принять на пост и. о. директора (с 1 сентября 1937 г.) и согласиться, следуя его желанию, на его увольнение (с 1 июня 1938 г.) [9, л. 8, 12].

Обстоятельства защиты В. В. Вагнером диссертации отражают высокий научный уровень его работы. В архиве кафедры дифференциальной геометрии МГУ хранится недатированная фотография, которая, как представляется автору, могла быть сделана в период проводившейся в Москве с 17 по 23 мая 1934 г. Первой международной конференции по тензорной дифференциальной геометрии и ее приложениям. Присутствующие слушают выступление голландского академика Яна Арнольдуса Схоутена (Jan Arnoldus Schouten). Среди участников конференции – 12 иностранных математиков из 7 стран, многочисленные советские представители. На конференции 17 мая с докладом «Дифференциальная геометрия неголомомных многообразий» выступил В. В. Вагнер (он хорошо виден на фото). Месяц спустя он повторил свой доклад на секции «Геометрия» Второго Всесоюзного математического съезда (24–30 июня 1934 г.) [13].

Благожелательная обстановка, сложившаяся при выступлении В. В. Вагнера и на международной конференции 1934 г., и на собственно защите им диссертации в 1935 г., отражены журналистом Е. Уберского в стиле того времени в заметке «Люди нашей страны». Текст и сопровождавшее его фото Виктора Вагнера были опубликованы в газете «Красная Звезда» 26 мая 1935 г.:

«На кафедру международной конференции математиков поднялся молодой человек. <...> Маститые математики настороженно ждали речи юного советского ученого. Но когда Виктор Вагнер обратился к аудитории на английском языке и в зале зазвучали подкрепленные глубокой теорией математические выкладки, люди науки стали слушать доклад.

¹ Устно сделанное приглашение два месяца не подкреплялось документально, что сильно беспокоило В. В. Вагнера, как это видно из хранящегося в архиве СГУ [9, л. 2, 2 об., 3] его письма к Г. К. Хворостину от 17 июня 1935 г.:

«Многоуважаемый Гариил Кириллович!

Приближается конец учебного года в Академии связи, и я должен буду подать рапорт об уходе. Перед этим было бы желательно оформление моего назначения в Саратов, так чтобы я мог сослаться на какой-либо официальный документ. Поэтому я прошу Вас сообщить, как в настоящее время обстоит с этим дело. Вениамин Федорович [Каган] тоже находит необходимым перед уходом из Академии более определенно выяснить вопрос с Саратовом.

Кроме этого, меня интересует вопрос с квартирой, которому я придаю большое значение. Как я Вам уже говорил, мне нужна квартира не менее двух комнат, площадью не менее 32–35 кв. м. с отдельной кухней, в крайнем случае кухней могут пользоваться еще одна – две семьи. Перед окончательным переездом и перевозкой вещей я хотел бы приехать один и посмотреть квартиру. Если бы это было можно, я хотел бы даже переехать в Саратов в июле после окончания занятий в Академии.

Недавно я встретил Прадолюбова, и мы условились с Вениамином Федоровичем вместе с ним обсудить вопросы, связанные с преподаванием геометрии и программой. Правдолюбов передает Вам список иностранной литературы по геометрии, которую нужно было бы выписать для библиотеки.

Жду Вашего ответа.

Уважающий Вас В. Вагнер

17/VI 35

PS Вместе с моим письмом Вениамин Федорович (В. Ф. Каган – научный руководитель Вагнера. – Авт.) просил послать его письмо. Адрес: Москва-135, Шоссе энтузиастов, Академия связи, кв. 18».

Официальное приглашение было подписано Хворостинным 5 июля 1935 года. Вагнер приглашался на должность заведующего специально организованной для него кафедры геометрии. Ему предоставлялась квартира со всеми удобствами, университет брал на себя и расходы по переезду (в то время он вместе с матерью жил в Москве). (ГАСО. Ф. Р-3724. Д. 114. Л. 1. Данные Ю. Г. Степанова и Е. Е. Фефер).



В кулуарах конференции профессора и доктора наук поражаются истории Виктора Вагнера. Он – педагог далекой саратовской школы крестьянской молодежи, экстерном окончил Московский университет. Исключительные способности помогли ему не только сдать экзамен, но и остаться преподавателем университета.

В майский день этого года он [Вагнер] защищал диссертацию в Академии Наук СССР. За столом оппонентов сидели светила математической мысли Союза и известный математик голландец Схоутен.

Виктор Вагнер прочел диссертацию. Люди науки окружили Вагнера и в волнении пожимали ему руки, а голландский ученый стоял в стороне и, приложив руку к сердцу, шептал:

– Великолепно! Каких людей выращивает Советская страна! Какая замечательная молодежь!..

Виктор Вагнер в 26 лет перешагнул ступень кандидата и сразу получил звание доктора. Доктор науки – это высшая ученая степень. Сейчас Виктор Вагнер – преподаватель математики Академии связи. Он вспоминает бессонные ночи в саратовской глуши², вспоминает трепет на мировой конференции, вспоминает волнения в Академии наук, и все это у него выливается в чувство глубокой благодар-

ности своей родине, ее партии, вождям и великому Сталину.

Молодой ученый Вагнер отдает все свои знания, чтобы как можно лучше, полноценнее выполнять наказ вождя о выращивании людей, овладевших техникой. В Академии связи, где он работает, его группы лучшие».

Эпилог

С осени 1938 г. обязанности директора института (по совместительству) исполнял профессор Георгий Петрович Боев (его назначение подтверждено решением Главного управления высшими учебными заведениями Наркомпроса РСФСР от 20 апреля 1939 г.).

С началом Великой Отечественной войны научно-исследовательский институт математики, механики и физики был ликвидирован, но уже 18 июля 1945 г. постановлением Правительства (СНК) СССР в СГУ был образован Научно-исследовательский институт механики и физики,



На заседании Первой международной конференции по тензорной дифференциальной геометрии и ее приложениям (Москва, май 1934 г.). *Выступает* Я. А. Схоутен. Рядом с ним – Г. Б. Гуревич и А. Н. Колмогоров. *Сидят*: 1) за дальним столом (слева направо) – С. П. Фиников, **Г. К. Хворостин**, А. М. Лопшиц, П. А. Широков, И. И. Привалов, **В. В. Вагнер**, А. А. Мочульский, М. Я. Выгодский; 2) напротив, за тем же столом (слева направо) – Н. К. Бари, С. Д. Россинский, С. В. Бахвалов; 3) за столом *перед выступающим* (слева направо) – Ю. А. Рожанская, Я. С. Дубнов, ?, Г. М. Шапиро, ?, И. Н. Бронштейн, Н. А. Глаголев; 4) с другой стороны этого стола (слева направо) – жена А. Гоборского, Э. Бортолотти (Италия), А. Гоборский (Польша), А. Душек (Австрия), В. Хловати (Чехословакия), ?, В. В. Степанов. Источник: Исторические фотографии из архива кафедры дифференциальной геометрии МГУ. URL: <http://dfgm.math.msu.ru/history/old-pics.html> (дата обращения: 31.12.2024)

At a session of the First International Conference on Tensor Differential Geometry and Its Applications (Moscow, May 1934). J. A. Schouten is speaking. Next to him are G. B. Gurevich and A. N. Kolmogorov. Sitting: 1) at the far table (left to right) – S. P. Finikov, **G. K. Khvorostin**, A. M. Lopshits, P. A. Shirokov, I. I. Privalov, **V. V. Wagner**, A. A. Mochulsky, M. Ya. Vygotsky; 2) opposite, at the same table (left to right) – N. K. Bari, S. D. Rossinsky, S. V. Bakhvalov; 3) at the table in front of the speaker (from left to right) – Yu. A. Rozhanskaya, Ya. S. Dubnov, ?, G. M. Shapiro, ?, I. N. Bronstein, N. A. Glagolev; 4) on the other side of this table (from left to right) – A. Goborsky's wife, E. Bortolotti (Italy), A. Goborsky (Poland), A. Dusek (Austria), V. Chlovati (Czechoslovakia), ?, V. V. Stepanov. Source: Historical photographs from the archive of the Department of Differential Geometry, Moscow State University. Available at: <http://dfgm.math.msu.ru/history/old-pics.html> (accessed December 31, 2024)

²В. В. Вагнер родился 4 ноября 1908 г. в Саратове. В Балашове, куда семья переехала в 1914 г., в 1924 г. окончил школу II ступени, а в 1927 г. – Педагогический техникум. В 1927–1930 гг. работал воспитателем в Балашовском детском доме, преподавателем в школе крестьянской молодежи в с. Ивановка 2-я. И в эти же годы заочно (в качестве экстерна) учился на физико-техническом отделении педагогического факультета МГУ-2, который окончил в 1930 г. [9, л. 19, 19 об., 40].



который возглавил профессор Петр Васильевич Голубков [14].

Автор выражает благодарность сотрудникам газеты «Красная Звезда» за присланную газетную публикацию о В. В. Вагнере 1935 г., являющуюся для Саратовского университета интересным историческим свидетельством.

Список литературы

1. Аникин В. М. Физико-математический факультет Саратовского университета (1917–1945) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Физика. 2018. Т. 18, вып. 1. С. 64–79. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2018-18-1-64-79>
2. Голубков П. В. Константин Александрович Леонтьев // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Физика. 2014. Т. 14, вып. 1. С. 65–68. EDN: RGAWEB
3. Аникин В. М. Профессор Саратовского и Московского университетов Сергей Анатольевич Богуславский (1883–1923) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Физика. 2024. Т. 24, вып. 2. С. 180–193. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-2-180-193>, EDN: UXABTF
4. Аникин В. М. Профессор, декан, ректор Саратовского университета Владимир Васильевич Голубев. 2. «Двенадцатилетнее пребывание в Саратове сыграло в моей жизни исключительное значение» // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Физика. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 170–188. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2022-22-2-170-188>
5. Аникин В. М. Профессор астрономии Саратовского университета Иосиф Фёдорович Полак (1881–1954) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Физика. 2020. Т. 20, вып. 2. С. 144–159. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2020-20-2-144-159>
6. 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/10.31857/S0869587320010028>
7. 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
8. Аникин В. М. Профессор Саратовского университета Георгий Петрович Боев (1898–1959) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Физика. 2024. Т. 24, вып. 3. С. 306–322. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-3-306-322>, EDN: ZZBMAX
9. Архив Саратовского университета. Личное дело Вагнера Виктора Владимировича. 89 л.
10. Усанов Д. А. К 100-летию профессора Владимира Пантелеймоновича Жузе // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Физика. 2005. Т. 5, вып. 1. С. 108–109.
11. Дмитриев Б. С. Пётр Васильевич Голубков // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Физика. 2014. Т. 14, вып. 1. С. 69–75.
12. Анищенко В. С. Профессор В. И. Калинин и университетское образование // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Физика. 2007. Т. 7, вып. 1. С. 58–64.
13. Лапко А. Ф., Люстерник Л. А. Математические съезды и конференции в СССР // Успехи математических наук. 1957. Т. 12, вып. 6 (78). С. 47–130.
14. Овчинников С. В. Научно-исследовательский институт механики и физики Саратовского государственного университета: основные вехи истории // Очерки истории физико-математического образования в Саратовском университете / под общ. ред. В. М. Аникина. Саратов : Издательство Саратовского университета, 2022. Вып. 4. С. 109–121.

References

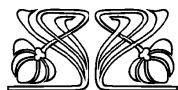
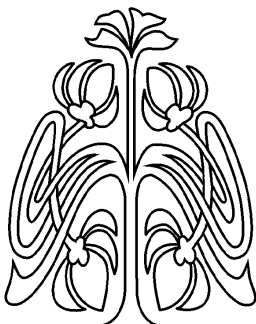
1. Anikin V. M. Faculty of Physics and Mathematics of Saratov State University (1917–1945). *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2018, vol. 18, iss. 1, pp. 64–79 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2018-18-1-64-79>
2. Golubkov P. V. Konstantin Aleksandrovich Leont'ev // *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2014, vol. 14, iss. 1, pp. 65–68 (in Russian). EDN: RGAWEB
3. Anikin V. M. Professor at Saratov and Moscow Universities Sergei A. Boguslavsky (1883–1923). *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2024, vol. 24, iss. 2, pp. 180–193 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-2-180-193>, EDN: UXABTF
4. Anikin V. M. Professor, dean and rector of Saratov University Vladimir V. Golubev. 2. “The twelve-year stay in Saratov played an exceptional meaning in my life”. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2022, vol. 22, iss. 2, pp. 170–188 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2022-22-2-170-188>
5. Anikin V. M. Professor of Astronomy of Saratov State University Joseph Fedorovich Polak (1881–1954). *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2020, vol. 20, iss. 2, pp. 144–159 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2020-20-2-144-159>
6. Anikin V. M. Volga Congress as a mirror of the development of physical sciences in the 1920s. On the 100th anniversary of the founding of the Russian Association of Physicists. *Vestnik Rossijskoj Akademii Nauk*, 2020, vol. 90, no. 1, pp. 81–88 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S0869587320010028>
7. 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
8. Anikin V. M. Professor of Saratov University Georgy P. Boev (1898–1959). *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2024, vol. 24, iss. 3, pp. 306–322



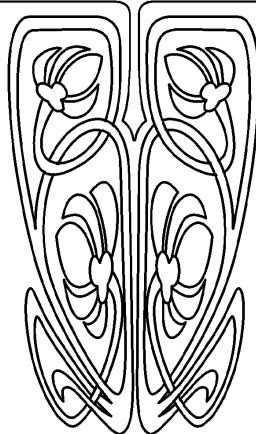
- (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2024-24-3-306-322>, EDN: ZZBMAX
9. *Archive of Saratov State University*. Personal file of Viktor V. Wagner. 89 sh. (in Russian).
10. Usanov D. A. On the 100th anniversary of Professor Vladimir P. Zhuse. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2005, vol. 5, iss. 1, pp. 108–109 (in Russian).
11. Dmitriev B. S. Petr V. Golubkov. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2014, vol. 14, iss. 3, pp. 69–75.
12. Anishchenko V. S. Professor V. I. Kalinin and university education. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2008, vol. 8, iss. 1, pp. 58–64 (in Russian).
13. Lapko A. F., Lyusternik L. A. Mathematical congresses and conferences in the USSR. *Russian Mathematical Surveys*, 1957, vol. 12, iss. 6 (78), pp. 47–130 (in Russian).
14. Ovchinnikov S. V. Research Institute of Mechanics and Physics of Saratov State University: main milestones of history. *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. 4, pp. 109–121 (in Russian).

Поступила в редакцию 20.03.2025; одобрена после рецензирования 23.04.2025;
принята к публикации 28.04.2025; опубликована 30.06.2025

The article was submitted 20.03.2025; approved after reviewing 23.04.2025;
accepted for publication 28.04.2025; published 30.06.2025



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. 2025. Том 25, выпуск 2

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

