

ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ

2024, ТОМ 24, НОМЕР 3 (МАЙ–ИЮНЬ)

ISSN 2226-1494 (PRINT), 2500-0373 (ONLINE)

ОПТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Оптические свойства границы раздела тонких пленок оксидов индия и олова с лазерно-осажденными одностенными углеродными нанотрубками	Тойка А.С., Каманина Н.В.	339
Применение ксантеновых флуоресцентных красителей для обнаружения микропластика в почве и проведения фитотестов	Носова А.О., Успенская М.В.	348
Исследование влияния управляющего напряжения фазового модулятора на основе ниобата лития на величину паразитной амплитудной модуляции и распределение интенсивности оптического излучения на торцах канальных волноводов	Шулепова А.В., Шулепов В.А., Стригалева В.Е.	357
Оценка количественного состава ингибиторов гидратообразования по их инфракрасным спектрам	Кожеева Ю.С., Носенко Т.Н., Успенская М.В.	366
Магнитооптические свойства молекул атмосферного воздуха (на англ. яз.)	Джоби С.Х., Накарми Д.Д., Ядав К., Гупта С.П.	375
Фемтосекундная лазерная модификация золь-гель пленок ZnO:Ag с проявлением дихроизма	Греско В.Р., Сергеев М.М., Смирнова В.В., Долгополов А.Д., Сокура Л.А., Костюк Г.К., Григорьев Е.А.	384

ФОТОНИКА И ОПТОИНФОРМАТИКА

Оценка плотности плазмы в воде на основе теории Келдыша при изменении длины волны накачки (на англ. яз.)	Хилал Ш., Исмагилов А.О., Цыпкин А.Н., Мельник М.В.	399
Люминесцентные и колориметрические свойства покрытых оболочкой диоксида кремния сферических нанокристаллов теллурида кадмия во внешнем электрическом поле	Дайбаге Д.С., Амброзевич С.А., Захарчук И.А., Осадченко А.В., Селюков А.С.	406

АВТОМАТИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ И РОБОТОТЕХНИКА

Синтез наблюдателя электродвижущей силы вращения синхронного двигателя с возбуждением от постоянных магнитов с переключаемой структурой и самонастраивающимися подсистемами фильтрации и оценки углового положения	Нос О.В., Пудкова Т.В., Нос Н.И.	415
--	----------------------------------	-----

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Совершенствование алгоритма обработки данных от мультисенсорной системы в задачах определения показателей качества растительных масел (на англ. яз.)	Семенов В.В.	424
Совместное легирование тетрабората лития переходными и щелочными металлами	Захарчук И.А., Дайбаге Д.С., Осадченко А.В., Данилкин М.И., Амброзевич С.А., Селюков А.С.	431
Анализ химических взаимодействий при заполнении цезием газовой ячейки квантового магнитометра	Юльметова О.С., Щербак А.Г., Решетняк П.Е., Завитаев А.С., Шевченко А.Н., Юльметова Р.Ф.	438
Полимерно-солевой синтез и исследование структуры нанопорошков модифицированного ванадием алюмоиттриевого граната	Евстропьев С.К., Островский В.А., Макаров К.Н., Булыга Д.В., Волынкин В.М., Сандуленко А.В., Дукельский К.В., Полищук Г.С.	448

КОМПЬЮТЕРНЫЕ СИСТЕМЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Повышение безопасности медицинских данных в облачных средах с помощью двойной аутентификации и оптимального шифрования с настройкой ключей (на англ. яз.)	Аравиндакшан Х.А., Ренгасами П.	456
Устранение искажений слабых изображений астрономических объектов на примере Сатурна, Юпитера и их спутников	Сизиков В.С., Руценко Н.Г.	464
Метод формирования сегментов информационной последовательности с использованием функционала качества моделей обработки	Тихонов Д.Д., Лебедев И.С.	474
Метод удаления размытия видеоизображения на смартфоне при движении (на англ. яз.)	Саллама Р. А.	483
Подход к обнаружению неконвенциональной пиксельной атаки на нейронные сети обработки изображений методами статистического анализа (на англ. яз.)	Есипов Д.А.	490

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

О влиянии сосредоточенного включения на спектр собственных колебаний струны и балки Бернулли–Эйлера	Вавилов Д.С., Головина В.В., Кудрявцев А.А.	500
Восстановление нестационарного теплового потока от аккумулятора тепловой энергии путем решения обратной задачи теплопроводности	Пилипенко Н.В., Колодийчук П.А., Захарова В.Ю., Файзуллин Р.О.	505
Применение теории нечетких множеств при решении задач управления временным ресурсом радиолокационной станции мониторинга космического пространства	Бабкин Ю.В., Зверев Г.П., Тимошенко А.В., Перлов А.Ю., Булатов М.Ф.	513
Количественная оценка и моделирование биомеханических характеристик голеностопного сустава	Мусалимов В.М., Перепелкина С.Ю., Гапеева Е.Н., Паасуке М.А., Эрелине Я.Я., Ерофеев М.А.	520

Главный редактор — В.О. Никифоров, д.т.н., профессор

Editor-in-Chief — Vladimir O. Nikiforov, D.Sc., Professor

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Беззатеев С.В. — д.ф.-м.н., доцент (Россия)
Беликов А.В. — д.ф.-м.н., профессор (Россия)
Бессмертный И.А. — д.т.н., профессор (Россия)
Бобцов А.А. — д.т.н., профессор (Россия)
Бухановский А.В. — д.т.н. (Россия)
Волков К. Н. — д.ф.-м.н. (Великобритания)
Дукельский К.В. — д.т.н., доцент (Россия)
Ефимов Д.В. — PhD (Франция)
Заколдаев Д.А. — к.т.н., доцент (Россия)
Иорш И.В. — д.ф.-м.н. (Россия)
Кармановский Н.С. (заместитель главного редактора) — к.т.н., доцент (Россия)
Комаров И.И. — к.ф.-м.н., доцент (Россия)
Матвеев Ю.Н. — д.т.н. профессор (Россия)
Никоноров Н.В. — д.ф.-м.н., профессор (Россия)
Полищук Г.С. — к.т.н. (Россия)
Романов А.Е. — д.ф.-м.н., профессор (Россия)
Сидоркина И.Г. — д.т.н., профессор (Россия)
Степанов О.А. — д.т.н., профессор (Россия)
Татарникова Т.М. — д.т.н., доцент (Россия)
Тимофеев А. В. — д.т.н. (Казахстан)
Успенская М.В. — д.т.н., профессор (Россия)
Цыпкин А.Н. — д.ф.-м.н. (Россия)

Ответственный секретарь — И.В. Малькова

Учредитель: Университет ИТМО

Издание зарегистрировано в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (свидетельство ПИ №ФС77-67990 от 6 декабря 2016 г.).

Языки журнала: русский, английский.

ISSN 2226-1494 (print version), ISSN 2500-0373 (online version)

Англоязычное название: «Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics». Транслитерированное название: «Nauchno-Tekhnicheskii Vestnik Informatsionnykh Tekhnologii, Mekhaniki i Optiki». Сокращенное название: «Sci.Tech. J. Inf. Technol. Mech. Opt.»

Журнал включен в каталог периодических изданий Ulrich's Periodical Directory.

Журнал входит в крупнейшие международные реферативные и наукометрические базы Scopus, EBSCO, ProQuest, EastView, ИВИС и другие.

Журнал входит в утвержденный Высшей аттестационной комиссией «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, выпускаемых в Российской Федерации, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук».

Периодичность издания — 6 выпусков в год.

Плата за публикации и редактирование не взимается.

Редакторы: Ю.В. Михайлова, Л.Н. Точилина, Т.В. Точилина
Перевод — Н.А. Корнев
Компьютерная верстка — Е.С. Егорова
Сайт — К.В. Малькова

Оф. 2136, Университет ИТМО, ул. Ломоносова, д. 9,
Санкт-Петербург, Российская Федерация, 191002

Телефон (812) 480 02 75
<http://ntv.ifmo.ru>
E-mail: ntvitmo@itmo.ru

Статьи Журнала доступны по лицензии Creative Commons
«Attribution-NonCommercial» 4.0 Всемирная.

EDITORIAL BOARD

Sergey V. Bezzateev — D.Sc., Associate Professor (Russia)
Andrey V. Belikov — D.Sc., Professor (Russia)
Igor A. Bessmertny — D.Sc., Professor (Russia)
Alexey A. Bobtsov — D.Sc., Professor (Russia)
Alexandr V. Boukhanovsky — D.Sc. (Russia)
Konstantin N. Volkov — D.Sc. (Great Britain)
Konstantin V. Dukelskii — D.Sc., Associate Professor (Russia)
Denis V. Efimov — PhD (France)
Danil A. Zakoldaev — PhD, Associate Professor (Russia)
Ivan V. Iorsh — D.Sc. (Russia)
Nikolai S. Karmanovskiy (Deputy Chief Editor) — PhD, Associate Professor (Russia)
Igor I. Komarov — PhD, Associate Professor (Russia)
Iuri N. Matveev — D.Sc., Professor (Russia)
Nikolay V. Nikonorov — D.Sc., Professor (Russia)
Grigori S. Polishchuk — PhD (Russia)
Alexey E. Romanov — D.Sc., Professor (Russia)
Irina G. Sidorkina — D.Sc., Professor (Russia)
Oleg A. Stepanov — D.Sc., Professor (Russia)
Tatiana M. Tatarnikova — D.Sc., Associate Professor (Russia)
Andrey V. Timofeev — Dr. habil. Sc. (Kazakhstan)
Mayya V. Uspenskaya — D.Sc., Professor (Russia)
Anton N. Tsyppkin — D.Sc., Professor (Russia)

Executive secretary — Irina V. Malkova

Founder: ITMO University

Publication is registered by the Federal Inspectorate Service for Communication, Information Technologies and Communication Media, certificate PI FS77-67 990 dated December, 6th, 2016.

Languages of the journal: Russian, English

ISSN 2226-1494 (print version), ISSN 2500-0373 (online version)

The English title is "Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics".

Transliterated title is "Nauchno-Tekhnicheskii Vestnik Informatsionnykh Tekhnologii, Mekhaniki i Optiki".

Abbreviated parallel title: "Sci.Tech. J. Inf. Technol. Mech. Opt."

The journal is catalogued in Ulrich's Periodical Directory.

The journal is included in the largest international abstract and scientometric databases Scopus, EBSCO, ProQuest, East View, EVIS and others.

The journal is included in the "List of leading scientific journals and periodicals under review in the Russian Federation, where the main scientific results of theses for the PhD and doctor of sciences degree must be published" approved by the Higher Attestation Commission.

Publication frequency is 6 times a year.

Publication and editing are free of charge.

Editors: Yulia V. Mikhailova, Lyubov N. Tochilina, Tatiana V. Tochilina
English Language Technical Editor — Nikolay A. Kornev
Computer layout — Ekaterina S. Egorova
Website — Kseniia V. Malkova

of. 2136, ITMO University, Lomonosova Street, 9,
St.Petersburg, 191002, Russia

Phone (812) 480 02 75
<http://ntv.ifmo.ru/en>
E-mail: ntvitmo@itmo.ru



Подписано к печати 01.06.2024 Тираж 350 экз. Заказ № 99 (151)

Издание Университета ИТМО

Отпечатано в ООО «Университетские телекоммуникации»

Адрес: 199034, Санкт-Петербург, Биржевая линия, д. 16

© Университет ИТМО

ОПТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ И ТЕХНОЛОГИИ OPTICAL ENGINEERING

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-339-347

УДК 535.016

Оптические свойства границы раздела тонких пленок оксидов индия и олова с лазерно-осажденными одностенными углеродными нанотрубками

Андрей Сергеевич Тойка[✉], Наталия Владимировна Каманина

^{1,2} Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, 197022, Российская Федерация

^{1,2} Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Гатчина, 188300, Российская Федерация

² НПО «Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, 192171, Российская Федерация

¹ astoikka.nano@gmail.com[✉], <https://orcid.org/0000-0002-8694-8497>

² nvkamanina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2903-2685>

Аннотация

Введение. Представлены результаты исследования оптических свойств тонких пленок на основе оксидов индия и олова (Indium Tin Oxide, ITO) с одностенными углеродными нанотрубками. **Метод.** Тонкие пленки ITO напылялись на подложки стекла К8 методом лазерно-ориентированного осаждения. Этим же методом на поверхность ITO наносились одностенные углеродные нанотрубки. Для варьирования параметров границы раздела применялась перестройка средней напряженности электрического поля в процессе осаждения в диапазоне 100–600 В/см. Идентификация структур производилась методом эллипсометрии в спектральном диапазоне 200–800 нм. Для интерпретации результатов эллипсометрии тонких пленок ITO на стеклянных подложках К8 применялись совместно модели Коши (для подложек) и Лоренца (для ITO). Анализ границы раздела ITO с углеродными нанотрубками проводился методом аппроксимации сплошной среды и с использованием модели Лоренца с несколькими осцилляторами. **Основные результаты.** Показано, что при лазерно-ориентированном осаждении углеродных нанотрубок на поверхность тонких пленок ITO, согласно методу аппроксимации сплошной среды, толщина границы раздела ITO–углеродные нанотрубки варьируется в диапазоне 23–36 нм при содержании углеродных нанотрубок в диапазоне 30–64 % на границе раздела. Рост данных параметров коррелирует с увеличением средней напряженности электрического поля в процессе осаждения углеродных нанотрубок. В соответствии с моделью Лоренца наблюдается длинноволновый сдвиг пиков коэффициентов экстинкции и снижение показателя преломления границы раздела в видимой области. Данный эффект можно объяснить имплантацией углеродных нанотрубок в ITO. При увеличении напряженности электрического поля повышается вклад лазерно-осажденных углеродных нанотрубок в границу раздела ITO–углеродные нанотрубки, который сопровождается уменьшением показателя преломления в видимой области и длинноволновым сдвигом пиков коэффициентов экстинкции. **Обсуждение.** Полученные результаты свидетельствуют о формировании композитной структуры на основе ITO с углеродными нанотрубками, оптическими свойствами которой можно управлять путем изменения средней напряженности электрического поля в процессе лазерно-ориентированного осаждения. Указанные структуры могут быть использованы при проектировании элементов оптической электроники в случаях необходимости оптического согласования с соседними функциональными слоями.

Ключевые слова

ITO, оксиды индия и олова, одностенные углеродные нанотрубки, граница раздела, лазерный ориентированный метод осаждения, эллипсометрия, оптические свойства

Благодарности

Исследование частично поддержано грантом Российского научного фонда № 24-23-00021.

Ссылка для цитирования: Тойка А.С., Каманина Н.В. Оптические свойства границы раздела тонких пленок оксидов индия и олова с лазерно-осажденными одностенными углеродными нанотрубками // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 3. С. 339–347. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-339-347

Optical properties of the interface between indium tin oxides thin films and laser-deposited single-walled carbon nanotubes

Andrei S. Toikka¹✉, Natalia V. Kamanina²

^{1,2} Saint Petersburg Electrotechnical University “LETI”, Saint Petersburg, 197022, Russian Federation

^{1,2} Petersburg Nuclear Physics Institute — National Research Center “Kurchatov Institute”, Gatchina, 188300, Russian Federation

² Research and Production Association “Vavilov State Optical Institute”, Saint Petersburg, 192171, Russian Federation

¹ astoikka.nano@gmail.com✉, <https://orcid.org/0000-0002-8694-8497>

² nvkamanina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2903-2685>

Abstract

The results of a study of the optical properties of thin films based on indium tin oxides (ITO) with single-walled carbon nanotubes are presented. ITO thin films were deposited onto K8 crown glass substrates using laser-oriented deposition. Using the same method, single-walled carbon nanotubes were deposited onto the ITO surface. To vary the parameters of the interface, the average electric field strength in the range of 100–600 V/cm was adjusted during the deposition process. Identification of the structures was carried out by ellipsometry in the spectral range of 200–800 nm. To interpret the ellipsometry results of ITO thin films on K8 crown glass substrates, the Cauchy (for substrates) and Lorentz (for ITO) models were used together. The ITO–carbon nanotubes interface analysis was carried out by effective medium approximation and the Lorentz model using several oscillators. It has been shown, that in laser-oriented deposition of carbon nanotubes onto the surface of ITO thin films, according to the effective medium approximation, the thickness of the carbon nanotubes-ITO interface varies in the range of 23–36 nm with the percentage of carbon nanotubes in the range of 30–64 % at the interface. The increase in these parameters correlates with an increase in the average electric field strength during the deposition of carbon nanotubes. In accordance with the Lorentz model, a long-wavelength shift of the extinction coefficient peaks and a decrease in the refractive index of the interface in the visible region are observed. This phenomenon is caused by the implantation of carbon nanotubes into ITO. As the electric field strength increases, the contribution of laser-deposited carbon nanotubes to the ITO–carbon nanotubes interface increases, which is accompanied by a decrease in the refractive index in the visible region and a long-wavelength shift of the extinction coefficient peaks. The data obtained indicate the formation of a composite structure based on ITO with carbon nanotubes, the optical properties of which can be controlled by the average electric field strength during the laser-oriented deposition. These structures can be used in the design of optical electronics elements problems in cases where optical matching with adjacent functional layers is necessary.

Keywords

ITO, single-walled carbon nanotubes, interface, laser-oriented deposition method, ellipsometry, optical properties

Acknowledgements

Research was partially supported by the Russian Science Foundation, grant No. 24-23-00021.

For citation: Toikka A.S., Kamanina N.V. Optical properties of the interface between indium tin oxides thin films and laser-deposited single-walled carbon nanotubes. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 339–347 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-339-347

Введение

Оксиды индия и олова (Indium Tin Oxide, ITO) — прозрачный в видимой и ближней инфракрасной областях полупроводник с относительно низким удельным электрическим сопротивлением [1]. Благодаря возможности перестройки таких параметров, как концентрация и подвижность носителей заряда [2], свободная поверхностная энергия, сродство к электрону, тонкие пленки на основе ITO являются востребованным материалом для прозрачных электрических контактов в оптоэлектронных устройствах [3].

В контексте рассмотрения оптических свойств ITO, необходимо исследовать проблему согласования показателя преломления и коэффициента экстинкции ITO с граничащими слоями для уменьшения потерь на отражение [4]. Метод решения данной проблемы зависит от рабочей спектральной области. Так, например, при оптимизации вблизи края собственного поглощения, эффективным способом является перестройка оптической ширины запрещенной зоны при варьировании концентрации носителей. Поскольку ITO является вырожденным полупроводником *n*-типа, изменение оп-

тической ширины запрещенной зоны, при реализации эффекта Бурштейна–Мосса, может достигать долей электронвольт [5]. Варьирование оптических свойств в инфракрасной области спектра может осуществляться путем изменения параметров плазмонного резонанса, которые зависят от концентрации и подвижностей носителей заряда [6]. Существенных результатов в изменении физических свойств тонких пленок на основе ITO удается получить при использовании наночастиц. В работе [7] улучшены частотные свойства при легировании ITO наночастицами оксида меди (CuO). При использовании оксида церия (CeO₂) в качестве легирующего материала ITO увеличены оптическая ширина запрещенной зоны и пропускание в ультрафиолетовой и видимой областях спектра [8]. В работе [9] ITO структурированы углеродными нанотрубками (УНТ) золь-гель методом, в результате увеличены оптическая ширина запрещенной зоны и оптическое пропускание относительно чистого ITO.

Настоящая работа является продолжением цикла работ по исследованию лазерно-осажденных одностенных УНТ на свойства тонких пленок ITO. Ранее [10] было показано увеличение механической и лазерной

прочности, уменьшение сопротивления, изменение механизмов смачивания, а также особенности применения тонких пленок на основе ИТО с УНТ в жидкокристаллической оптике и микрофлюидных приложениях.

Цель работы — выявление оптических свойств и геометрических параметров систем: слоя УНТ, границы раздела УНТ с ИТО, а также ИТО, полученных методом лазерно-ориентированного осаждения. Мотивация проводимого исследования обусловлена необходимостью предварительного расчета оптических свойств оптоэлектронных устройств с использованием тонких пленок на основе ИТО с УНТ.

Материалы и методы

Формирование тонких пленок ИТО на стеклянных подложках К8 осуществлено методом лазерно-ориентированного осаждения (Laser oriented deposition, LOD) [11] с использованием CO₂-лазера ($\lambda = 10,6$ мкм; непрерывный режим с мощностью 30 Вт и диаметром пучка 5 мм), который экспонировал осаждаемый материал.

Источником ИТО являлись гранулы марки Ceras. Inc. с составом (In₂O₃)_{0,9}–(SnO₂)_{0,1}. Затем на пленки ИТО LOD-методом наносились одностенные УНТ марки Aldrich (No. 704121¹, преимущественная хиральность (7,6), средний диаметр 0,83 нм).

При этом в процессе осаждения УНТ использовано управляющее поле со значениями средней напряженности E равными 100, 200 и 600 В/см, которое было направлено перпендикулярно плоскости образцов. Для сравнения морфологии поверхностей исследуемых структур использован сканирующий электронный микроскоп SU7000 (Hitachi) с детектором вторичных электронов. Исследование рефрактивных свойств выполнено на эллипсометре J.A. Woolam M-2000RCE. Для этого в диапазоне 200–800 нм и углах падения α , равных 65°, 70°, 75° относительно нормали к поверхности образцов, были измерены комплексные показатели отражения для s - и p -поляризованного излучения (r_p и r_s) в 9 точках с отступом 5 мм относительно друг друга. Для интерпретации результатов эллипсометрии применен подход Джонса, где комплексные коэффициенты отражения r_p и r_s связаны с комплексными показателями преломления граничащих сред N и эллипсометрическими параметрами ψ и Δ [12]:

$$\begin{cases} N_i = n_i + ik_i \\ \frac{r_p}{r_s} = \frac{N_1 \cos \alpha - N_0 \cos \varphi}{N_1 \cos \alpha + N_0 \cos \varphi} = \tan \psi e^{i\Delta} \end{cases},$$

где n — показатель преломления; k — коэффициент экстинкции.

Излучение поступает из среды «0» под углом падения α , часть светового потока отражается с коэффи-

циентами r_p и r_s , оставшаяся — преломляется в среду «1» под углом φ .

В настоящей работе задача эллипсометрии подложек К8 и тонких пленок ИТО заключается в поиске таких значений оптических параметров и толщины, при которых эллипсометрические параметры ψ и Δ , предложенные в модели, будут наиболее сильно соответствовать экспериментальным значениям. Критерием соответствия является среднеквадратическая ошибка (MSE) [12]:

$$MSE = 1000 \sqrt{\frac{1}{3n - m} \sum_{i=1}^l [(\psi_i^{fit} - \psi_i^{exp})^2 + (\Delta_i^{fit} - \Delta_i^{exp})^2]},$$

где l — количество итераций (в диапазоне 200–800 нм, $n = 378$); m — количество параметров заполнения (n , k , шероховатость, толщина); i — номер итерации; «fit» и «exp» — данные на основе модели и эксперимента.

Выполним аппроксимацию оптических свойств подложки К8 с помощью модели Коши [12]:

$$\begin{cases} n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \\ k(\lambda) = k_{amp} \exp[g(\lambda - \lambda_{edge})] \end{cases},$$

где A , B , C , g — параметры заполнения; k_{amp} — амплитуда экстинкции; λ_{edge} — край поглощения; λ — длина волны.

Рассчитаем дисперсию k ИТО, УНТ и их производных в соответствии с осцилляторной моделью Лоренца [12]:

$$\begin{cases} \dot{\epsilon}(\hbar\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{Amp_j Br_j E n_j}{E n_j - (\hbar\omega)^2 - i Br_j} \\ \dot{n}(\hbar\omega) = \sqrt{\dot{\epsilon}(\hbar\omega)} = n(\hbar\omega) + ik(\hbar\omega) \end{cases}$$

где $\dot{\epsilon}$ и \dot{n} — комплексные диэлектрическая проницаемость и показатель преломления; Amp и Br — амплитуда и уширение осциллятора; $E n$ — энергия, соответствующая резонансной частоте; $\hbar\omega$ — энергия кванта (переменная); i — мнимая единица; индекс j — порядковый номер осциллятора.

Для исследования границы раздела ИТО–УНТ последовательно определим параметры для К8, слоя ИТО, слоя УНТ на поверхности ИТО. Для интерпретации эллипсометрии структур, содержащих УНТ, используем два независимых подхода: приближение сплошной среды (Effective Medium Approximation, EMA) Брюггемена [12], а также рассмотрение границы раздела УНТ–ИТО с использованием суперпозиции осцилляторов в модели Лоренца.

Результаты и обсуждение

Наименьшему значению $MSE = 0,452$ в спектральном диапазоне $\lambda = 200$ –800 нм при аппроксимации Коши для подложек К8 соответствуют параметры $A = 1,511$, $B = 0,00385$, $C = 7,4006 \cdot 10^{-7}$, $g = 4,270$ и $\lambda_{edge} = 1,4446$. Данные параметры подложки учитываются при дальнейших интерпретациях результатов эллипсометрии. Для системы «ИТО/подложка» эллиптические параметры Ψ и Δ представлены на рис. 1.

¹ [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.sigmaaldrich.com/RU/en/product/aldrich/704121> (дата обращения: 02.05.2024).

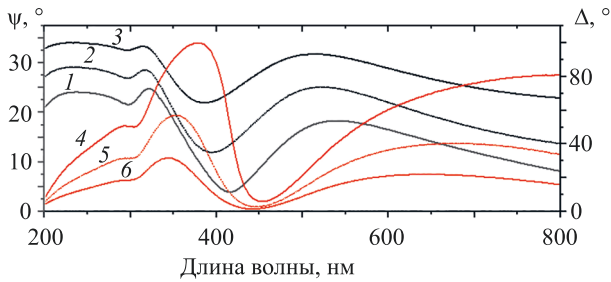


Рис. 1. Спектральные зависимости эллиптических параметров для системы «пленка оксидов индия и олова/подложка» при разных углах падения: $\psi = 65^\circ$ (кривая 1); $\psi = 70^\circ$ (кривая 2); $\psi = 75^\circ$ (кривая 3); $\Delta = 65^\circ$ (кривая 4); $\Delta = 70^\circ$ (кривая 5); $\Delta = 75^\circ$ (кривая 6)

Fig. 1. Spectral dependencies of elliptical parameters for system «ITO/substrate» under the various incidence angles: $\psi = 65^\circ$ (1); $\psi = 70^\circ$ (2); $\psi = 75^\circ$ (3); $\Delta = 65^\circ$ (4); $\Delta = 70^\circ$ (5); $\Delta = 75^\circ$ (6)

Интерпретация результатов эллипсометрии для данной системы проходила в два этапа. Исходя из допущения, что пленка ИТО однородна и оптические свойства ее слоев не зависят от расположения относительно подложки, были установлены следующие параметры $\epsilon_\infty = 3,049$, $Amp = 3,124$, $En = 6,494$ эВ и $Br = 2,112$ эВ при $MSE = 4,174$. Данные параметры для пленки ИТО согласуются с полученными в работах [13, 14], как по величинам параметров, так и по полученной точности интерпретации (MSE). Однако необходимо учесть, что условия осаждения и пост-обработки приповерхностных и периферийных слоев ИТО отличаются. Следовательно, существует градиент по морфологическим и оптическим свойствам ИТО вдоль толщины. При использовании двухслойной модели ИТО определены данные эллипсометрии с большей точностью. В случае лазерно-ориентированного осаждения ИТО, наилучшая точность $MSE = 2,967$ получена в случае нижнего слоя при параметрах $\epsilon_\infty = 3,065$, $Amp = 3,113$, $En = 6,324$ эВ и $Br = 2,067$ эВ и верхнего (приповерхностного) — $\epsilon_\infty = 3,409$, $Amp = 2,428$, $En = 7,059$ эВ и $Br = 2,006$ эВ. При этом средняя толщина нижнего и верхнего слоев ИТО составила $h_{bot} = 68,2$ нм и $h_{top} = 82,4$ нм. Для наглядного сравнения дисперсионные зависимости n и k представлены на рис. 2.

На основании спектральных зависимостей (рис. 2) видно, что вблизи подложки пленки ИТО оптически более плотные, что также проявляется в увеличении ϵ_∞ . Это согласуется с наличием шероховатостей, и соответственно, воздушных зазоров в приповерхностных слоях. Относительно высокая амплитуда осциллятора в приповерхностном слое свидетельствует о высокой латеральной проводимости, что свойственно для ИТО. Таким образом, оптические свойства слоев в лазерно-осажденных пленках ИТО зависят от координаты вдоль толщины. Для последующей интерпретации результатов будет использоваться двухслойная модель слоев ИТО из-за оптимальной точности.

При анализе структур «УНТ–ИТО–подложка» необходимо учесть, что УНТ осаждаются не сплошным слоем, а преимущественно в виде кластеров [10]. При сравнении профилей сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) можно заметить, что с ростом напряженности электрического поля в процессе осаждения УНТ, поверхность становится более однородной (рис. 3). Для численного сравнения была построена гистограмма числа областей N , имеющих интенсивность I_{SE} . Исходными данными служили СЭМ-снимки, которые конвертировались по оттенкам серого в шкале, где оттенки $I_{SE} = 255$ — белого, а $I_{SE} = 0$ — черного. В качестве параметров сравнения использованы математическое ожидание $M(I_{SE})$ и дисперсия $\sigma(I_{SE})$ интенсивности вторичной эмиссии. В случае поверхности ИТО без УНТ, $M(I_{SE}) = 116,4$ и $\sigma(I_{SE}) = 41,8$. При осаждении УНТ $M(I_{SE}) = 93,4$; $113,8$; $117,1$ и $\sigma(I_{SE}) = 45,3$; $44,1$; $43,3$ при E равной 100, 200, 600 В/см соответственно. Рост $M(I_{SE})$ свидетельствует об увеличении интенсивности сигнала (за счет осаждения УНТ), а спад σ_{SE} характеризует более равномерное осаждение УНТ при увеличении напряженности поля.

Ранее было установлено [11, 12], что физико-химические свойства структур на основе ИТО с УНТ обусловлены не только индивидуальным вкладом УНТ и ИТО, но и областями ИТО с внедренными УНТ–«интерфейсом». Параметрами интерфейса можно управлять при помощи напряженности электрического поля E в процессе осаждения УНТ, которая в насто-

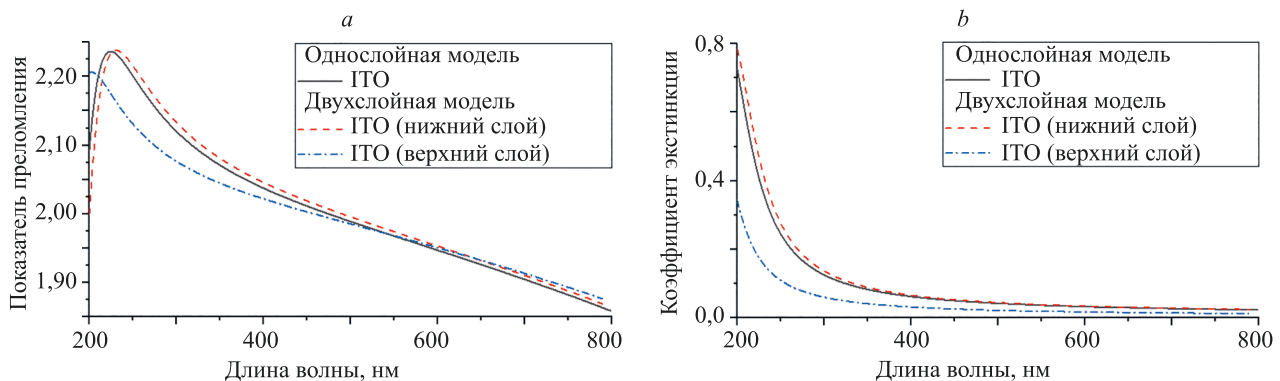


Рис. 2. Спектральные зависимости n (a) и k (b) пленок оксидов индия и олова, полученных методом лазерно-ориентированного осаждения в зависимости от выбранной модели

Fig. 2. Spectral dependencies of n (a) and k (b) of ITO films, obtained by laser-oriented deposition method depending on the selected model

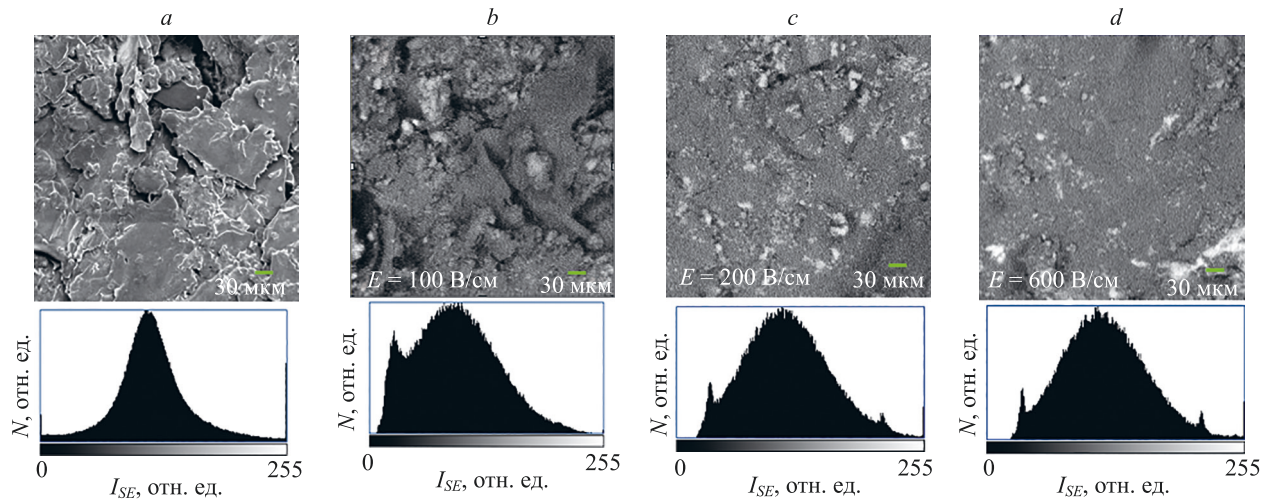


Рис. 3. Снимки сканирующей электронной микроскопии и гистограммы распределения интенсивности сигнала вторичной эмиссии поверхностей оксидов индия и олова: без углеродных нанотрубок (a) и с углеродными нанотрубками, осажденными при напряженностях электрического поля: 100 В/см (b), 200 В/см (c), 600 В/см (d)

Fig. 3. Scanning electron microscopy images and secondary emission histogram distribution of ITO surfaces: without CNTs (a) and with CNTs, deposited under various electrical field strength: 100 V/cm (b), 200 V/cm (c), 600 V/cm (d)

ящей работе изменялась в диапазоне 100–600 В/см. Следовательно, для более детальной оценки влияния УНТ на свойства ИТО необходимо учесть, что часть УНТ с подобранной хиральностью имплантируется в решетку ИТО. Для оценки глубины имплантации был использован метод эллипсометрии с ЕМА-моделью. Эллипсометрические параметры ψ и Δ структур ИТО с УНТ зависят от параметра E (рис. 4).

При сравнении данных на рис. 1–2 можно заметить интерференционные сдвиги, которые обусловлены уве-

личением оптической длины пути при осаждении УНТ. Для интерпретации результатов, представленных на рис. 4, сначала была использована модель ЕМА. Слой осажденных УНТ делится на две области. Первая область соответствует границе раздела (интерфейсу) ИТО с УНТ, что обусловлено согласованием диаметров УНТ с решеткой ИТО и их последующей имплантацией в объем ИТО; вторая — содержит фрагменты УНТ, которые имеют контакт с воздухом и образуют шероховатость поверхности. Оптические свойства интерфейса

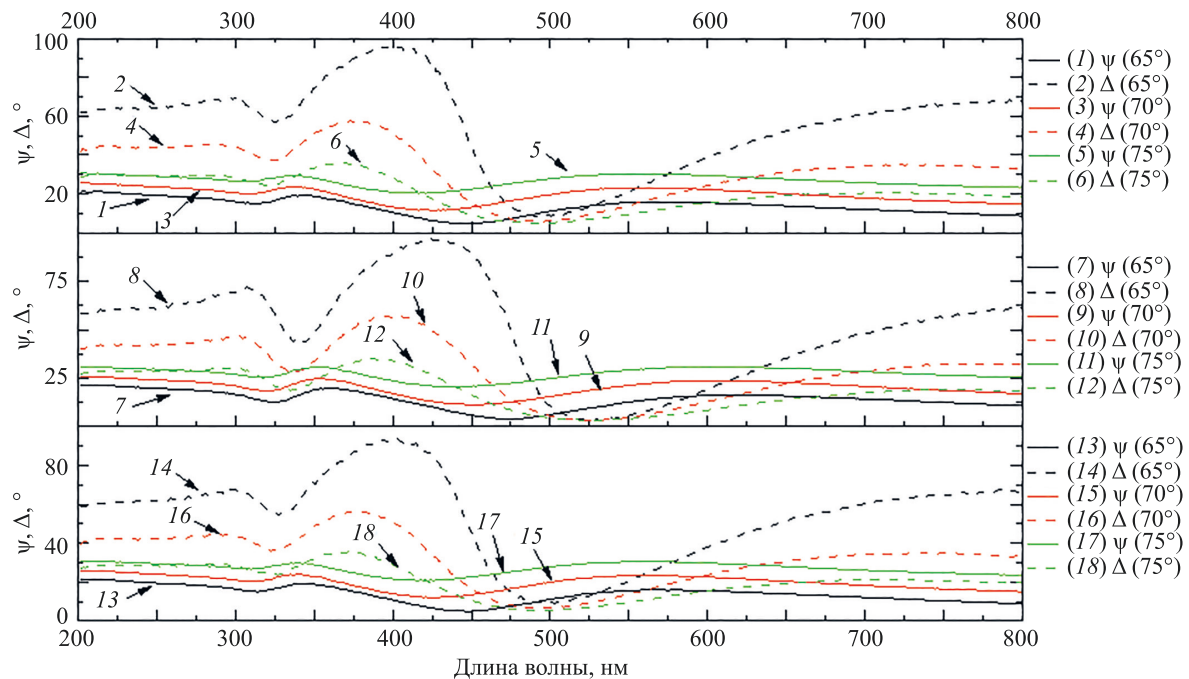


Рис. 4. Спектральные зависимости эллиптических параметров структур оксидов индия и олова с углеродными нанотрубками на подложках К8 при варьировании напряженности электрического поля E : 100 В/см (кривые 1–6), 200 В/см (кривые 7–12), 600 В/см (кривые 13–18) и углах падения α

Fig. 4. Spectral dependencies of elliptical parameters for structures ITO with CNTs on crown K8 substrate under the various electric field strength E and incidence angles α

«УНТ–ИТО» (n_{int} , k_{int}), в модели ЕМА, описываются линейной аппроксимацией:

$$\begin{cases} n_{int} = n_{ITO}(1 - p) + n_{УНТ}p, \\ k_{int} = k_{ITO}(1 - p) + k_{УНТ}p \end{cases}$$

где p — содержание УНТ в объеме интерфейса.

В соответствии с минимизацией MSE учитывается толщина интерфейса h_{int} и шероховатость R_q . Условия, соответствующие минимуму MSE в разных областях сканирования при разных режимах осаждения пред-

ставлены на рис. 5. Референтные параметры для УНТ были взяты из работы [15].

Из рис. 5 можно заключить следующее: с ростом напряженности электрического поля в процессе осаждения УНТ E увеличивается глубина имплантации УНТ, которая связана с толщиной интерфейса h_{int} , а также содержание УНТ в объеме интерфейса p , что связано с ростом вероятности имплантации. Несмотря на то, что модель ЕМА позволяет с высокой степенью достоверности интерпретироваться результаты эллипсометрии $MSE < 4$, в ней не учитываются свойства границы раз-

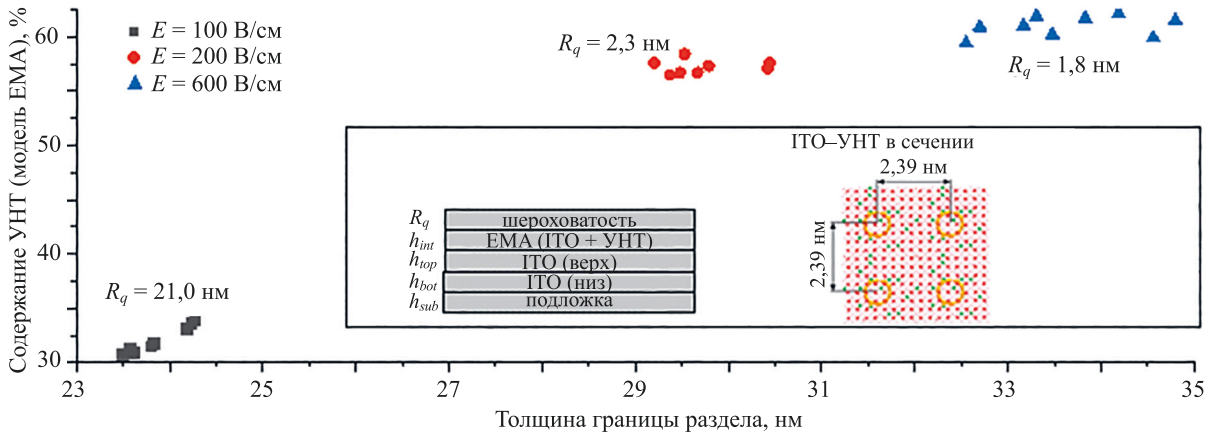


Рис. 5. Зависимость толщины границы раздела углеродных нанотрубок с оксидами индия и олова и содержания углеродных нанотрубок от используемой напряженности электрического поля в процессе осаждения

Fig. 5. The dependence of CNTs-ITO interface and CNTs content versus applied electric field strength during deposition of CNTs

Таблица. Аппроксимация оптических параметров слоев ИТО, УНТ и границы раздела ИТО–УНТ по модели Лоренца в спектральном диапазоне 200–800 нм

Table. Approximation of optical parameters of ITO and CNT layers and the interface between ITO and CNT using the Lorentz model in the spectral range 200–800 nm

Порядковый номер осциллятора	ϵ_{∞}	Amp_i	En_i , эВ	Br_i , эВ	h , нм	R_q , нм	MSE
ИТО (однослойная модель)							
1	3,049	3,124	6,494	2,112	150,3	35,9	4,174
ИТО (двухслойная модель)							
1 (верх)	3,409	2,428	7,059	2,006	82,4	35,6	2,967
1 (низ)	3,065	3,113	6,324	2,067	68,2		
УНТ [15]							
1	1,044	2,070	4,563	2,304	X	X	0,113
Граница раздела УНТ–ИТО ($E = 100$ В/см)							
1	1,909	2,530	5,717	1,709	19,0	29,3	2,465
2		3,275	4,714	2,857			
Граница раздела УНТ–ИТО ($E = 200$ В/см)							
1	1,215	3,232	6,127	2,672	21,8	25,4	3,048
2		3,396	4,202	0,576			
Граница раздела УНТ–ИТО ($E = 600$ В/см)							
1	1,007	3,576	6,301	2,366	18,6	27,2	1,865
2		3,551	4,239	0,581			

Примечание. X — численного описания данного параметра при указанных условиях не требуется.

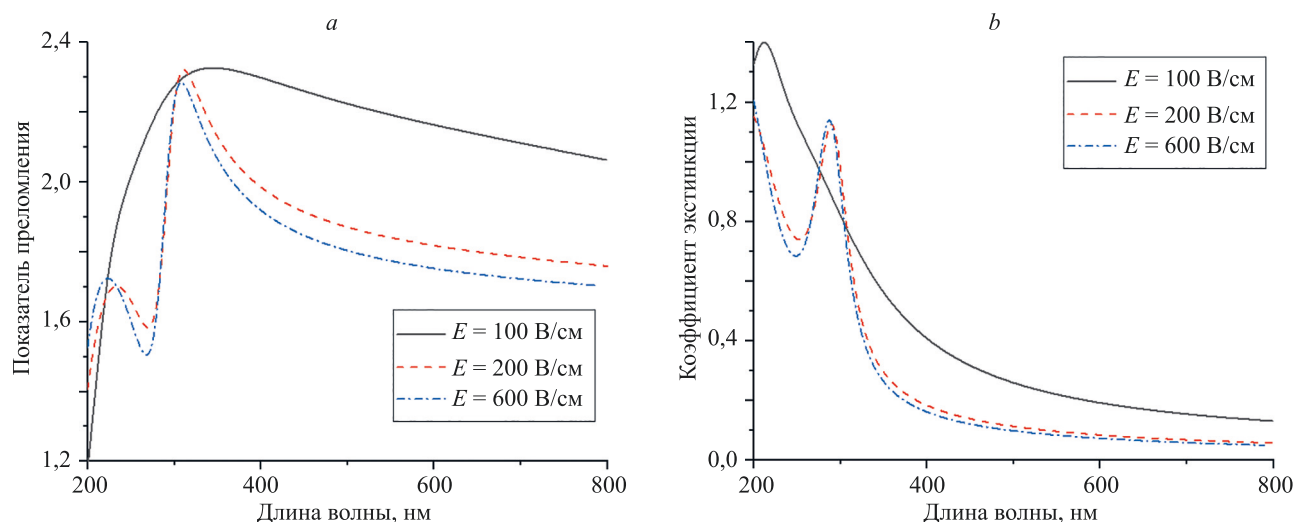


Рис. 6. Спектральные зависимости показателя преломления (а) и коэффициента экстинкции (б) интерфейса пленок оксидов индия и олова с углеродными нанотрубками, осажденными при разной напряженности электрического поля (100, 200 и 600 В/см)

Fig. 6. Spectral dependences of the refractive index (a) and extinction coefficient (b) of the interface of ITO films with CNTs deposited at different electric field strengths (100–600 V/cm)

дела ИТО–УНТ, оптические свойства которых отличаются от индивидуальных свойств ИТО и УНТ. Данные о коэффициентах заполнения по модели Лоренца для ИТО и УНТ, толщине границы раздела УНТ–ИТО и содержании УНТ, полученные ранее (рис. 1–5), были использованы в качестве референтных для последующего поиска параметров заполнения для границы раздела УНТ–ИТО. Согласно указанному подходу, интерфейс ИТО–УНТ можно описать суперпозицией осцилляторов (таблица).

Отметим, что при осаждении УНТ величина ϵ_∞ снижается, что можно объяснить эффектом просветления за счет УНТ. Наблюдается также рост амплитуды осцилляторов при осаждении УНТ, что может быть связано с увеличением количества носителей заряда. Спектральные зависимости показателей преломления и коэффициентов экстинкции, полученные на основе данных таблицы показаны на рис. 6.

При сравнении данных рис. 5 (оптические свойства отдельно взятого ИТО и УНТ), заметно, что при использовании $E = 100$ В/см интерфейс ИТО–УНТ определяется преимущественно ИТО, а при $E = 200$ В/см и $E = 600$ В/см — УНТ, что согласуется с результатами, полученными при использовании приближения сплошной среды (рис. 5). Анализ спектральных зависимостей коэффициента экстинкции (рис. 6, б) интерфейса УНТ–ИТО, а также сопоставление полученных данных с зависимостями для ИТО без УНТ (рис. 2, б), свидетельствует о батохромном сдвиге спектров экстинкции (пропускания) при осаждении УНТ, который возрастает с увеличением напряженности электрического поля в процессе осаждения УНТ. Полученные результаты согласуются с предположением о формировании комплекса с переносом заряда [16] при введении межмолекулярного донора (УНТ) в систему «акцептор (In_2O_3)–донор (SnO_2)». Заметим также, что, как было показано

ранее [17], УНТ могут проявлять как акцепторные, так и донорные свойства.

Заключение

На основе полученных эллипсометрических данных выполнен детальный анализ оптических свойств границы раздела: оксидов индия и олова с углеродными нанотрубками. Установлено, что при лазерно-ориентированном осаждении углеродных нанотрубок на поверхность пленок оксидов индия и олова формируется граница раздела, которая представляет собой композитный материал, оптические свойства которого отличаются от исходной матричной структуры. В новом композите наблюдается уменьшение показателя преломления и фиксируется батохромный сдвиг спектров коэффициентов экстинкции и поглощения, величина которого увеличивается в зависимости от роста напряженности электрического поля в процессе осаждения углеродных нанотрубок. При использовании модели сплошной среды данный феномен можно связать с ростом содержания углеродных нанотрубок в интерфейсе «углеродные нанотрубки–оксиды индия и олова» и увеличении толщины слоя с интерфейсом при росте E с 100 до 600 В/см. Полученные результаты позволяют прогнозировать свойства композитных материалов на основе оксидов индия и олова с углеродными нанотрубками для последующих задач в оптоэлектронных, микрофлюидных и биомедицинских приложениях. Выбор оптимального режима осаждения углеродных нанотрубок на поверхность пленок оксидов индия и олова зависит от области применения композитных структур. Так, например, при разработке жидкокристаллических устройств, работающих на просвет, режим с $E = 600$ В/см является более предпочтительным ввиду снижения потерь на отражение.

Литература

References

- Dong W.J., Yu H.K., Lee J.L. Abnormal dewetting of Ag layer on three-dimensional ITO branches to form spatial plasmonic nanoparticles for organic solar cells // *Scientific Reports*. 2020. V. 10. N 1. P. 12819. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69320-4>
- Amin R., Maiti R., Gui Y., Suer C., Miscuglio M., Heidari E., Khurgin J.B., Chen R.T., Dalir H., Sorger V.J. Heterogeneously integrated ITO plasmonic Mach-Zehnder interferometric modulator on SOI // *Scientific Reports*. 2021. V. 11. N 1. P. 1287. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-80381-3>
- Liu C., Wang J., Wang F., Su W., Yang L., Lv J., Fu G., Li X., Liu Q., Sun T., Chu P.K. Surface plasmon resonance (SPR) infrared sensor based on D-shape photonic crystal fibers with ITO coatings // *Optics Communications*. 2020. V. 464. P. 125496. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2020.125496>
- Hong C.H., Shin J.H., Ju B.K., Kim K.-H., Park N.-M., Kim B.-S., Cheong W.-S. Index-matched indium tin oxide electrodes for capacitive touch screen panel applications // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2013. V. 13. N 11. P. 7756–7759. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7814>
- Ahmed M., Bakry A., Qasem A., Dalir H. The main role of thermal annealing in controlling the structural and optical properties of ITO thin film layer // *Optical Materials*. 2021. V. 113. P. 110866. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.110866>
- Losego M.D., Efremenko A.Y., Rhodes C.L., Cerruti M.G., Franzen S., Maria J.P. Conductive oxide thin films: Model systems for understanding and controlling surface plasmon resonance // *Journal of Applied Physics*. 2009. V. 106. N 2. P. 024903. <https://doi.org/10.1063/1.3174440>
- El Nahrawy A.M., Abou Hammad A.B., Youssef A.M., Mansour A.M., Othman A.M. Thermal, dielectric and antimicrobial properties of polystyrene-assisted/ITO:Cu nanocomposites // *Applied Physics A*. 2019. V. 125. N 1. P. 46. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2351-5>
- Mei F., Huang J., Yuan T., Li R. Effect of cerium doping on the microstructure and photoelectric properties of Ce-doped ITO films // *Applied Surface Science*. 2020. V. 509. P. 144810. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144810>
- Taha H., Jiang Z.T., Yin C.Y., Henry D.J., Zhao X., Trotter G., Amri A. Novel approach for fabricating transparent and conducting SWCNTs/ITO thin films for optoelectronic applications // *Journal of Physical Chemistry C*. 2018. V. 122. N 5. P. 3014–3027. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10977>
- Toikka A., Ilin M., Kamanina N. Perspective coatings based on structured conducting ITO thin films for general optoelectronic applications // *Coatings*. 2024. V. 14. N 2. P. 178. <https://doi.org/10.3390/coatings14020178>
- Каманина Н.В., Васильев П.Я., Студенов В.И. Оптическое покрытие на основе ориентированных в электрическом поле углеродных нанотрубок для оптического приборостроения, микро- и наноэлектроники при нивелировании границы раздела сред: твердая подложка-покрытие. Патент RU 2405177. Бюл. 2010. № 33.
- Complete EASE: Data Analysis Manual (version 4.63). J.A. Wollam Co. 2011, 410 p.
- Jung Y.S. Spectroscopic ellipsometry studies on the optical constants of indium tin oxide films deposited under various sputtering conditions // *Thin Solid Films*. 2004. V. 467. N 1-2. P. 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.02.047>
- Emam-Ismail M., El-Hagary M., El-Sherif H.M., El-Nahass M.M. Spectroscopic ellipsometry and morphological studies of nanocrystalline NiO and NiO/ITO thin films deposited by e-beams technique // *Optical Materials*. 2021. V. 112. P. 110763. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110763>
- Ermolaev G.A., Tsapenko A.P., Volkov V.S., Volkov V.S., Anisimov A.S., Gladush Y.G., Nasibulin A.G. Express determination of thickness and dielectric function of single-walled carbon nanotube films // *Applied Physics Letters*. 2020. V. 116. N 23. P. 231103. <https://doi.org/10.1063/5.0012933>
- Kamanina N.V., Zubtcova Yu.A., Kukharchik A.A., Lazar C., Rau I. Control of the IR-spectral shift via modification of the surface relief between the liquid crystal matrixes doped with the lanthanide nanoparticles and the solid substrate // *Optics Express*. 2016. V. 24. N 2. P. A270–A275. <https://doi.org/10.1364/oe.24.00a270>
- Dong W.J., Yu H.K., Lee J.L. Abnormal dewetting of Ag layer on three-dimensional ITO branches to form spatial plasmonic nanoparticles for organic solar cells. *Scientific Reports*, 2020, vol. 10, no. 12819, pp. 12819. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69320-4>
- Amin R., Maiti R., Gui Y., Suer C., Miscuglio M., Heidari E., Khurgin J.B., Chen R.T., Dalir H., Sorger V.J. Heterogeneously integrated ITO plasmonic Mach-Zehnder interferometric modulator on SOI. *Scientific Reports*, 2021, vol. 11, no. 1, pp. 1287. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-80381-3>
- Liu C., Wang J., Wang F., Su W., Yang L., Lv J., Fu G., Li X., Liu Q., Sun T., Chu P.K. Surface plasmon resonance (SPR) infrared sensor based on D-shape photonic crystal fibers with ITO coatings. *Optics Communications*, 2020, vol. 464, pp. 125496. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2020.125496>
- Hong C.H., Shin J.H., Ju B.K., Kim K.-H., Park N.-M., Kim B.-S., Cheong W.-S. Index-matched indium tin oxide electrodes for capacitive touch screen panel applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, vol. 13, no. 11, pp. 7756–7759. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7814>
- Ahmed M., Bakry A., Qasem A., Dalir H. The main role of thermal annealing in controlling the structural and optical properties of ITO thin film layer. *Optical Materials*, 2021, vol. 113, pp. 110866. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.110866>
- Losego M.D., Efremenko A.Y., Rhodes C.L., Cerruti M.G., Franzen S., Maria J.P. Conductive oxide thin films: Model systems for understanding and controlling surface plasmon resonance. *Journal of Applied Physics*, 2009, vol. 106, no. 2, pp. 024903. <https://doi.org/10.1063/1.3174440>
- El Nahrawy A.M., Abou Hammad A.B., Youssef A.M., Mansour A.M., Othman A.M. Thermal, dielectric and antimicrobial properties of polystyrene-assisted/ITO:Cu nanocomposites. *Applied Physics A*, 2019, vol. 125, no. 1, pp. 46. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2351-5>
- Mei F., Huang J., Yuan T., Li R. Effect of cerium doping on the microstructure and photoelectric properties of Ce-doped ITO films. *Applied Surface Science*, 2020, vol. 509, pp. 144810. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144810>
- Taha H., Jiang Z.T., Yin C.Y., Henry D.J., Zhao X., Trotter G., Amri A. Novel approach for fabricating transparent and conducting SWCNTs/ITO thin films for optoelectronic applications. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, vol. 122, no. 5, pp. 3014–3027. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10977>
- Toikka A., Ilin M., Kamanina N. Perspective coatings based on structured conducting ITO thin films for general optoelectronic applications. *Coatings*, 2024, vol. 14, no. 2, pp. 178. <https://doi.org/10.3390/coatings14020178>
- Kamanina N.V., Vasil'ev P.J., Studenov V.I. Optical coating based on carbon nanofibres aligned in electric field for optical instrument making, micro- and nano-electronics when levelling boundary interface of media: solid substrate-coating. *Patent RU 2405177*, 2010. (in Russian)
- Complete EASE: Data Analysis Manual (version 4.63). J.A. Wollam Co. 2011, 410 p.
- Jung Y.S. Spectroscopic ellipsometry studies on the optical constants of indium tin oxide films deposited under various sputtering conditions. *Thin Solid Films*, 2004, vol. 467, no. 1-2, pp. 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.02.047>
- Emam-Ismail M., El-Hagary M., El-Sherif H.M., El-Nahass M.M. Spectroscopic ellipsometry and morphological studies of nanocrystalline NiO and NiO/ITO thin films deposited by e-beams technique. *Optical Materials*, 2021, vol. 112, pp. 110763. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110763>
- Ermolaev G.A., Tsapenko A.P., Volkov V.S., Volkov V.S., Anisimov A.S., Gladush Y.G., Nasibulin A.G. Express determination of thickness and dielectric function of single-walled carbon nanotube films. *Applied Physics Letters*, 2020, vol. 116, no. 23, pp. 231103. <https://doi.org/10.1063/5.0012933>
- Kamanina N.V., Zubtcova Yu.A., Kukharchik A.A., Lazar C., Rau I. Control of the IR-spectral shift via modification of the surface relief between the liquid crystal matrixes doped with the lanthanide nanoparticles and the solid substrate. *Optics Express*, 2016, vol. 24, no. 2, pp. A270–A275. <https://doi.org/10.1364/oe.24.00a270>

17. Sheka E.F., Chernozatonskii L.A. Graphene-carbon nanotube composites // *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*. 2010. V. 7. N 9. P. 1814–1824. <https://doi.org/10.1166/jctn.2010.1546>

17. Sheka E.F., Chernozatonskii L.A. Graphene-carbon nanotube composites. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2010, vol. 7, no. 9, pp. 1814–1824. <https://doi.org/10.1166/jctn.2010.1546>

Авторы

Тойка Андрей Сергеевич — аспирант, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, 197022, Российская Федерация; младший научный сотрудник, Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Гатчина, 188300, Российская Федерация, [sc 5721627270](mailto:sc5721627270), <https://orcid.org/0000-0002-8694-8497>, astoikka.nano@gmail.com

Каманина Наталия Владимировна — доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией, НПО «Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, 192171, Российская Федерация; профессор, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), 197022, Санкт-Петербург, Российская Федерация; ведущий научный сотрудник Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Гатчина, 188300, Российская Федерация, [sc 55980751700](mailto:sc55980751700), <https://orcid.org/0000-0002-2903-2685>, nvkamanina@mail.ru

Authors

Andrei S. Toikka — PhD Student, Saint Petersburg Electrotechnical University “LETI”, Saint Petersburg, 197022, Russian Federation; Junior Researcher, Petersburg Nuclear Physics Institute — National Research Center “Kurchatov Institute”, Gatchina, 188300, Russian Federation, [sc 5721627270](mailto:sc5721627270), <https://orcid.org/0000-0002-8694-8497>, astoikka.nano@gmail.com

Natalia V. Kamanina — D.Sc. (Physics & Mathematics), Senior Researcher, Head of Laboratory, Research and Production Association “Vavilov State Optical Institute”, Saint Petersburg, 192171, Russian Federation; Professor, Saint Petersburg Electrotechnical University “LETI”, Saint Petersburg, 197022, Russian Federation; Leading Researcher, Petersburg Nuclear Physics Institute – National Research Center “Kurchatov Institute”, Gatchina, 188300, Russian Federation, [sc 55980751700](mailto:sc55980751700), <https://orcid.org/0000-0002-2903-2685>, nvkamanina@mail.ru

Статья поступила в редакцию 28.02.2024
Одобрена после рецензирования 29.03.2024
Принята к печати 16.05.2024

Received 28.02.2024
Approved after reviewing 29.03.2024
Accepted 16.05.2024



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-348-356

УДК 504.064

Применение ксантеновых флуоресцентных красителей для обнаружения микропластика в почве и проведения фитотестов

Анастасия Олеговна Носова¹✉, Майя Валерьевна Успенская²

^{1,2} Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

¹ aonosova@itmo.ru✉, <https://orcid.org/0009-0009-2014-5876>

² mv_uspenskaya@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2510-2639>

Аннотация

Введение. В работе рассмотрены вопросы применения ксантеновых флуоресцентных красителей, доступных широкому кругу исследовательских лабораторий для обнаружения микропластика со средней длиной частиц 157 ± 59 мкм в почве и проведения фитотестов с использованием флуоресцентно-меченого микропластика. **Метод.** При проведении исследования использовались почвы с содержанием гумуса $1,59 \pm 0,15$ % (П1) и $6,74 \pm 0,11$ % (П2), а также суспензионный поливинилхлорид (ООО «РусВинил», 157 ± 59 мкм, белого цвета). В целях изучения возможности избирательного окрашивания микропластика в присутствии почвенных частиц микропластики поливинилхлорида, почв П1 и П2, а также смеси почвы П1 и поливинилхлорида (5 % по массе) окрашивались родаминами С и Ж, флуоресцеином и эозином Н в изопропиловом спирте (концентрация красителя — 200 мг/л, температура — 100 °С, время окрашивания — 2 ч при постоянном перемешивании на магнитной мешалке) и промывались дистиллированной водой на бумажном фильтре. Для исследования химической структуры микропластиков поливинилхлорида до и после окрашивания применялась инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье нарушенного полного внутреннего отражения (спектрометр Tensor 37 (Bruker, Германия) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения MIRacle Pike с кристаллом из ZnSe с алмазным напылением). Для определения возможности вымывания красителя из микропластиков поливинилхлорида после многократного промывания водой использовались спектрофотометрия и анализ микрофотографий с применением программы ImageJ. Для проведения лабораторного эксперимента по обнаружению микропластика в почве готовилась смесь почвы П1 и микропластиков поливинилхлорида (0,1 % по массе) и проводилось окрашивание родамином Ж. Для уменьшения количества минеральных частиц и концентрирования микропластиков поливинилхлорида использовалась техника разделения за счет разницы в плотности с помощью бинарного раствора NaCl и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Получены микрофотографии с использованием оптического микроскопа с дополнительным источником ультрафиолета ($\lambda = 365$ нм). Измерения площадей изображений проекций обнаруженных микропластиков, необходимых для расчета ориентировочной массы загрязнителя, производились с помощью ImageJ. Возможность применения флуоресцентно-меченых микропластиков поливинилхлорида для проведения фитотестов устанавливалась с помощью теста на проращивание семян в загрязненной почве и изучения проростков с использованием оптического микроскопа с дополнительным источником ультрафиолета. **Основные результаты.** Показано, что после окрашивания родаминами С и Ж флуоресценция наблюдается у микропластиков поливинилхлорида как отдельно, так и в смеси, так как частицы почв П1 и П2 аналогичных свойств не приобретают. В случае применения флуоресцеина и эозина Н микропластики поливинилхлорида и почва практически не флуоресцируют. Установлено, что окрашивание не влияет на химическую структуру поливинилхлорида. Красители не вымываются из микропластиков поливинилхлорида при многократном промывании водой. В лабораторном эксперименте показано, что возможно обнаружение и количественное определение микропластиков поливинилхлорида в почве в концентрации 0,1 % по массе с относительной погрешностью около 30 %. Возможно применение флуоресцентно-меченых родаминами С и Ж микропластиков поливинилхлорида при проведении фитотестов. **Обсуждение.** В настоящей работе впервые показана возможность избирательного окрашивания родаминами С и Ж микропластиков поливинилхлорида в смеси с почвой, их обнаружения по причине наблюдаемой флуоресценции и количественного определения в концентрации от 0,1 % по массе. Полученные результаты расширяют знания в области контроля микропластика в почве. Так как на сегодняшний день не существует стандартизированных методик по обнаружению данного загрязнителя, результаты могут найти применение при разработке новых методик. Флуоресцентно-меченые родаминами С и Ж микропластики поливинилхлорида планируется использовать при проведении фитотестов

© Носова А.О., Успенская М.В., 2024

в рамках экспериментов по гигиеническому обоснованию предельно допустимой концентрации загрязнителя в почве.

Ключевые слова

микропластик, ксантеновые красители, почва, микроскопия, флуоресценция, родамин С, родамин Ж, эозин Н, флуоресцеин, фитотесты

Ссылка для цитирования: Носова А.О., Успенская М.В. Применение ксантеновых флуоресцентных красителей для обнаружения микропластика в почве и проведения фитотестов // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 3. С. 348–356. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-348-356

The xanthene fluorescent dyes usage for the microplastics in soil detection and for phytotests

Anastasiia O. Nosova¹✉, Mayya V. Uspenskaya²

^{1,2} ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

¹ aonosova@itmo.ru✉, <https://orcid.org/0009-0009-2014-5876>

² mv_uspenskaya@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2510-2639>

Abstract

The paper examines the xanthene fluorescent dyes questions available to a wide laboratories range in order to detect microplastics with an average particle length of $157 \pm 59 \mu\text{m}$ in soil samples and conduct phytotests using fluorescently labeled microplastics. For the research, soils with a humus content of $1.59 \pm 0.15 \%$ (P1) and $6.74 \pm 0.11 \%$ (P2) as well as suspension polyvinyl chloride (RusVinyl LLC, $157 \pm 59 \mu\text{m}$, white) were used. In order to study the possibility of selective staining of microplastics in the presence of soil particles, polyvinyl chloride microparticles, soil P1 and P2, as well as a mixture of soil P1 and polyvinyl chloride (5 % by weight) were stained with rhodamine B, rhodamine G, fluorescein and eosin Y in isopropyl alcohol (dye concentration — 200 mg/L, temperature — 100 °C, staining time — 2 hours with constant stirring on a magnetic stirrer) and washed with distilled water on a paper filter. To study the chemical polyvinyl chloride microparticles structure before and after staining attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy was used (spectrometer Tensor 37 (Bruker, Germany), attenuated total internal reflection MIRacle Pike attachment with a diamond-coated ZnSe crystal). Spectrophotometry and microphotograph analysis using ImageJ software were used to determine whether dye could be leached from polyvinyl chloride microparticles after repeated washing with water. To conduct the laboratory experiment to detect microplastics in soil a mixture of P1 soil and polyvinyl chloride microparticles (0.1 % by weight) was prepared and stained with rhodamine G. In order to reduce the amount of mineral particles and concentrate polyvinyl chloride microparticles, a separation technique was used due to the difference in density using binary solution of NaCl and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Microphotographs were obtained using an optical microscope with an additional ultraviolet source ($\lambda = 365 \text{ nm}$). Image areas measurements of detected microparticles projections, that are necessary for calculating the approximate mass of the pollutant, were carried out using ImageJ software. The possibility of using fluorescently labeled polyvinyl chloride microparticles for phytotests was established using the seed germination test in contaminated soil and studying seedlings using an optical microscope with an additional ultraviolet source. It was shown that after staining with rhodamine B and rhodamine G, fluorescence is observed in polyvinyl chloride microparticles both separately and in a mixture, since soil particles P1 and P2 do not acquire similar properties. When fluorescein and eosin were used, polyvinyl chloride microparticles and soil practically did not fluoresce. It has been established that coloring does not affect the polyvinyl chloride chemical structure. Dyes are not washed out of polyvinyl chloride microparticles after repeated washing with water. The laboratory experiment showed that it is possible to detect and quantitation polyvinyl chloride microparticles in soil at the 0.1 % concentration by weight with a relative error of about 30 %. It is possible to use fluorescently labeled polyvinyl chloride microparticles with rhodamine B and rhodamine G when conducting phytotests. This research demonstrates for the first time the possibility of selective staining of polyvinyl chloride microparticles with rhodamine B and rhodamine G in a mixture with soil due to the observed fluorescence and their detection in a concentration of 0.1 % by weight. The results obtained expand knowledge in the field of monitoring microplastics in soil and, since today there are no standardized methods for detecting this pollutant, it can be used in their development. Fluorescently labeled polyvinyl chloride microparticles with rhodamine B and rhodamine G are planned to be used in phytotests as part of experiments on the hygienic justification of the maximum permissible concentration of the pollutant in the soil.

Keywords

microplastic, xanthene dyes, soil, microscopy, fluorescence, rhodamine B, rhodamine G, eosin Y, fluorescein

For citation: Nosova A.O., Uspenskaya M.V. The xanthene fluorescent dyes usage for the microplastics in soil detection and for phytotests. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 348–356 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-348-356

Введение

Более полутора веков прошло с момента получения первой пластмассы — паркезина. С тех пор благодаря своим свойствам пластмассовые материалы прочно во-

шли во все сферы жизни человека. Заметим, что широкое использование пластмассы в сочетании с отсутствием надлежащей ее переработки и утилизации привело к появлению нового загрязнителя — микропластика. Данный загрязнитель образуется, когда при попадании

в окружающую среду крупные пластмассовые объекты подвергаются непрерывным процессам фрагментации и деградации из-за воздействия солнечного света, ветра, воды, механического истирания и других факторов окружающей среды [1]. Микропластиком принято называть совокупность пластиковых частиц различного химического состава и размера от 1 мкм до 5 мм [2]. Первые исследования о микропластиковых частицах начали появляться в 1970-х годах, а сам термин «микропластик» был предложен в 2004 году морским биологом Ричардом Томпсоном [3, 4]. В настоящее время опубликовано большое количество исследований, результаты которых показывают негативное воздействие различных типов микропластика, в том числе и на характеристики почвы, почвенных животных, микробные сообщества и биогеохимические циклы [5]. Учитывая то, что почвы могут быть загрязнены намного сильнее, чем морские экосистемы, изучение вопросов, связанных с совершенствованием методов контроля, является актуальным, так как определение уровня содержания микропластика может быть одним из основных факторов для оценки экологического риска [5, 6].

Предмет исследования

Почва является сложной системой, так как состоит из минеральных частиц, органических веществ и различных химических компонентов. На данный момент не существует стандартизированных методик обнаружения микропластика в почве, однако исследователями предлагаются многообразные методы к решению данного вопроса. Например, предлагается применение оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), инфракрасной (ИК) спектроскопии с преобразованием Фурье и рамановской спектроскопии и термических методов анализа, таких как термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), пиролиз-газовая хроматография — масс-спектрометрия, термическая экстракционно-десорбционная газовая хромато-масс-спектрометрия [6]. Большинство из перечисленных методов отнимают много времени, требуют высокой квалификации персонала и дорогостоящего оборудования, поэтому существует потребность в доступном широкому кругу исследовательских лабораторий методе [7]. К такому методу можно отнести визуальное обнаружение микропластика с применением оптического микроскопа, однако, если классифицировать микрочастицы как пластмассовые только по неестественной окраске или форме, высока вероятность ошибочной идентификации, особенно для микрочастиц размером менее 500 мкм [8, 9]. Для того чтобы повысить надежность получаемых результатов для объектов меньших размеров, возможно использование различных красителей, позволяющих более точно идентифицировать микропластик за счет избирательного окрашивания. Данный метод широко применим, однако есть вероятность получения ложноположительных результатов (окрашивание органических частиц почвы) [6]. Один из самых популярных красителей — жирорастворимый флуоресцентный

нильский красный, применение которого снижает вероятность ошибок [7]. Стоит отметить, что стоимость данного красителя крайне высока, поэтому актуальным является вопрос исследования применимости более доступных веществ. Ксантеновые флуоресцентные красители — органические люминофоры, типичными представителями которых являются гидроксиксантеновые (флуоресцеин, эозин Н) и аминоксантеновые (родамин С, родамин Ж) красители [10, 11]. Их стоимость значительно ниже в сравнении со стоимостью нильского красного. Окрашивание возможно производить путем диффузии красителя в условиях нагрева, при котором макромолекулярная цепь полимера ослабляется [12]. В работах [12–14] изучены разные варианты ксантеновых красителей, например изотиоционат флуоресцеина, родамин С. Работы [12, 13] посвящены разработкам технологий окрашивания микропластика, [14] — предварительному окрашиванию микрочастиц ПВХ для использования в биологических исследованиях. Гипотетически, возможно применение данных красителей для избирательного окрашивания, последующего обнаружения и количественного определения микропластика в образцах почвы. Однако такой вопрос не изучался. В связи с вышеизложенным, исследование возможности применения ксантеновых красителей для обнаружения микропластика менее 500 мкм в образце почвы вызывает интерес, так как полученные результаты могут расширить знания и возможности в области контроля микропластика в почве.

Также актуальной областью исследований является изучение механизмов взаимодействия растений и микропластика и возможности транслокации его в растения [15]. Известно, что крупные микрочастицы пластмассы не имеют возможности проникать в ткани растений, однако могут захватываться корневыми волосками [16]. Использование при проведении фитотестов флуоресцентно-меченых микрочастиц загрязнителя позволяет быстро обнаруживать и более наглядно визуализировать их локализацию [17]. Однако авторами не обнаружено исследований, в которых бы для проведения фитотестов использовался микропластик, меченый ксантеновыми красителями.

Цель настоящей работы — исследование возможности применения ксантеновых красителей (флуоресцеина, эозина Н, родамина С, родамина Ж) для избирательного окрашивания микропластика в почве без влияния на химическую структуру полимера, обнаружения загрязнителя за счет наблюдаемой флуоресценции и его количественного определения, а также подготовки флуоресцентно-меченых микрочастиц пластмассы для проведения фитотестов (на примере поливинилхлорида (ПВХ)).

Материалы и методы

Для исследования использовались два образца почвы с содержанием гумуса $1,59 \pm 0,15$ % (П1) и $6,74 \pm 0,11$ % (П2), суспензионный ПВХ белого цвета производства ООО «РусВинил» со средней длиной частиц 157 ± 59 мкм (установлено в результате измерений с помощью программы ImageJ и статистического

анализа) в качестве микропластика и красителя: флуоресцеин, эозин Н, родамины С и Ж.

С целью определения, возможно ли избирательное окрашивание микрочастиц ПВХ флуоресцентными красителями в образце почвы, процедура окрашивания четырьмя красителями выполнена отдельно для микропластиков ПВХ, образцов чистой почвы П1 и П2, а также смеси почвы П1 и ПВХ (5 % по массе). Параметры окрашивания: краситель был растворен в изопропиловом спирте, концентрация красителя — 200 мг/л, температура — 100 °С, время окрашивания — 2 ч при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Далее образцы многократно промывались дистиллированной водой на фильтре (синяя лента) для вымывания остатков красителя и сушились при комнатной температуре. Затем образцы были изучены и получены микрофотографии с использованием оптического микроскопа STM6 (OLYMPUS, Япония) с дополнительным источником ультрафиолета (УФ) ($\lambda = 365$ нм).

Определено влияние процедуры окрашивания на химическую структуру ПВХ и получены ИК спектры с помощью ИК фурье-спектрометра Tensor 37 (Bruker, Германия) на приставке нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) MIRacle Pike с кристаллом из ZnSe с алмазным напылением. ИК спектры регистрировались в диапазоне от 4000 до 600 см^{-1} с разрешением 2 см^{-1} и усреднением по 32 сканированиям.

При многократном промывании дистиллированной водой окрашенных микропластиков ПВХ выполнено исследование возможности вымывания красителей. Проведено сравнение интенсивности полученных микрофотографий, используя УФ источник с помощью ImageJ, и измерен показатель «среднее значение серого» («mean grey value»), который представляет собой среднюю интенсивность пикселей в выделенной области [18]. Измерения проводились для 50 микропластиков на каждой микрофотографии до и после промывания. Дополнительно проанализирован фильтрат с использованием спектрофотометра UNICO 2100 (UNITED PRODUCTS & INSTRUMENTS, США).

Проведен лабораторный эксперимент по обнаружению микропластика в почве и его количественное определение. Был подготовлен образец почвы (1 г), загрязненной микропластиками ПВХ в концентрации 0,1 % по массе (0,001 г) (для концентраций выше возможно использование менее трудозатратных термических методов анализа [19]) и подвергнут окрашиванию. Для уменьшения количества минеральных частиц и концентрирования микропластиков ПВХ использована техника сепарации и разделения за счет разницы в плотности частиц с помощью бинарного раствора NaCl и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($\rho = 1,55$ г/см³). Для этого был добавлен раствор к образцам и полученный состав тщательно перемешан. Микропластики, всплывшие на поверхность, были перенесены на фильтр, промыты дистиллированной водой и высушены. Данная процедура повторена трижды. Далее фильтры и остатки почвы были изучены с использованием микроскопа STM6 с дополнительным УФ источником ($\lambda = 365$ нм) при увеличениях 5, 10 или 20 \times . Получены микрофотографии всех флуоресцирующих микропластиков. Для того чтобы рассчитать

их общую ориентировочную массу, необходимо иметь информацию об объемах микропластиков и плотности материала. Однако только объект сферической формы может быть охарактеризован одним числовым значением — диаметром, в то время как микропластики ПВХ, примененные в данном исследовании, не имели идеальной сферической формы, поэтому использовать их длину для расчета приблизительного объема, ориентировочной массовой концентрации и оценки погрешности не представлялось возможным [20]. В таких случаях одним из приемов для дальнейших расчетов является замена реальной частицы на эквивалентную, правильной формы и определение ее эквивалентного диаметра.

$$d_n = \sqrt{\frac{4S_n}{\pi}}. \quad (1)$$

По этой причине для каждой обнаруженной микропластики с помощью ImageJ определялась площадь проекции и рассчитывался эквивалентный средний проектируемый диаметр d_n согласно (1), представляющий собой диаметр круга, площадь которого равна площади изображения проекции частицы S_n [20]. После этого рассчитывались ориентировочные объем каждой микропластики (по формуле объема шара [21]) и масса [20] (с использованием плотности 1,4 г/см³, как среднего показателя плотности ПВХ). В итоге, суммируя полученные значения масс, получали общую ориентировочную массу микропластиков ПВХ.

В целях определения возможности использования флуоресцентно-меченых микропластиков ПВХ проведены фитотесты семян горчицы белой (*Sinapis alba*), которые были помещены в увлажненную почву, загрязненную предварительно окрашенными микропластиками, для проращивания. На четвертый день проростки были извлечены и тщательно промыты в дистиллированной воде и исследованы с использованием микроскопа STM6 с дополнительным УФ источником ($\lambda = 365$ нм).

Экспериментальные результаты

После предварительного окрашивания красителями (флуоресцеина, эозина Н, родамина С, родамина Ж) микропластиков ПВХ, почвы и их смеси, были получены микрофотографии (рис. 1) с использованием УФ источника (время экспозиции 200 мс).

Микропластики ПВХ были успешно окрашены родаминами С и Ж и их цвет изменился на ярко-розовый и оранжевый. При воздействии на них УФ излучения проявилась заметная флуоресценция оранжевого и желтого цвета. Минимальный размер флуоресцирующих микропластиков составил около 15 мкм. Частицы почвы П1, для которых была проведена аналогичная процедура окрашивания, не поменяли цвет и флуоресцирующих объектов замечено не было. В смеси с частицами почвы микропластики ПВХ селективно окрасились и стали заметны и отличимы под УФ.

Микропластики, окрашенные флуоресцеином и эозином Н, заметной флуоресценции не проявили, однако визуально несколько отличались. Низкую интенсивность флуоресценции ПВХ исследователи наблюдали

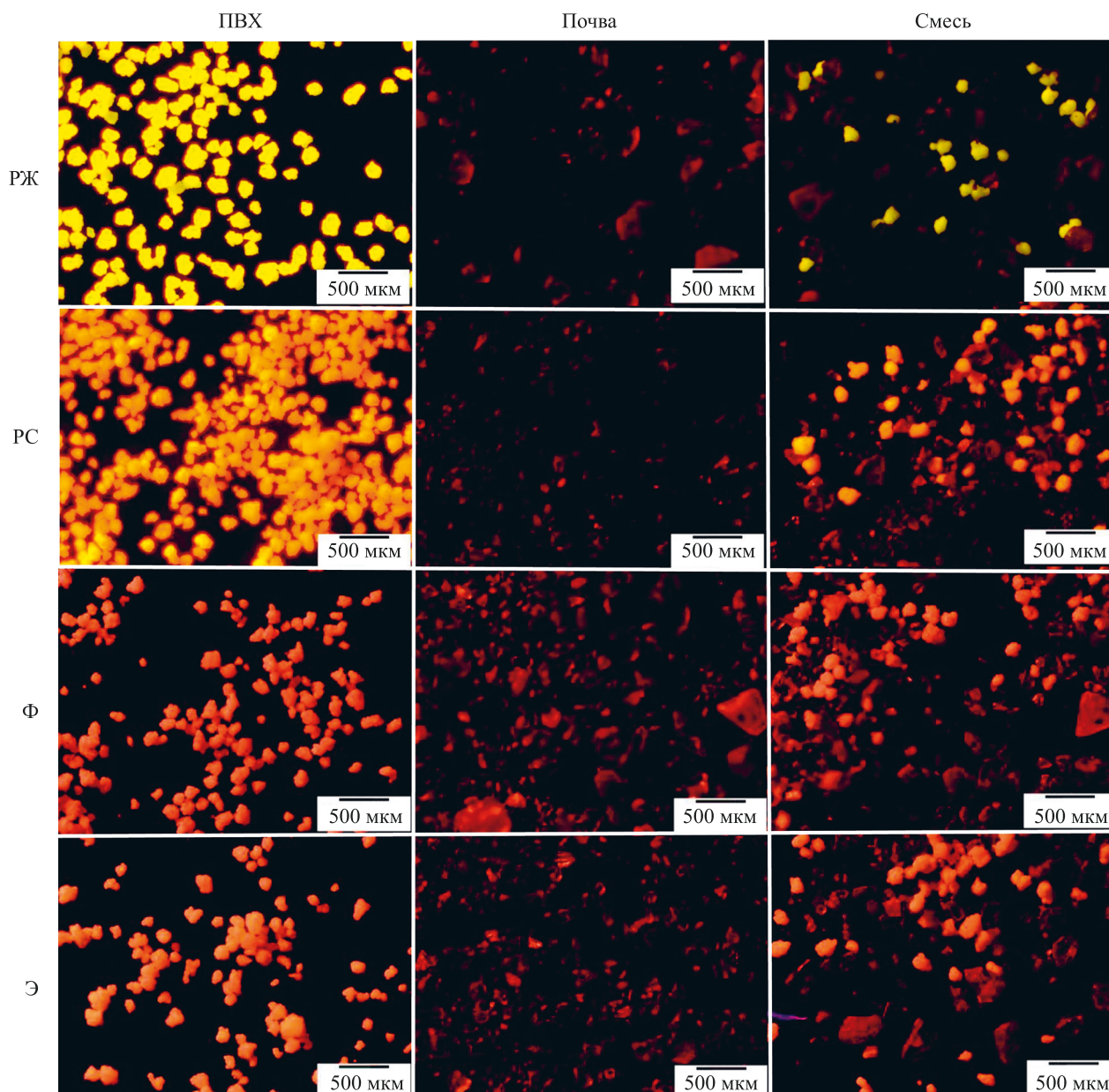


Рис. 1. Микрофотографии микрочастиц поливинилхлорида, почвы с содержанием гумуса $1,59 \pm 0,15$ % и их смеси, окрашенных различными красителями (РЖ — родамин Ж, РС — родамин С, Ф — флуоресцеин, Э — эозин Н) под источником ультрафиолета, время экспозиции 200 мс

Fig. 1. Microphotographs of polyvinyl chloride microparticles, soil with a humus content of 1.59 ± 0.15 % and their mixture, stained with various dyes (РЖ — rhodamine G, РС — rhodamine C, Ф — fluorescein, Э — eosin Y), under an ultraviolet source, exposure time 200 ms

и для другого производного флуоресцеина — красителя FITC (флуоресцеин 5(6)-изотиоцианат) [11].

Также процедура окрашивания была проведена для образца почвы П2 с более высоким содержанием гумуса для того, чтобы определить, будут ли окрашиваться и флуоресцировать органические непластмассовые частицы почвы, тем самым влияя на получаемые результаты. В итоге наблюдалась аналогичная П1 картина: в окрашенных образцах флуоресцирующих объектов замечено не было.

В практике обнаружения микропластика в случае необходимости точно идентифицировать тип пластмассы часто используется ИК фурье-спектроскопия, в том

числе в комбинации с флуоресцентными красителями. По этой причине важно, чтобы при окрашивании образцов химическая структура материала не подвергалась сильным изменениям [22]. Применив приставку НПВО были получены ИК спектры неокрашенных и окрашенных микрочастиц ПВХ (рис. 2).

Отметим, что при использовании метода ИК фурье-спектроскопии с приставкой НПВО, основанного на многократном отражении ИК луча на границе раздела двух фаз — кристалла НПВО и исследуемого образца, и регистрации его интенсивности на выходе из кристалла, получим ИК спектры НПВО в относительных единицах: $\text{НПВО} = AB \times X/1000$, где X — длина

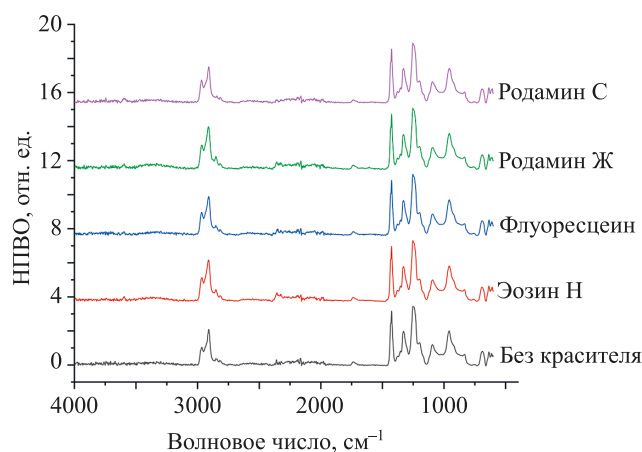


Рис. 2. Инфракрасные спектры неокрашенных и окрашенных микрочастиц поливинилхлорида

Fig. 2. Infrared spectra of unstained and stained polyvinyl chloride microparticles

волны; $AB = \log(TR)$ — поглощение, TR — пропускание [23, 24].

После окрашивания все характерные полосы поглощения ПВХ сохраняются. Можно предположить, что красители не связываются с полимерами ковалентно и процедура окрашивания существенно не влияет на химическую структуру ПВХ, что позволяет при необходимости идентифицировать тип материала. Полученные данные согласовываются с уже известными результатами в отношении других красителей [25].

Так как по результатам использования флуоресцеина и эозина Н визуальная флуоресценция не наблюдалась, возможность вымывания красителя была проверена для микрочастиц ПВХ, окрашенных родаминами Ж и С. Показатель «среднее значение серого» микрочастиц, окрашенных родамином Ж до промывания, составил $141,9 \pm 1,7$, после — $141,0 \pm 1,5$, родамином С — $143,7 \pm 0,9$ и $142,0 \pm 0,8$. Показатели оптической плотности фильтратов (используемые длины волн — 530 нм (родамин Ж), 600 нм (родамин С)) в сравнении с чистой дистиллированной водой не изменились. Полученные данные позволяют высказать предположение о том, что при многократном промывании водой краситель не вымывается из микрочастиц и окрашивание устойчиво.

Для проведения эксперимента по обнаружению микрочастиц ПВХ в почве, в качестве красителя был выбран родамин Ж, как наиболее удобный для визуального наблюдения микрочастиц под УФ источником. Пример микрофотографии части фильтра с обнаруженной микрочастицей показан на рис. 3. Выполнен анализ фильтра (Ф1), на котором промывался окрашенный образец, фильтра (Ф2), на который переносились отделенные по плотности микрочастицы, и часть образца, которая при разделении осталась на дне стакана (О). После проведения измерений в ImageJ рассчитана ориентировочная масса микрочастиц ПВХ, результаты расчета которой представлены в таблице.

Учитывая, что при подготовке образца к 1 г почвы было добавлено 0,1 % (0,001 г) микрочастиц ПВХ по

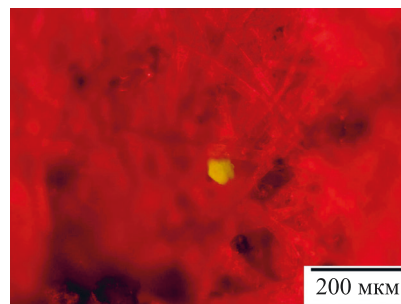


Рис. 3. Микрочастица поливинилхлорида из окрашенного родамином Ж образца на фильтре (время экспозиции 200 мс)

Fig. 3. Polyvinyl chloride microparticle from the rhodamine G-stained sample on a filter (exposure time 200 ms)

массе, относительная погрешность составила около 30 %, что, возможно, обусловлено несколькими факторами. Во-первых, вероятны неточности при ручном выделении границ объектов в ImageJ для определения площади проекции, поэтому в перспективе актуальна разработка метода автоматизированного определения границ микрочастиц на микрофотографии и расчета их площади при минимальном участии исследователя. Это позволит сделать метод обнаружения более точным и менее трудозатратным. Во-вторых, в реальности частицы не имеют идеально плоских поверхностей, так как на них имеются и впадины, и возвышения, что сложно учесть при обработке изображений и расчетах.

Также родамины С и Ж были использованы для окрашивания микрочастиц ПВХ и проведения фитотеста на прорастание семян горчицы белой. По результатам микроскопии с дополнительным УФ источником получены микрофотографии микрочастиц ПВХ, прикрепившихся к корням проростков с помощью развивающихся на корнях волосков (рис. 4). Использование при проведении фитотестов флуоресцентно-меченого микропластика определенного цвета позволило быстрее определить местоположение микрочастиц без необходимости последующего подтверждения типа материала. При этом допустимо применять как родамин С, так и родамин Ж для предварительной подготовки микрочастиц, и это возможно использовать, к примеру, при постановке экспериментов с различными типами пластмассы.

Таблица. Результаты определения ориентировочной массы микрочастиц поливинилхлорида в лабораторном эксперименте

Table. Results of determining the approximate mass of polyvinyl chloride microparticles in a laboratory experiment

Номер	Образец	Количество микрочастиц	Рассчитанная масса, г
1	Ф1	7	0,00006
2	Ф2	561	0,00118
3	О	8	0,00020
Итого			0,00144

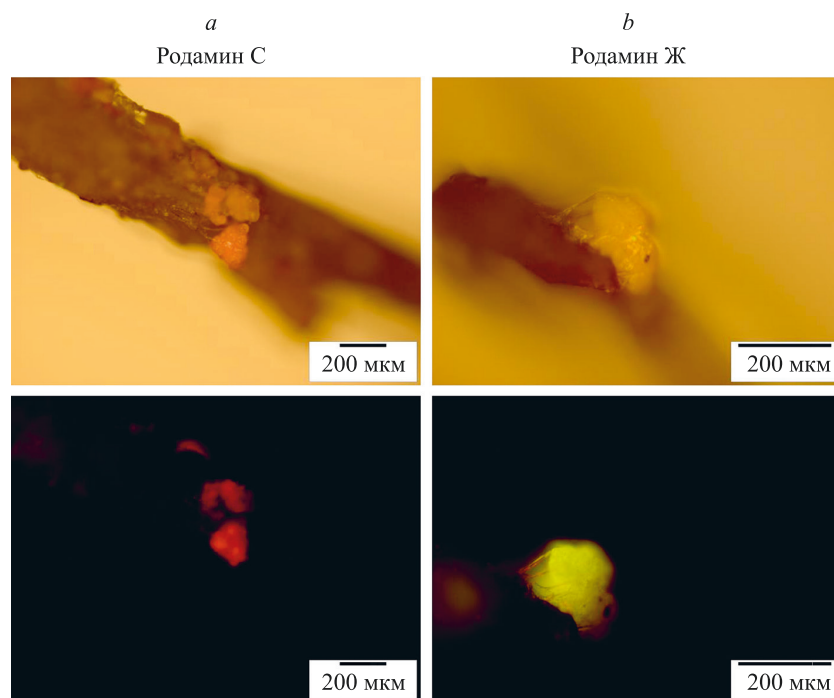


Рис. 4. Обнаруженные по результатам фитотеста микрочастицы поливинилхлорида, окрашенные родаминами С (а) и Ж (b), прикрепившиеся к корням проростка горчицы белой (в светлом поле — верхний ряд, под источником ультрафиолета — нижний ряд, время экспозиции 200 мс)

Fig. 4. Polyvinyl chloride microparticles, stained with rhodamine B (a) and rhodamine G (b), found according to the results of the phytotest, attached to the roots of a white mustard seedling (in the bright field — top row, under an ultraviolet source — bottom row, exposure time 200 ms)

Закключение

В настоящей работе выполнено исследование возможности применения ксантовых флуоресцентных красителей для избирательного окрашивания микропластика в почве, его обнаружения и количественного определения, а также подготовки флуоресцентно-меченых микрочастиц пластмассы для проведения фитотестов (на примере поливинилхлорида). Впервые показана возможность избирательного окрашивания родаминами С и Ж микрочастиц поливинилхлорида со средней длиной частиц 157 ± 59 мкм в смеси с почвой и их обнаружения в концентрации от 0,1 % по массе с относительной погрешностью 30 % по причине наблюдаемой флуоресценции. Установлено, что красители не вымываются из микрочастиц при многократном промывании водой. Окрашивание не влияет на химическую структуру материала, что позволяет в дальнейшем, при необходимости, идентифицировать тип пластмассы. Показано, что в целях быстрого поиска и визуализации

при проведении фитотестов возможно использование микрочастиц поливинилхлорида, окрашенных родаминами С и Ж. Полученные результаты расширяют знания в области контроля микропластика в почве и, так как на сегодняшний день стандартизированных методик по обнаружению данного загрязнителя не существует, могут найти применение при их разработке. Флуоресцентно-меченые родаминами С и Ж микрочастицы поливинилхлорида планируется использовать при проведении фитотестов в рамках экспериментов по гигиеническому обоснованию предельно допустимой концентрации загрязнителя в почве. В перспективе, актуально исследование возможности обнаружения цветных и черных микрочастиц различного типа пластмассы с использованием окрашивания данными флуоресцентными красителями, а также разработка метода автоматизированного анализа изображений для обнаружения микрочастиц и измерения их параметров в целях уменьшения трудоемкости и погрешности.

Литература

1. Murphy F., Ewins C., Carbonnier F., Quinn B. Wastewater treatment works (WwTW) as a source of microplastics in the aquatic environment // *Environmental Science & Technology*. 2016. V. 50. N 11. P. 5800–5808. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05416>
2. Christian A.E., Köper I. Microplastics in biosolids: A review of ecological implications and methods for identification, enumeration, and characterization // *Science of The Total Environment*. 2023. V. 864. P. 161083. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161083>

References

1. Murphy F., Ewins C., Carbonnier F., Quinn B. Wastewater treatment works (WwTW) as a source of microplastics in the aquatic environment. *Environmental Science & Technology*, 2016, vol. 50, no. 11, pp. 5800–5808. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05416>
2. Christian A.E., Köper I. Microplastics in biosolids: A review of ecological implications and methods for identification, enumeration, and characterization. *Science of The Total Environment*, 2023, vol. 864, pp. 161083. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161083>

3. Carpenter E.J., Smith K.L. Plastics on the Sargasso Sea surface // *Science*, 1972, V. 175, N 4027. P. 1240–1241. <https://doi.org/10.1126/science.175.4027.1240>
4. Thompson R.C., Olsen Y., Mitchell R.P., Davis A., Rowland S.J., John A.W., McConigle D., Russell A.E. Lost at sea: where is all the plastic? // *Science*, 2004, V. 304, N 5672. P. 838. <https://doi.org/10.1126/science.1094559>
5. He D., Luo Y., Lu S., Liu M., Song Y., Lei L. Microplastics in soils: Analytical methods, pollution characteristics and ecological risks // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, V. 109, P. 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.006>
6. Zhang Z., Zhao S., Chen L., Duan C., Zhang X., Fang L. A review of microplastics in soil: Occurrence, analytical methods, combined contamination and risks // *Environmental Pollution*, 2022, V. 306, P. 119374. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119374>
7. Sturm M.T., Horn H., Schuhen K. The potential of fluorescent dyes—comparative study of Nile red and three derivatives for the detection of microplastics // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2021, V. 413, N 4, P. 1059–1071. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-03066-w>
8. Löder M.G., Gerdt G. Methodology used for the detection and identification of microplastics—a critical appraisal // *Marine Anthropogenic Litter*. Springer, Cham, 2015, P. 201–227. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_8
9. Perez C.N., Carré F., Hoarau-Belkhir A., Joris A., Leonards P.E.G., Lamoree M.H. Innovations in analytical methods to assess the occurrence of microplastics in soil // *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, V. 10, N 3, P. 107421. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107421>
10. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры / 2-е изд., перераб. М.: Химия, 1984, 336 с.
11. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей: учеб. для вузов / 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1984, 592 с.
12. Lv L., Qu J., Yu Z., Chen D., Zhou C., Hong P., Li C. A simple method for detecting and quantifying microplastics utilizing fluorescent dyes - Safranin T, fluorescein isophosphate, Nile red based on thermal expansion and contraction property // *Environmental Pollution*, 2019, V. 255, Part 2, P. 113283. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113283>
13. Tong H., Jiang Q., Zhong X., Hu X. Rhodamine B dye staining for visualizing microplastics in laboratory-based studies // *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, V. 28, N 4, P. 4209–4215. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10801-4>
14. Le Quoc P., Fokina M.I., Martynova D.M., Olekhovich R.O., Uspenskaya M.V. Method of manufacturing and staining microplastics for using in the biological experiments // *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, V. 29, N 44, P. 67450–67455. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22776-5>
15. Azeem I., Adeel M., Ahmad M.A., Shakoor N., Jianguo G.D., Azeem K., Ishfaq M., Shakoor A., Ayaz M., Xu M., Rui Y. Uptake and accumulation of nano/microplastics in plants: a critical review // *Nanomaterials*, 2021, V. 11, N 11, P. 2935. <https://doi.org/10.3390/nano11112935>
16. Li T., Wang Y., Jiao M., Zhao Z., Li R., Qin C. Distinct microplastics abundance variation in root-associated sediments revealed the underestimation of mangrove microplastics pollution // *Science of the Total Environment*, 2023, V. 899, P. 165611. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165611>
17. Li L., Luo Y., Peijnenburg W.J., Li R., Yang J., Zhou Q. Confocal measurement of microplastics uptake by plants // *MethodsX*, 2020, V. 7, P. 100750. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.11.023>
18. Моргун А.В., Хилажева Е.Д., Бойцова Е.Б. Использование пакета программного комплекса «ImageJ / FIJI» для обработки изображений: учеб. пособие для аспирантов. Красноярск: тип. КРАСГМУ, 2018, 72 с.
19. Носова А.О., Варфоломеева А.Е., Успенская М.В., Олехнович Р.О. Возможности применения методов термического анализа для обнаружения ПВХ-микропластика в почве // *Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии*, 2023, № 5(361), С. 99–109. <https://doi.org/10.33979/2073-7408-2023-361-5-99-109>
20. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В., Яровая О.В. Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012, 56 с.
21. Сергеев М.Н. Расчет объема бесконечномерной сферы // *Академическая публицистика*, 2021, № 7, С. 28–33.
3. Carpenter E.J., Smith K.L. Plastics on the Sargasso Sea surface. *Science*, 1972, vol. 175, no. 4027, pp. 1240–1241. <https://doi.org/10.1126/science.175.4027.1240>
4. Thompson R.C., Olsen Y., Mitchell R.P., Davis A., Rowland S.J., John A.W., McConigle D., Russell A.E. Lost at sea: where is all the plastic? *Science*, 2004, vol. 304, no. 5672, pp. 838. <https://doi.org/10.1126/science.1094559>
5. He D., Luo Y., Lu S., Liu M., Song Y., Lei L. Microplastics in soils: Analytical methods, pollution characteristics and ecological risks. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, vol. 109, pp. 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.006>
6. Zhang Z., Zhao S., Chen L., Duan C., Zhang X., Fang L. A review of microplastics in soil: Occurrence, analytical methods, combined contamination and risks. *Environmental Pollution*, 2022, vol. 306, pp. 119374. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119374>
7. Sturm M.T., Horn H., Schuhen K. The potential of fluorescent dyes—comparative study of Nile red and three derivatives for the detection of microplastics. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2021, vol. 413, no. 4, pp. 1059–1071. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-03066-w>
8. Löder M.G., Gerdt G. Methodology used for the detection and identification of microplastics—a critical appraisal. *Marine Anthropogenic Litter*. Springer, Cham, 2015, pp. 201–227. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_8
9. Perez C.N., Carré F., Hoarau-Belkhir A., Joris A., Leonards P.E.G., Lamoree M.H. Innovations in analytical methods to assess the occurrence of microplastics in soil. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, vol. 10, no. 3, pp. 107421. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107421>
10. Krasovitskii B.M., Bolotin B.M. *Organic Luminescent Materials*. 2nd ed. Moscow, Himija Publ., 1984, 336 p. (in Russian)
11. Stepanov B.I. *Introduction to the Chemistry and Technology of the Organic Dyes*. 3rd ed. Moscow, Himija Publ., 1984, 592 p. (in Russian)
12. Lv L., Qu J., Yu Z., Chen D., Zhou C., Hong P., Li C. A simple method for detecting and quantifying microplastics utilizing fluorescent dyes — Safranin T, fluorescein isophosphate, Nile red based on thermal expansion and contraction property. *Environmental Pollution*, 2019, vol. 255, part 2, pp. 113283. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113283>
13. Tong H., Jiang Q., Zhong X., Hu X. Rhodamine B dye staining for visualizing microplastics in laboratory-based studies. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, vol. 28, no. 4, pp. 4209–4215. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10801-4>
14. Le Quoc P., Fokina M.I., Martynova D.M., Olekhovich R.O., Uspenskaya M.V. Method of manufacturing and staining microplastics for using in the biological experiments. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, vol. 29, no. 44, pp. 67450–67455. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22776-5>
15. Azeem I., Adeel M., Ahmad M.A., Shakoor N., Jianguo G.D., Azeem K., Ishfaq M., Shakoor A., Ayaz M., Xu M., Rui Y. Uptake and accumulation of nano/microplastics in plants: a critical review. *Nanomaterials*, 2021, vol. 11, no. 11, pp. 2935. <https://doi.org/10.3390/nano11112935>
16. Li T., Wang Y., Jiao M., Zhao Z., Li R., Qin C. Distinct microplastics abundance variation in root-associated sediments revealed the underestimation of mangrove microplastics pollution. *Science of the Total Environment*, 2023, vol. 899, pp. 165611. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165611>
17. Li L., Luo Y., Peijnenburg W.J., Li R., Yang J., Zhou Q. Confocal measurement of microplastics uptake by plants. *MethodsX*, 2020, vol. 7, pp. 100750. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.11.023>
18. Morgun A.V., Khilazheva E.D., Boitcova E.B. *Using the ImageJ / FIJI Software Package for Image Processing*. Krasnoyarsk, KrasSMU Publ., 2018, 72 p. (in Russian)
19. Nosova A.O., Varfolomeeva A.E., Uspenskaya M.V., Olekhovich R.O. The possibilities of applying thermal analysis methods to detect pvc microplastics in soil. *Fundamental and Applied Problems of Technics and technology*, 2023, no. 5(361), pp. 99–109. (in Russian). <https://doi.org/10.33979/2073-7408-2023-361-5-99-109>
20. Gavrilova N.N., Nazarov V.V., Iarovaia O.V. *Microscopic Methods for Determining Particle Sizes of Dispersed Materials*. Moscow, D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, 2012, 56 p. (in Russian)
21. Sergeev M.N. Calculating the volume of an infinite dimensional sphere. *Akademicheskaja publicistika*, 2021, no. 7, pp. 28–33. (in Russian)

22. Liu S., Shang E., Liu J., Wang Y., Bolan N., Kirkham M.B., Li Y. What have we known so far for fluorescence staining and quantification of microplastics: a tutorial review // *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 2022. V. 16. N 1. P. 8. <https://doi.org/10.1007/s11783-021-1442-2>
23. Нечипоренко А.П., Нечипоренко У.Ю., Ситникова В.Е. Фурье-спектроскопия в исследовании плазмы крови с диабетом второго типа // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2021. Т. 21. № 1. С. 52–64. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2021-21-1-52-64>
24. Усольцев Д.А., Ситникова В.Е., Носенко Т.Н., Олехнович Р.О., Успенская М.В. Сравнение методик расчета вторичной структуры белков на основе деконволюции инфракрасных спектров // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2019. Т. 19. № 4. С. 586–593. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2019-19-4-586-593>
25. Gao Z., Wontor K., Cizdziel J.V. Labeling microplastics with fluorescent dyes for detection, recovery, and degradation experiments // *Molecules*. 2022. V. 27. N 21. P. 7415. <https://doi.org/10.3390/molecules27217415>
22. Liu S., Shang E., Liu J., Wang Y., Bolan N., Kirkham M.B., Li Y. What have we known so far for fluorescence staining and quantification of microplastics: a tutorial review. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2022, vol. 16, no. 1, pp. 8. <https://doi.org/10.1007/s11783-021-1442-2>
23. Nechiporenko A.P., Nechiporenko U.Yu., Sitnikova V.E. Fourier spectroscopy in blood plasma study with type two diabetes. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2021, vol. 21, no. 1, pp. 52–64. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2021-21-1-52-64>
24. Usoltsev D.A., Sitnikova V.E., Nosenko T.N., Olekhovich R.O., Uspenskaya M.V. Comparison of protein secondary structure calculation methods based on infrared spectra deconvolution. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2019, vol. 19, no. 4, pp. 586–593. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2019-19-4-586-593>
25. Gao Z., Wontor K., Cizdziel J.V. Labeling microplastics with fluorescent dyes for detection, recovery, and degradation experiments. *Molecules*, 2022, vol. 27, no. 21, pp. 7415. <https://doi.org/10.3390/molecules27217415>

Авторы

Носова Анастасия Олеговна — аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 58567719500](https://orcid.org/0009-0009-2014-5876), <https://orcid.org/0009-0009-2014-5876>, aonosova@itmo.ru

Успенская Майя Валерьевна — доктор технических наук, профессор, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 6602189454](https://orcid.org/0000-0003-2510-2639), <https://orcid.org/0000-0003-2510-2639>, mv_uspenskaya@itmo.ru

Authors

Anastasiia O. Nosova — PhD Student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 58567719500](https://orcid.org/0009-0009-2014-5876), <https://orcid.org/0009-0009-2014-5876>, aonosova@itmo.ru

Mayya V. Uspenskaya — D.Sc., Full Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 6602189454](https://orcid.org/0000-0003-2510-2639), <https://orcid.org/0000-0003-2510-2639>, mv_uspenskaya@itmo.ru

Статья поступила в редакцию 10.03.2024

Одобрена после рецензирования 26.03.2024

Принята к печати 16.05.2024

Received 10.03.2024

Approved after reviewing 26.03.2024

Accepted 16.05.2024



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-357-365

УДК 535.241.13

Исследование влияния управляющего напряжения фазового модулятора на основе ниобата лития на величину паразитной амплитудной модуляции и распределение интенсивности оптического излучения на торцах канальных волноводов

Алена Викторовна Шулепова^{1✉}, Владимир Андреевич Шулепов²,
Владимир Евгеньевич Стригалева³

^{1,2,3} Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

¹ 79213040490@ya.ru✉, <https://orcid.org/0000-0001-6898-3400>

² shulepov_vladimir@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2168-8046>

³ vstrglv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7151-9235>

Аннотация

Введение. Известно, что при прохождении оптического излучения через фазовый модулятор многофункциональной интегрально-оптической схемы (МИОС) наряду с модуляцией фазы световой волны происходит изменение мощности оптического излучения на выходе состыкованного волновода. Такая модуляция является паразитной, а ее величина зависит от управляющего напряжения на электродах модулятора. Наличие амплитудной модуляции приводит к возникновению ошибки в выходном сигнале высокочувствительных фазовых датчиков, в частности, в волоконно-оптическом гироскопе. В данной работе представлено экспериментальное исследование изменения пространственного распределения интенсивности (модового поля) на торце канальных волноводов МИОС под действием приложенного напряжения. **Метод.** Экспериментальная установка включала источник излучения в виде одночастотного лазера RIO ORION с центральной длиной волны излучения 1550 нм. В качестве оптического приемника применена инфракрасная камера SP503U-1550 с регистрацией излучения в диапазоне длин волн 1440–1605 нм, размерами пиксела $9,9 \times 9,9$ мкм и матрицы 640×480 пикселей. МИОС была выполнена по технологии диффузии титана в подложку кристалла ниобата лития (Ti:LiNbO_3) X-срезы. На электроды фазового модулятора МИОС подавалось постоянное управляющее напряжение в диапазоне от -10 В до $+10$ В. Распределение интенсивности оптического излучения в волноводах МИОС и в одномодовом оптическом волокне с эллиптической напрягающей оболочкой ESC-4 анализировалось путем расчета интеграла перекрытия. **Основные результаты.** Экспериментально показано воздействие электрического поля на оптическое излучение в волноводах МИОС. Продemonстрировано, что при постоянном напряжении на управляющих электродах фазового модулятора наблюдается изменение распределения интенсивности излучения на выходе канальных волноводов. Наблюдаемые изменения коррелируют с паразитной амплитудной модуляцией, возникновение которой связано с распространением паразитного оптического излучения по волноводу. Это явление обусловлено выходом оксида лития с поверхностного слоя LiNbO_3 в газовую фазу в ходе технологического процесса диффузии титана. **Обсуждение.** Проведенные исследования позволяют лучше понять механизмы возникновения паразитной амплитудной модуляции в фазовом модуляторе МИОС и разработать практические рекомендации по их устранению. Полученные результаты могут быть полезны специалистам, занимающимся исследованиями в области создания высокочувствительных фазовых датчиков на основе МИОС.

Ключевые слова

паразитная амплитудная модуляция, канальный волновод, модовое поле, фазовый модулятор, МИОС, ниобат лития

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSER-2024-0006).

Ссылка для цитирования: Шулепова А.В., Шулепов В.А., Стригалева В.Е. Исследование влияния управляющего напряжения фазового модулятора на основе ниобата лития на величину паразитной амплитудной модуляции и распределение интенсивности оптического излучения на торцах канальных волноводов // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 3. С. 357–365. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-357-365

© Шулепова А.В., Шулепов В.А., Стригалева В.Е., 2024

Investigation of the effect of the applied voltage to the control electrodes of a lithium niobate phase modulator on the intensity distribution at the ends of channel waveguides and on parasitic amplitude modulation

Alena V. Shulepova¹✉, Vladimir A. Shulepov², Vladimir E. Strigalev³

^{1,2,3} ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

¹ 79213040490@ya.ru✉, <https://orcid.org/0000-0001-6898-3400>

² shulepov_vladimir@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2168-8046>

³ vstrglv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7151-9235>

Abstract

It is known that when optical radiation passes through the phase modulator of a multifunctional integrated-optical chip (MIOC), along with the modulation of the phase of the light wave, there is a change in the power of optical radiation at the output of the coupled waveguide. This modulation is parasitic, and its magnitude depends on the control voltage at the modulator electrodes. Amplitude modulation leads to an error in the output signal of highly sensitive phase sensors, in particular, in a fiber optic gyroscope. This paper presents an experimental study of the change in the spatial intensity distribution (mode field) at the end of channel waveguides of a multifunctional integrated-optical chip under the action of an applied voltage. The experimental setup was assembled with a radiation source in the form of a single-frequency laser RIO ORION with a central emission wavelength of 1550 nm. The optical receiver was an infrared camera SP503U-1550 with radiation registration in the wavelength range 1440–1605 nm, pixel size $9.9 \times 9.9 \mu\text{m}$ and matrix size 640×480 pixels. The multifunctional integrated-optical chip was fabricated by titanium diffusion technology in $\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ X-cut lithium niobate crystal substrate. A constant control voltage in the range from -10 V to $+10 \text{ V}$ was applied to the electrodes of the MIOC phase modulator. The distribution of optical radiation intensity in MIOC waveguides and in a single-mode optical fiber with an elliptical ESC-4 straining sheath was analyzed by calculating the overlap integral. The effect of electric field on optical radiation in MIOC waveguides is experimentally demonstrated. It is demonstrated that at constant voltage at the control electrodes of the phase modulator change in the radiation intensity distribution at the output of channel waveguides is observed. The observed changes correlate with parasitic amplitude modulation. The occurrence of parasitic amplitude modulation is due to the propagation of parasitic optical radiation along the waveguide. This phenomenon is caused by the escape of lithium oxide from the surface layer of lithium niobate into the gas phase during the technological process of titanium diffusion. The studies have allowed us to better understand the mechanisms of parasitic amplitude modulation in the phase modulator of MIOC and to develop practical recommendations for their elimination. These results can be useful for specialists working on research in the field of highly sensitive phase sensors using integrated optic circuits.

Keywords

residual amplitude modulation, channel waveguide, mode field, phase modulator, MIOC, lithium niobate

Acknowledgments

The research was carried out within the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FSER-2024-0006).

For citation: Shulepova A.V., Shulepov V.A., Strigalev V.E. Investigation of the effect of the applied voltage to the control electrodes of a lithium niobate phase modulator on the intensity distribution at the ends of channel waveguides and on parasitic amplitude modulation. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 357–365 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-357-365

Введение

Электрооптические фазовые модуляторы широко используются в сфере инерционной навигации, в частности, в волоконно-оптическом интерферометрическом гироскопе. Современные электрооптические модуляторы часто применяются в составе многофункциональной интегрально-оптической схемы (МИОС), которая выполняет функции поляризатора, делителя оптической мощности и электрооптического модулятора [1, 2]. Как правило, основой для создания МИОС служит кристалл ниобата лития (LiNbO_3), который обладает высокими электрооптическими характеристиками, благодаря чему широко применяется в области интегральной фотоники [3]. Несмотря на ряд преимуществ использования LiNbO_3 , исследования показывают, что данный кристалл имеет паразитные эффекты, которые приводят к снижению точностных характеристик фазовых датчиков [4–6]. Паразитные фазовые и амплитудные искажения оптического сигнала в МИОС могут быть вызваны

различными эффектами, такими как обратный пьезоэлектрический, электрооптический, пьезоэлектрический и др. Паразитная амплитудная модуляция (ПАМ) является модуляцией интенсивности оптического излучения в волноводах фазового модулятора. В настоящее время механизм возникновения и методы подавления ПАМ активно исследуются [7–12]. Искажение оптического сигнала в МИОС накладывает ограничение на точностные характеристики интерферометрических датчиков, в частности на волоконно-оптический гироскоп [8].

В настоящей работе рассмотрены причины возникновения ПАМ в МИОС, волноводы которой выполнены по технологии диффузии титана (Ti) в подложку LiNbO_3 . Продемонстрирована экспериментальная зависимость интеграла перекрытия модовых полей оптического двулучепреломляющего волокна с эллиптической напрягающей оболочкой и канальных волноводов МИОС при подаче постоянного напряжения на управляющие электроды фазового модулятора в диапазоне от -10 В до $+10 \text{ В}$ с шагом 1 В , где на каждом значении

напряжения фиксировалось распределение интенсивности оптического излучения на торцах канальных волноводов. Также показана корреляция между интегралом перекрытия и ПАМ в зависимости от приложенного напряжения.

Основные причины, влияющие на возникновение и величину паразитной амплитудной модуляции

Как было отмечено в разделе «Введение», ПАМ вносит искажения в полезный сигнал, при прохождении оптического излучения через фазовый модулятор МИОС. К основным причинам, влияющим на величину ПАМ относят: потери в местах стыковки оптического волокна и канального волновода; отражение оптического излучения от нижней грани подложки LiNbO₃; неравномерное распределение электрического поля в сечении канального волновода МИОС, что является причиной неравномерного изменения показателя преломления в оптическом волноводе фазового модулятора [5, 6] и т. д.

На рис. 1 представлена схема исследуемого МИОС X-среза, в которой волновод, расположенный между электродами, попадает под действие электрического поля, прикладываемого вдоль кристаллографической Z-оси LiNbO₃ для достижения максимальной эффективности модуляции. Перекрытие между полем оптической моды волновода и полем электродов приводит к фазовой модуляции световой волны. Изменение показателя преломления, индуцированное внешним электрическим полем, определяется соотношением [3]:

$$\Delta n_{o,e} = -1/2(n_{o,e}^3 r_{ik} E),$$

где r_{ik} — электрооптический коэффициент, с учетом выбранной кристаллографической оси; E — напряженность электрического поля; $n_{o,e}$ — показатель преломления обыкновенного и необыкновенного лучей. Для длины волны $\lambda = 1550$ нм электрооптические коэффициенты [12] МИОС X-среза составляют $r_{33} = 30,9$ пм/В и $r_{13} = 9,6$ пм/В.

На ПАМ во многом влияют параметры стыковки подводящих оптических волокон. Апертуры оптического волокна и волноводов МИОС различны, поэтому при согласовании на стыковке двух световодов, происходят

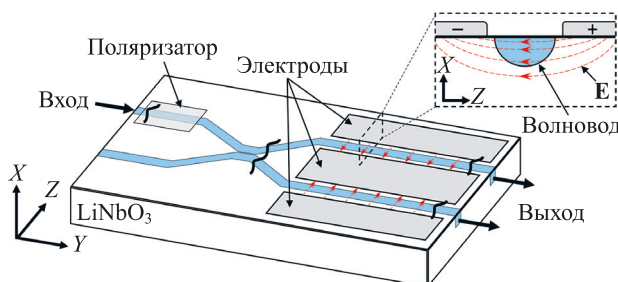


Рис. 1. Многофункциональная интегрально-оптическая схема. Красные стрелки определяют направление вектора напряженности электрического поля E

Fig. 1. Multifunctional integrated-optical chip. Red arrows show the direction of the vector electric field E

потери в виде попадания части излучения в подложку LiNbO₃. Также в местах соединения оптических волокон с канальными волноводами МИОС возникают обратные френелевские отражения из-за разных показателей преломления [1, 5, 10, 13]. Обратные отражения частично выводятся в подложку LiNbO₃, благодаря созданию сколов на торцах МИОС. Для дополнительного подавления ПАМ оптического излучения конструкция МИОС предусматривает разведение волноводов друг относительно друга на максимально возможное расстояние [1]. В научных работах по данной тематике основными методами борьбы с ПАМ является создание антиотражающих покрытий на нижней грани LiNbO₃ [14] и облучение ультрафиолетовым излучением приповерхностного слоя МИОС. Однако данные способы не показали эффективность в уменьшении величины ПАМ.

Эффект ПАМ является функцией мощности от последовательно прикладываемых напряжений к управляющим электродам фазового модулятора [3, 15]. Наличие периодичности в зависимостях ПАМ от приложенного напряжения указывает на интерференционный характер этого явления. Согласно имеющимся данным, можно сделать вывод, что имеет место интерференция основной моды канального волновода с волной, распространяющейся помимо основной моды. Это приводит к изменению модового поля на торце канального волновода и, соответственно, к изменению эффективности ввода света в волокно при изменении управляющего напряжения.

Для формирования на поверхности LiNbO₃ волноводов существуют два наиболее распространенных метода: диффузии Ti и протонного обмена. В данной работе рассмотрены образцы с волноводами, выполненными по технологии диффузии титана в подложку кристалла Ti:LiNbO₃. [1, 16, 17]. Существенным недостатком данного технологического процесса является наличие обратной диффузии, из-за чего происходит изменение профиля показателя преломления канальных волноводов за счет выхода атомов Li с поверхности кристалла LiNbO₃ в газовую фазу [17].

Таким образом, для выявления механизмов возникновения ПАМ и ее зависимости от управляющего напряжения был проведен ряд экспериментов: по регистрации распределений интенсивностей на торцах канальных волноводов МИОС при подаче постоянного напряжения на управляющие электроды фазового модулятора и одномодового оптического волокна с эллиптической напрягающей оболочкой ESC-4; регистрации значений ПАМ.

Описание экспериментальной установки

Для проведения исследования регистрации распределения интенсивности на торцах канальных волноводов МИОС была собрана схема, представленная на рис. 2. Излучение от источника проходит по волокну через волоконный поляризатор и вводится в «медленную» поляризационную ось волновода МИОС (порт А). Затем в разветвителе МИОС оптическое излучение делится в соотношении 50/50 и выводится из выход-

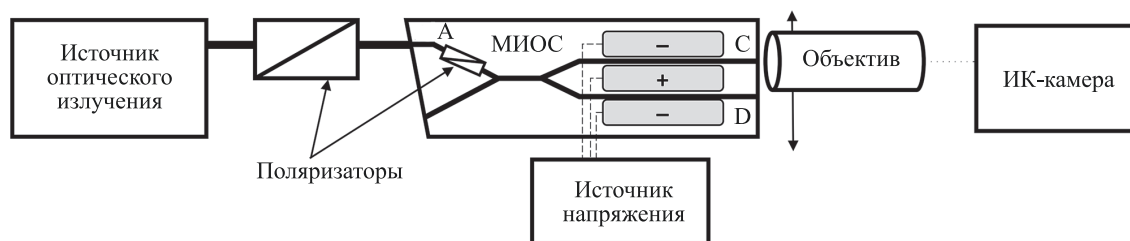


Рис. 2. Оптическая схема установки по регистрации распределения интенсивности на торцах канальных волноводов многофункциональной интегрально-оптической схемы (МИОС)

Fig. 2. Optical scheme for registering the intensity distribution at the end of the channel waveguides of the multifunctional integrated-optical chip (MIOC)

ных портов С и D. Поочередно к выходным портам МИОС подводится микрообъектив, фокусирующий излучение на матрицу камеры инфракрасного диапазона (ИК-камеры). При этом управляющие электроды фазового модулятора МИОС соединены с источником напряжения. Торце МИОС со стороны входного порта имеет скос 10° для снижения отражений Френеля, а со стороны выходных портов полировка торца произведена перпендикулярно волноводам.

В настоящей работе в качестве источника излучения использован одночастотный лазер RIO ORION с центральной длиной волны в спектре излучения 1550 нм. Регистрировалось оптическое излучение ИК-камерой Ophir Spiricon SP503U-1550 с рабочим спектральным диапазоном 1440–1605 нм, размерами пиксела $9,9 \times 9,9$ мкм и матрицы 640×480 пикселей. К торцу МИОС подводился микрообъектив МИ $90 \times 1,25$ для фокусирования выходящего светового пучка на матрицу ИК-камеры и увеличения размера модового поля. Приемник излучения подключался к персональному компьютеру, и с помощью программного обеспечения BeamGage производилась регистрация распределения интенсивности на торцах канального волновода МИОС в режиме реального времени. МИОС жестко закреплялась на оптическом столе для стабилизации картины интенсивности на матрице ИК-камеры. С источника напряжения на управляющие электроды фазового модулятора МИОС подавалось постоянное напряжение в диапазоне от -10 В до $+10$ В с шагом 1 В, и регистрировался каждый момент изменения распределения интенсивности в канальных волноводах МИОС.

Окружающие источники света могут засвечивать матрицу ИК-камеры и уменьшать ее чувствительность к исследуемому оптическому полю. По этой причине

приемник излучения был помещен в затемненный короб, который ограничивал поток излучения от сторонних источников. Поскольку ИК-камера Ophir Spiricon SP503U-1550 является квази-инфракрасной, в которой используются люминофоры и другие материалы для преобразования длины волны, то, чтобы скорректировать нелинейный отклик каждого пиксела, устанавливался коэффициент гамма-коррекции на уровне 1,87.

Как правило, в оптических схемах входные и выходные порты МИОС стыкуют с волокнами с сохранением поляризации. Для интерпретации полученных результатов необходимо получить распределение интенсивности излучения на выходе одномодового волокна с сохранением поляризации типа с эллиптической напрягающей оболочкой (ESC-4) [18]. На рис. 2 МИОС заменена на исследуемое волокно. При условии, что фазы оптического излучения на торцах канального волновода МИОС и оптического волокна считаются постоянными, получим формулу для расчета интеграла перекрытия:

$$\Gamma = \frac{|\iint \sqrt{I_{wg}}(x, y) \sqrt{I_f}(x, y) dx dy|^2}{\iint |I_{wg}(x, y)| dx dy \iint |I_f(x, y)| dx dy},$$

где I_f — распределение интенсивности волноводной моды оптического волокна; I_{wg} — исследуемое распределение интенсивности волноводной моды канального волновода.

Затем рассчитаем интеграл перекрытия [16] между пространственным распределением интенсивности на выходах оптического волокна и канального волновода МИОС при подаче постоянного напряжения на управляющие электроды фазового модулятора МИОС.

В эксперименте по измерению ПАМ (рис. 3) излучение от источника поступало по оптическому во-

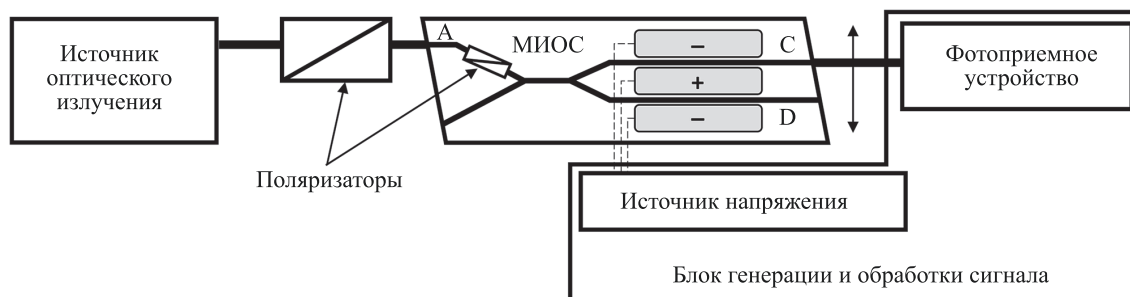


Рис. 3. Схема измерений паразитной амплитудной модуляции

Fig. 3. Scheme of parasitic amplitude modulation measurements

локну через волоконный поляризатор во входной порт волновода. Выходной порт МИОС был согласован со вторым отрезком оптического волокна, который, в свою очередь, был подключен к блоку генерации и обработки сигнала. На электроды МИОС подавался модулирующий сигнал также с данного блока (рис. 4). Входной А и выходной С порты, а затем порт D стыковались с одномодовым волокном. Юстировка проводилась по максимальному уровню оптической мощности и согласованию по поляризации, после чего волокна приклеивались к МИОС на клей ультрафиолетового отверждения. Далее были проведены измерения ПАМ.

Определение ПАМ заключается в измерении интенсивности оптического излучения на выходе МИОС при подаче на электроды исследуемого образца модуляции в диапазоне напряжений от -10 В до $+10$ В (рис. 4).

В результате измерения сигнал, полученный фотоприемным устройством, содержит интерференционные искажения, вызванные ПАМ. Коэффициент ПАМ ($K_{\text{ПАМ}}$) рассчитаем через отношение интенсивности оптического излучения на выходе волновода МИОС при приложении управляющего напряжения ($I(U_{+/-})$) к интенсивности МИОС в отсутствие управляющего напряжения ($I(U_0)$) [5, 6, 13, 14, 19]:

$$K_{\text{ПАМ}}(U) = \frac{I(U_{+/-})}{I(U_0)}.$$

Результаты и их обсуждение

В результате проведенной серии экспериментов были зарегистрированы картины пространственного распределения интенсивности на торцах канальных волноводов МИОС при подаче постоянного напряжения на управляющие электроды фазового модулятора (рис. 5). Рассчитана экспериментальная зависимость интеграла перекрытия для каждого из волноводов

МИОС. Продemonстрировано, что полученные экспериментальные данные коррелируют с измеренными значениями ПАМ.

Обнаружено, что при подаче как прямого, так и обратного напряжений на управляющие электроды МИОС происходит изменение формы модового поля, а наибольшее уширение наблюдается при ± 6 В и ± 5 В. На рис. 6, в качестве примера, показано, что при подаче постоянного напряжения к электродам фазового модулятора величиной $U = +5$ В в порту D МИОС регистрируется наибольшее увеличение интенсивности в центре модового поля. Однако в порту С МИОС, при подаче постоянного напряжения на центральный электрод величиной $U = +6$ В, регистрируется наибольшее уменьшение интенсивности в центре модового поля. Также было обнаружено, что расширение пучка преимущественно происходит в диагональном направлении. На рис. 7 показан характер расширения пучка при подаче напряжения на электроды МИОС. Изменение полярности прикладываемого напряжения смещает пучок в противоположные направления в соответствии с электрическим полем внутри кристалла. Уширение пучка сохраняется до тех пор, пока действует приложенное напряжение. При отключении подачи напряжения модовое пятно возвращается в исходное состояние.

На рис. 8, а, с показаны графики со значениями интеграла перекрытия. Видно, что изменение распределения модового поля в канальных волноводах МИОС также, как и ПАМ, зависит от величины приложенного напряжения на фазовом модуляторе. Из экспериментальных результатов следует, что рассчитанные интегралы перекрытия демонстрируют корреляцию с измеренными значениями ПАМ в каждом плече фазового модулятора МИОС.

Полученные результаты демонстрируют, что при подаче постоянного напряжения на управляющие электроды

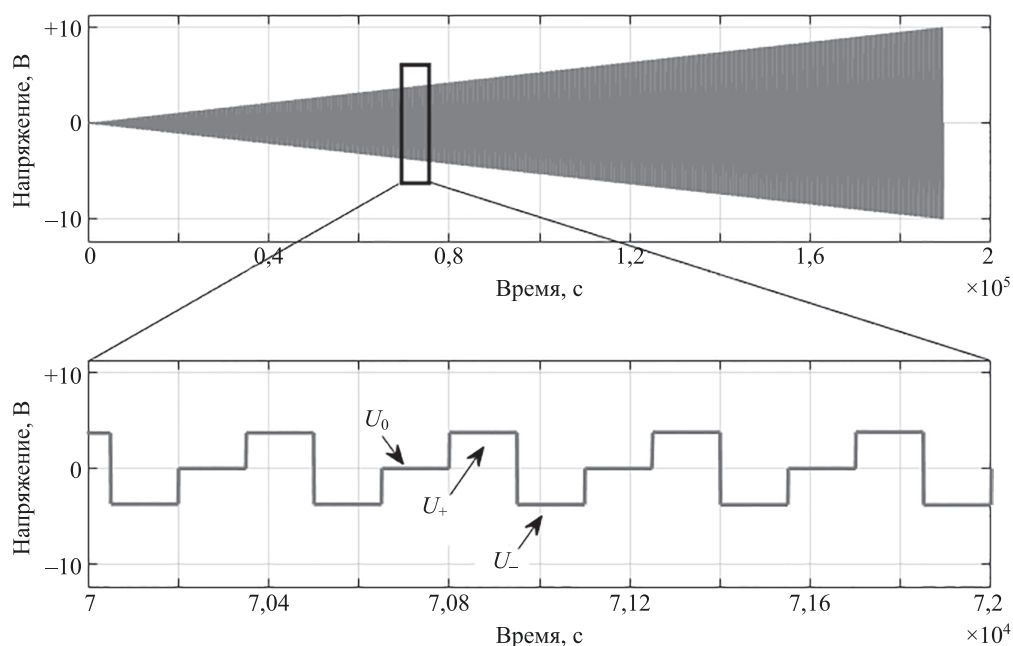


Рис. 4. Модулирующий сигнал, который подается на электроды многофункциональной интегрально-оптической схемы

Fig. 4. The modulating signal that is applied to the electrodes of a multifunctional integrated-optical chip

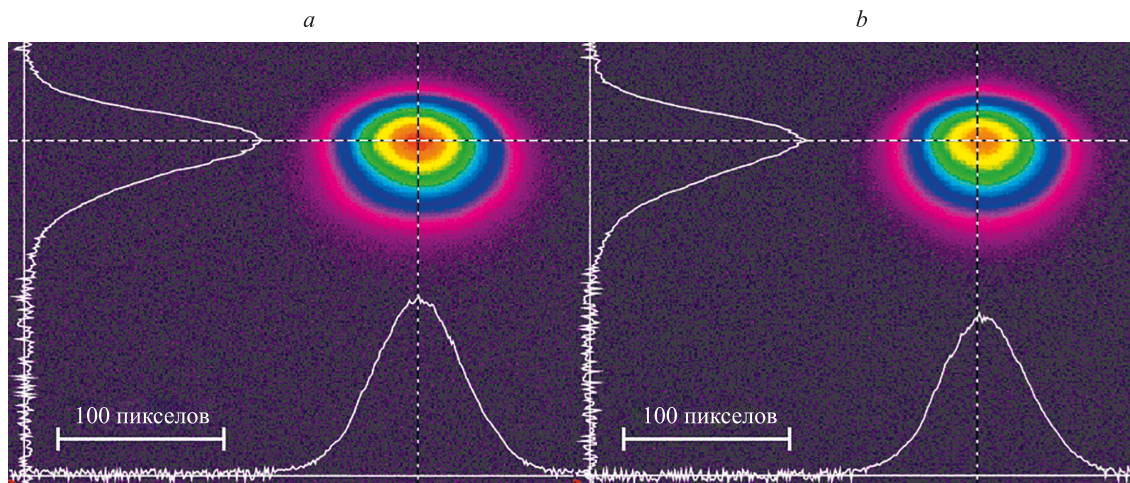


Рис. 5. Пространственное распределение интенсивности в профиле поперечного сечения волноводной моды без напряжения на электродах портов D (a) и C (b)

Fig. 5. Spatial intensity distribution in the cross-sectional profile of the waveguide mode without voltage at the electrodes: port D (a); port C (b)

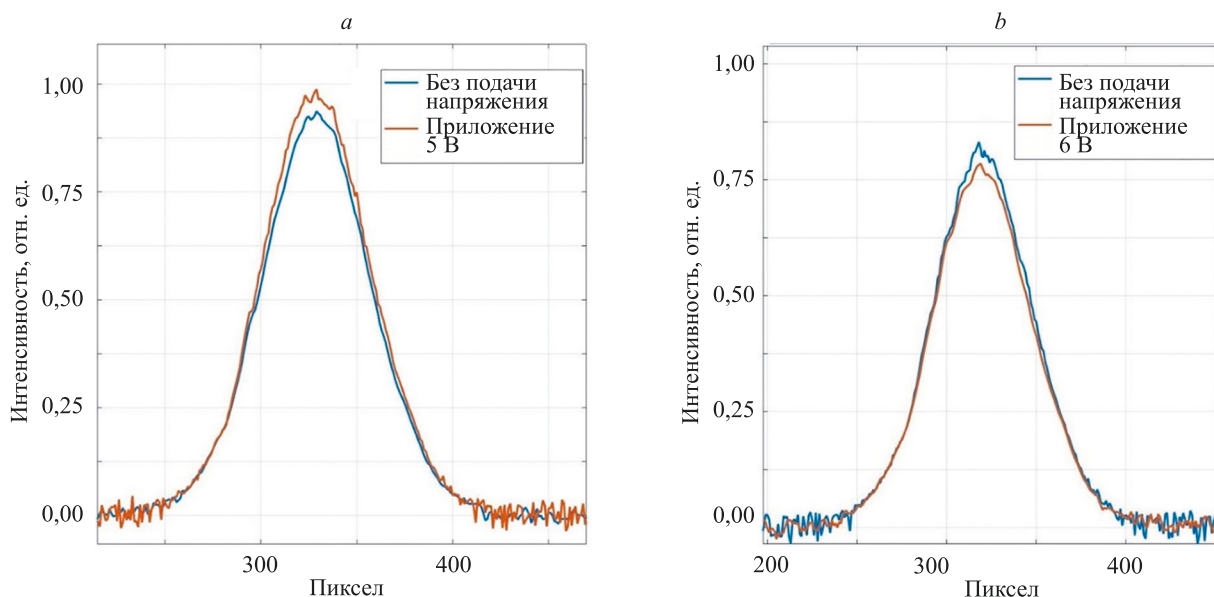


Рис. 6. Пространственное распределение интенсивности в профиле поперечного Z-сечения каналного волновода многофункциональной интегрально-оптической схемы при возбуждении волноводной моды в порту А и регистрации излучения, выходящего из портов D (a) и C (b)

Fig. 6. Spatial intensity distribution in the profile of the transverse Z-section of the channel waveguide of a multifunctional integrated-optical chip when a waveguide mode is excited and radiation coming out of ports D (a) and C (b) is registered

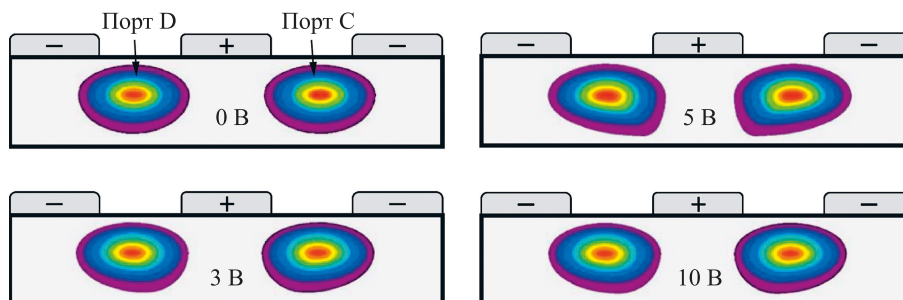


Рис. 7. Изменение формы модового поля волноводов многофункциональной интегрально-оптической схемы при различных номиналах напряжения на электродах

Fig. 7. The change in the shape of the mode field of the waveguides of a multifunctional integrated-optical chip at different voltage ratings on the electrodes

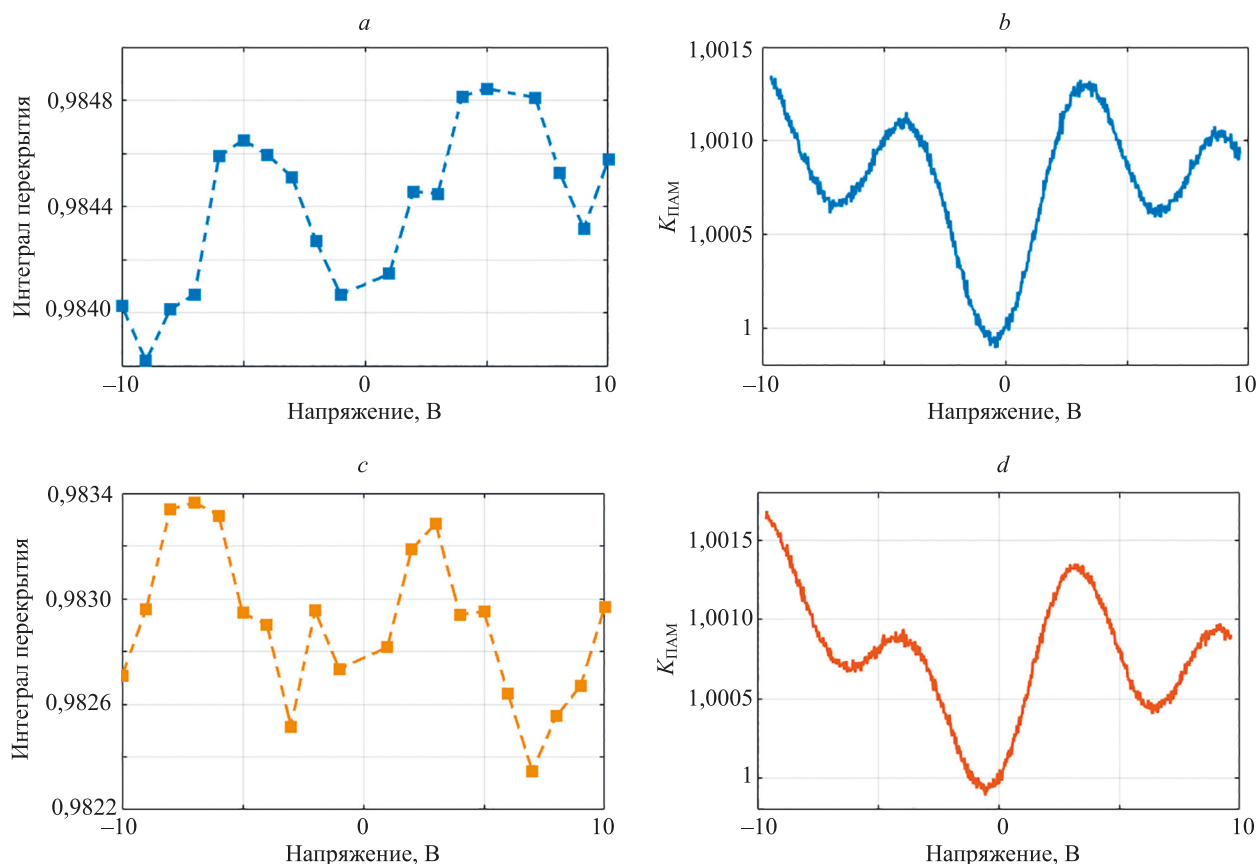


Рис. 8. Графики интеграла перекрытия (a, c) и паразитной амплитудной модуляции (b, d) для канального волновода многофункциональной интегрально-оптической схемы при возбуждении волноводной моды в порту А и регистрации излучения, выходящего из портов D (a, b) и C (c, d)

Fig. 8. Plots of the overlap integral (a, c) and parasitic amplitude modulation (b, d) for the MIOC channel waveguide at excitation of the waveguide mode in port A and registration of radiation coming out of ports D (a, b) and C (c, d) is detected

троды фазового модулятора МИОС изменяется эффективность связи канальный волновод — оптическое волокно. При этом наблюдается наличие периодичности при подаче напряжения обеих полярностей.

Обсуждение результатов

В работе получена экспериментальная зависимость интеграла перекрытия модовых полей оптического двулучепреломляющего волокна с эллиптической направляющей оболочкой и канальных волноводов МИОС при подаче постоянного напряжения на управляющие электроды фазового модулятора. Показано, что при изменении полярности приложенного напряжения происходит изменение распределения модового поля в обоих плечах фазового модулятора, что приводит к возникновению ПАМ. Полученные результаты отличаются от опубликованных данных, где амплитудные искажения наблюдались только при положительной полярности напряжения¹. Объясняется это тем, что при подаче положительного напряжения увеличивается коэффициент преломления в волноводном канале. При этом возбу-

ждается дополнительная мода канального волновода, имеющая отличный от основного эффективный показатель преломления. Это приводит к интерференции на торце канального и пристыкованного волоконного волноводов, что и наблюдается в работе², в виде зависимости ПАМ от величины приложенного напряжения. В то же время, при отрицательном напряжении величина ПАМ имеет существенно меньшую зависимость от приложенного напряжения с меньшим периодом по величине управляющего напряжения, который можно объяснить паразитным интерферометром Фабри–Перо.

В настоящей работе зависимости ПАМ от прикладываемого напряжения в двух полярностях одинаковые. Изучено предположение, что одним из дополнительных путей распространения оптического излучения по подложке является существующий планарный волновод, который возникает при использовании технологии диффузии титана за счет выхода оксида лития с поверхностного слоя LiNbO₃ в газовую фазу (обратная диффузия). Таким образом, уменьшение температуры во время диффузии Ti ведет к меньшему уходу оксида лития [17], что, в свою очередь, позволит снизить величину ПАМ.

¹ iXblue Photonics & Space / Residual Amplitude Modulation of optical phase modulator

² iXblue Photonics & Space / Residual Amplitude Modulation of optical phase modulator

Заклучение

Проведенные исследования показали, что приложение постоянного напряжения к управляющим электродам фазового модулятора, входящего в состав многофункциональной интегрально-оптической схемы, вызывает уменьшение согласования между канальным волноводом и оптическим волокном. Наблюдаемый эффект обусловлен модуляцией интенсивности полезного и паразитного оптических излучений под воздействием электрического поля. Также было установлено, что зависимости паразитной амплитудной модуляции от прикладываемого напряжения одинаковы для обеих полярностей, а их вид говорит об интерференционном характере явления. Результаты исследования указывают на существование распространяющегося

излучения в планарном волноводе. Такой волновод образуется из-за обратной диффузии оксида лития при технологии изготовления канального волновода многофункциональной интегрально-оптической схемы. Для снижения величины амплитудных искажений необходимо внесение изменений в технологический процесс, а именно, уменьшение температуры диффузии титана до минимально возможной (около 1000 °C), для оптимального согласования оптических канального и волоконного волноводов и уменьшения паразитных оптических каналов. Проведенное исследование будет полезным для специалистов, занимающихся изучением эффекта паразитной амплитудной модуляции в высокочувствительных фазовых датчиках, использующих в своем составе многофункциональные интегрально-оптические схемы.

Литература

1. Lefèvre H.C. *The Fiber-Optic Gyroscope* / 2nd ed. London: Artech House, 2014. 416 p.
2. Noguchi K. Lithium niobate modulators // *Broadband Optical Modulators: Science, Technology, and Applications*. CRC Press, 2012. P. 151–172.
3. Mercante A. Design and fabrication of broadband thin-film lithium niobate phase modulators: dissertation Ph.D. University of Delaware, Newark, 2018. 120 p.
4. Аксарин С.М., Смирнова А.В., Шулёпов В.А., Парфенов П.С., Стригалева В.Е., Мешковский И.К. Исследование пироэлектрического спонтанного переключения доменов в межэлектродном зазоре фазового модулятора на основе титан-диффузионных волноводов в кристаллах ниобата лития // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2021. Т. 21. № 3. С. 361–373. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2021-21-3-361-373>
5. Погорелая Д.А. Исследование влияния фазовых и амплитудных искажений оптического сигнала в электрооптическом модуляторе на точностные характеристики волоконно-оптического гироскопа: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Университет ИТМО. СПб., 2019. 155 с.
6. Волковский С.А. Создание и исследование алгоритмических методов повышения точностных и эксплуатационных характеристик волоконно-оптического гироскопа: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Университет ИТМО. СПб., 2016. 147 с.
7. Sathian J., Jaatinen E. Polarization dependent photorefractive amplitude modulation production in MgO:LiNbO₃ phase modulators // *Proc. of the 2011 International Quantum Electronics Conference (IQEC) and Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) Pacific Rim incorporating the Australasian Conference on Optics, Lasers and Spectroscopy and the Australian Conference on Optical Fibre Technology*. 2011. P. 352–354. <https://doi.org/10.1109/iqec-cleo.2011.6193966>
8. Wang D., Sheng F. Residual intensity modulation of the phase modulator in IFOG and its measurement // *Guangdian Gongcheng/ Opto-Electronic Engineering*. 2007. V. 34. N 7. P. 26–29.
9. Liu J., Zhang C., Zhang Z., Gao F., Song J., Xu X. Modulation asymmetry suppression of multifunction integrated optic circuit by sinking electrode // *IEEE Access*. 2020. V. 8. P. 165529–165535. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2020.3023057>
10. Sathian J., Jaatinen E. Intensity dependent residual amplitude modulation in electro-optic phase modulators // *Applied Optics*. 2012. V. 51. N 16. P. 3684–3691. <https://doi.org/10.1364/AO.51.003684>
11. Shi Y., Zhang B., Liu D., Jiao H., Wang X., Liu N., Feng L. Linewidth-related residual intensity modulation in lithium niobate phase modulators // *Applied Optics*. 2020. V. 59. N 15. P. 4739–4743. <https://doi.org/10.1364/AO.388681>
12. Pogorelaya D.A., Smolovik M.A., Strigalev V.E., Aleynik A.S., Deyneka I.G. An investigation of the influence of residual amplitude modulation in phase electro-optic modulator on the signal of fiber-

References

1. Lefèvre H.C. *The Fiber-Optic Gyroscope*. 2nd ed. London, Artech House, 2014, 416 p.
2. Noguchi K. Lithium niobate modulators. *Broadband Optical Modulators: Science, Technology, and Applications*, CRC Press, 2012, pp. 151–172.
3. Mercante A. *Design and fabrication of broadband thin-film lithium niobate phase modulators*. Dissertation Ph.D. University of Delaware, Newark, 2018, 120 p.
4. Aksarin S.M., Smirnova A.V., Shulepov V.A., Parfenov P.S., Strigalev V.E., Meshkovskiy I.K. The study of spontaneous domain nucleation in the interelectrode gap of phase modulator based on titanium indiffused waveguides in lithium niobate crystals. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2021, vol. 21, no. 3, pp. 361–373. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2021-21-3-361-373>
5. Pogorelaia D.A. *Investigation of the influence of phase and amplitude distortions of the optical signal in an electro-optical modulator on the accuracy characteristics of a fiber-optic gyroscope*. Dissertation for the degree of candidate of technical sciences. St. Petersburg, ITMO University, 2019, 155 p. (in Russian)
6. Volkovskii S.A. *Creation and research of algorithmic methods for improving the accuracy and performance characteristics of a fiber-optic gyroscope*. Dissertation for the degree of candidate of technical sciences. St. Petersburg, ITMO University, 2016, 147 p. (in Russian)
7. Sathian J., Jaatinen E. Polarization dependent photorefractive amplitude modulation production in MgO:LiNbO₃ phase modulators. *Proc. of the 2011 International Quantum Electronics Conference (IQEC) and Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) Pacific Rim incorporating the Australasian Conference on Optics, Lasers and Spectroscopy and the Australian Conference on Optical Fibre Technology*, 2011, pp. 352–354. <https://doi.org/10.1109/iqec-cleo.2011.6193966>
8. Wang D., Sheng F. Residual intensity modulation of the phase modulator in IFOG and its measurement. *Guangdian Gongcheng/ Opto-Electronic Engineering*, 2007, vol. 34, no. 7, pp. 26–29.
9. Liu J., Zhang C., Zhang Z., Gao F., Song J., Xu X. Modulation asymmetry suppression of multifunction integrated optic circuit by sinking electrode. *IEEE Access*, 2020, vol. 8, pp. 165529–165535. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2020.3023057>
10. Sathian J., Jaatinen E. Intensity dependent residual amplitude modulation in electro-optic phase modulators. *Applied Optics*, 2012, vol. 51, no. 16, pp. 3684–3691. <https://doi.org/10.1364/AO.51.003684>
11. Shi Y., Zhang B., Liu D., Jiao H., Wang X., Liu N., Feng L. Linewidth-related residual intensity modulation in lithium niobate phase modulators. *Applied Optics*, 2020, vol. 59, no. 15, pp. 4739–4743. <https://doi.org/10.1364/AO.388681>
12. Pogorelaya D.A., Smolovik M.A., Strigalev V.E., Aleynik A.S., Deyneka I.G. An investigation of the influence of residual amplitude modulation in phase electro-optic modulator on the signal of fiber-optic gyroscope. *Journal of Physics: Conference Series*, 2016,

- optic gyroscope // *Journal of Physics: Conference Series*. 2016. V. 735. P. 012040. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/735/1/012040>
13. Zhang C., Liu J., Zhang Z., Zheng Y., Xu X., Song J. Analysis of the influence of residual intensity modulation in the multifunction integrated optic circuit on fiber-optic gyroscopes performance // *IEEE Sensors Journal*. 2021. V. 21. N 21. P. 23903–23910. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2021.3117656>
 14. Liu J., C. Zhang C., Zheng Y., Song J., Gao F., Yang D. Suppression of nonlinear residual intensity modulation in multifunction integrated optic circuit for fiber-optic gyroscopes // *Journal of Lightwave Technology*. 2020. V. 38. N 6. P. 1572–1579. <https://doi.org/10.1109/JLT.2020.2968478>
 15. Karavaev P.M., Il'ichev I.V., Agruzov P.M., Tronev A.V., Shamray A.V. Polarization separation in titanium-diffused waveguides on lithium niobate substrates // *Technical Physics Letters*. 2016. V. 42. N 5. P. 513–516. <https://doi.org/10.1134/S1063785016050266>
 16. Петров В.М., Шамрай А.В. СВЧ интегрально-оптические модуляторы. Теория и практика: учебное пособие. СПб.: Университет ИТМО, 2021. 225 с.
 17. Chen B.-U., Pastor A.C. Elimination of Li₂O out-diffusion waveguide in LiNbO₃ and LiTaO₃ // *Applied Physics Letters*. 1977. V. 30. N 11. P. 570–571. <https://doi.org/10.1063/1.89263>
 18. Аксарин С.М., Лавров В.С., Герасимова М.М. Температурная зависимость поляризационных преобразований при соединении анизотропных волоконных световодов // *Фундаментальные и прикладные научные исследования: сборник статей Международной научно-практической конференции [заочная конференция]*. Т. 2. 2015. С. 30–34.
 19. Zongfu H. Effects of Residual intensity modulation of Y-waveguide modulator on interferometric fiber optic gyroscope and elimination method // *Chinese Journal of Lasers*. 2008. V. 35. N 12. P. 1924–1929. (in Chinese). <https://doi.org/10.3788/cjl20083512.1924>
 - vol. 735, pp. 012040. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/735/1/012040>
 13. Zhang C., Liu J., Zhang Z., Zheng Y., Xu X., Song J. Analysis of the influence of residual intensity modulation in the multifunction integrated optic circuit on fiber-optic gyroscopes performance. *IEEE Sensors Journal*, 2021, vol. 21, no. 21, pp. 23903–23910. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2021.3117656>
 14. Liu J., C. Zhang C., Zheng Y., Song J., Gao F., Yang D. Suppression of nonlinear residual intensity modulation in multifunction integrated optic circuit for fiber-optic gyroscopes. *Journal of Lightwave Technology*, 2020, vol. 38, no. 6, pp. 1572–1579. <https://doi.org/10.1109/JLT.2020.2968478>
 15. Karavaev P.M., Il'ichev I.V., Agruzov P.M., Tronev A.V., Shamray A.V. Polarization separation in titanium-diffused waveguides on lithium niobate substrates. *Technical Physics Letters*, 2016, vol. 42, no. 5, pp. 513–516. <https://doi.org/10.1134/S1063785016050266>
 16. Petrov V.M., Shamrai A.V. *Microwave integrated optical modulators*. St. Petersburg, 2021, 225 p. (in Russian)
 17. Chen B.-U., Pastor A.C. Elimination of Li₂O out-diffusion waveguide in LiNbO₃ and LiTaO₃. *Applied Physics Letters*, 1977, vol. 30, no. 11, pp. 570–571. <https://doi.org/10.1063/1.89263>
 18. Aksarin S.M., Lavrov V.S., Gerasimova M.M. Temperature dependence of polarization transformations when connecting anisotropic fiber light guides. *Fundamental and applied scientific research: collection of articles of the International Scientific and Practical Conference [virtual conference]*. V. 2, 2015, pp. 30–34. (in Russian)
 19. Zongfu H. Effects of Residual intensity modulation of Y-waveguide modulator on interferometric fiber optic gyroscope and elimination method. *Chinese Journal of Lasers*, 2008, vol. 35, no. 12, pp. 1924–1929. (in Chinese). <https://doi.org/10.3788/cjl20083512.1924>

Авторы

Шулепова Алена Викторовна — инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 57226292609](https://orcid.org/0000-0001-6898-3400), <https://orcid.org/0000-0001-6898-3400>, 79213040490@ya.ru

Шулепов Владимир Андреевич — кандидат технических наук, начальник группы, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 57191411190](https://orcid.org/0000-0003-2168-8046), <https://orcid.org/0000-0003-2168-8046>, shulepov_vladimir@mail.ru

Стригалева Владимир Евгеньевич — кандидат физико-математических наук, доцент, профессор, старший научный сотрудник, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 6603225596](https://orcid.org/0000-0002-7151-9235), <https://orcid.org/0000-0002-7151-9235>, vstrglv@mail.ru

Authors

Alena V. Shulepova — Engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 57226292609](https://orcid.org/0000-0001-6898-3400), <https://orcid.org/0000-0001-6898-3400>, 79213040490@ya.ru

Vladimir A. Shulepov — PhD, Team Leader, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 57191411190](https://orcid.org/0000-0003-2168-8046), <https://orcid.org/0000-0003-2168-8046>, shulepov_vladimir@mail.ru

Vladimir E. Strigalev — PhD (Physics & Mathematics), Assistant Professor, Professor, Senior Researcher, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 6603225596](https://orcid.org/0000-0002-7151-9235), <https://orcid.org/0000-0002-7151-9235>, vstrglv@mail.ru

Статья поступила в редакцию 02.02.2024
Одобрена после рецензирования 22.04.2024
Принята к печати 27.05.2024

Received 02.02.2024
Approved after reviewing 22.04.2024
Accepted 27.05.2024



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-366-374

УДК 543.421/.424; 66.914

Оценка количественного состава ингибиторов гидратообразования по их инфракрасным спектрам

Юлия Сергеевна Кожевина¹✉, Татьяна Николаевна Носенко²,
Майя Валерьевна Успенская³

^{1,2,3} Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

¹ leta-x@mail.ru✉, <https://orcid.org/0009-0006-1359-1235>

² tnnosenko@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4159-133X>

³ mv_uspenskaya@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2510-2639>

Аннотация

Введение. Предложен метод для определения концентраций активных компонентов в ингибиторе термодинамического типа действия по его инфракрасному спектру. Актуальность метода обусловлена его экспрессностью и высокой степенью селективности в сравнении с традиционными подходами определения количественного состава растворов органических соединений. **Метод.** В работе предложено использовать метод инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. Метод позволяет определять концентрации веществ в растворах. Однако определение концентраций веществ в смесях, содержащих более трех компонентов, усложняется особенно в растворах органических соединений в силу наличия перекрывающихся областей колебаний характеристических групп. Для решения задачи определения концентрации веществ в многокомпонентных растворах использован регрессионный метод проекции на латентные структуры, который относится к хемометрическим методам анализа и получил распространение как метод количественного прогнозирования. Выборка для построения калибровочных зависимостей в рамках используемого метода включала в себя спектры растворов, полученные в режиме нарушенного полного внутреннего отражения.

Основные результаты. Построены модели для определения концентраций веществ в четырехкомпонентном водно-спиртовом растворе. Определяемые вещества: вода, метанол, этанол, этиленгликоль. Подтверждена эффективность работы построенных моделей с обучающей выборкой, включающей спектры образцов с минимальной предварительной обработкой — коррекцией базовой линии. Определен оптимальный набор обучающей выборки для получения результата с минимально возможной погрешностью при условии компонентности образцов в обучающей выборке, не превышающей $n - 1$, где n — определяемое количество веществ. Обучение модели на выборке, состоящей из инфракрасных спектров двух- и трехкомпонентных растворов, обеспечивает предсказание концентрации веществ с погрешностью до 10 %. **Обсуждение.** Предложенный метод позволит проводить экспресс-анализ состава термодинамических ингибиторов гидратообразования. Результаты работы могут найти применение в нефтепромышленной химии для оценки ингибирующей способности ингибиторов гидратообразования, используемых для предотвращения образования газогидратов при добыче, подготовке или транспортировке углеводородного сырья.

Ключевые слова

ингибиторы гидратообразования, газогидраты, инфракрасная спектроскопия, метод проекции на латентные структуры, хемометрические методы анализа

Благодарности

Работа была выполнена при поддержке Центра химической инженерии Университета ИТМО.

Ссылка для цитирования: Кожевина Ю.С., Носенко Т.Н., Успенская М.В. Оценка количественного состава ингибиторов гидратообразования по их инфракрасным спектрам // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 3. С. 366–374. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-366-374

Assessment of the quantitative composition of hydrate formation inhibitors by their infrared spectra

Iuliia S. Kozhevina^{1✉}, Tatiana N. Nosenko², Mayya V. Uspenskaya³

^{1,2,3} ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

¹ leta-x@mail.ru✉, <https://orcid.org/0009-0006-1359-1235>

² tnnosenko@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4159-133X>

³ mv_uspenskaya@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2510-2639>

Abstract

An approach is proposed to determine the concentrations of active components in a thermodynamic type inhibitor based on its infrared spectrum. The relevance of the proposed method is due to its expressiveness and high degree of selectivity in comparison with traditional approaches for determining the quantitative composition of solutions of organic compounds. It is proposed to use the method of infrared spectrometry with Fourier transform. The method allows you to determine the concentrations of substances in solutions. However, the determination of concentrations of substances in mixtures containing more than three components is complicated, especially in solutions of organic compounds due to the presence of overlapping oscillation regions of characteristic groups. To solve the problem of determining the concentration of substances in multicomponent solutions, the regression method of projection onto latent structures was used, which belongs to chemometric analysis methods and has become widespread as a method of quantitative forecasting. The sample for the construction of calibration dependencies within the framework of the method used included the spectra of solutions obtained in the mode of disturbed total internal reflection. Models have been constructed to determine the concentrations of substances in a four-component aqueous alcohol solution. Substances to be determined: water, methanol, ethanol, ethylene glycol. The effectiveness of the constructed models with a training sample, including spectra of samples with minimal preprocessing — correction of the baseline, has been confirmed. The optimal set of training samples has been determined to obtain a result with the minimum possible error, provided that the component content of the samples in the training sample does not exceed $n - 1$, where n is the determined amount of substances. Training the model on a sample consisting of spectra of two- and three-component solutions provides prediction of the concentration of substances with an error of up to 10 %. The proposed method will allow rapid analysis of the composition of thermodynamic inhibitors of hydrate formation. The results of the work can be used in oilfield chemistry to assess the inhibitory ability of hydrate formation inhibitors used to prevent the formation of gas hydrates during the extraction, preparation or transportation of hydrocarbons.

Keywords

hydrate formation inhibitors, gas hydrates, Fourier-transform infrared spectroscopy, projection on latent structures, chemometric methods of analysis

Acknowledgements

The study was facilitated through the provision of materials and resources by the Center for Chemical Engineering of the ITMO University.

For citation: Kozhevina Iu.S., Nosenko T.N., Uspenskaya M.V. Assessment of the quantitative composition of hydrate formation inhibitors by their infrared spectra. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 366–374 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-366-374

Введение

Природные газы, входящие в состав добываемого, перерабатываемого и транспортируемого углеводородсодержащего сырья, имеющие размеры молекул 0,38–0,7 нм, в соединении с водой способны образовывать снежоподобные скопления в промышленном оборудовании — газовые гидраты.

Внедряясь в полости решетки, образованной молекулами воды при конкретных термобарических условиях, сопровождающих промысловые процессы, молекулы газа стабилизируют кристаллическую решетку, вследствие чего образуется смесь, выделяемая в виде твердого осадка [1–4]. Превентивные меры в части образования и отложения гидратов основаны на применении физических и химических методов. Обеспечение температурного и барического режимов в области нестабильности гидратной фазы, изоляционные покрытия оборудования и трубопроводов, установка греющих кабелей, удаление воды из потока жидких или газовых углеводородов относят к физическим методам [5]. Химические вещества, применя-

емые для удаления или предотвращения гидратных отложений, ингибиторы гидратообразования, вводят в поток углеводородов для смещения условий трехфазного равновесия — устойчивого существования гидратов в сторону более низких температур и высоких давлений (в случае применения термодинамических реагентов). Кинетические ингибиторы взаимодействуют с поверхностью гидрата и предотвращают существенный рост кристаллов на период, превышающий срок существования свободной воды в трубопроводе. По причине низких применяемых дозировок ингибиторы не оказывают влияния на термодинамические условия образования газовых гидратов. Они замедляют процесс нуклеации зародышей газовых гидратов и кристаллизации уже образовавшихся кристаллов гидратов за счет адсорбции на границе раздела вода–гидрат в течение периода времени, обусловленного переохлаждением раствора. Также известен класс антиагломерантов, препятствующих скоплению сформированных кристаллов гидратов. Соответственно, разные типы действия ингибиторов представлены различными веществами [6]. Эффективность действия ингибитора оценивают

по тому, как в его присутствии изменяются параметры гидратообразования. Как правило, для определения эффективности ингибирующего действия реагентов, предотвращающих гидратообразование, рассчитывают величину снижения температуры начала гидратообразования или степень переохлаждения [7]. Возрастание данной величины говорит об увеличении эффективности ингибитора гидратообразования. При условии равенства давлений в исходной системе и в системе с ингибитором величина снижения равновесной температуры гидратообразования зависит только от концентрации активных веществ в составе ингибирующего реагента [8]. В промышленных масштабах концентрации активных веществ в коммерческих составах ингибиторов гидратообразования определяются широкими диапазонами, а не точными значениями. Вследствие этого оценить ингибирующий эффект реагента затруднительно. Для его оценки проводятся длительные лабораторные испытания, требующие привлечения высококвалифицированного персонала и дорогостоящего оборудования. Потому актуально привлечение экспрессных методик определения концентрации действующих веществ в ингибиторах гидратообразования для возможности проведения оценки их ингибирующей способности. В случае применения термодинамических ингибиторов гидратообразования проводится количественная оценка состава многокомпонентных водно-спиртовых растворов. Среди известных методов жидкостного анализа широкое распространение получили оптические методы, для реализации которых зачастую требуется меньшее количество материальных ресурсов, чем, например, для хроматографического анализа [9]. Для наблюдения характеристических полос компонентов исследуемых водно-спиртовых растворов подходит инфракрасная (ИК) фурье-спектроскопия. Наиболее подходящим методом ИК спектроскопии для анализа водосодержащих смесей является метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Получение ИК спектров НПВО позволяет отказаться от процесса пробоподготовки.

Общеизвестными методами определения концентрации вещества в растворе по его ИК спектру являются методы градуировочного графика, добавок, сравнения. Перечисленные методы ограничены в части многокомпонентности, а также требуют дополнительных измерений. Последнее время приобретают популярность хемометрические регрессионные методы анализа спектральных данных с целью определения концентраций веществ в различных системах. Известно применение хемометрических алгоритмов для анализа лекарственных препаратов [10, 11], а также мониторинга содержания газообразных загрязняющих веществ в атмосферном воздухе [12]. В работах [13, 14] предложены способы обработки спектральных данных, выделения целевых сигналов, формирования обучающих выборок для повышения точности результатов применения хемометрических алгоритмов в анализе лекарственных и поливитаминных препаратов до шести составляющих.

Целью настоящей работы является возможность формирования количественного состава многокомпонентных водно-спиртовых растворов с применением

обработки их ИК спектров хемометрическими методами без пробоподготовки и дополнительной обработки/анализа спектральных данных.

Материалы и методы

Для достижения поставленной цели в рамках работы были приготовлены водные растворы метанола, этанола и этиленгликоля, а также их смесей. Указанные вещества относятся к водорастворимым полярным органическим соединениям, это типичные компоненты ингибиторов гидратообразования термодинамического действия. В основе процесса ингибирования лежит нарушение жидкокристаллической структуры воды и изменение энергии межмолекулярных связей. В двухкомпонентную систему газ–вода вводится третий активный компонент, который изменяет условия термодинамического равновесия между молекулами воды и газа. При этом имеется определенная зависимость между концентрацией раствора ингибитор–вода и температурой гидратообразования. Раствор углекислого газа в воде представляет собой типичный пример раствора неполярного вещества в сильнополярном растворителе. Взаимодействие между молекулами газа и воды обусловлено слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Молекулы газа располагаются в пустотах, образованных структурой жидкой воды. Ввод ингибитора в воду, насыщенную газом, резко уменьшает растворимость газа в воде, что объясняется структурой молекул ингибиторов. Основные применяемые ингибиторы гидратообразования термодинамического действия можно разделить на два класса: неорганические соли (электролиты) и органические вещества [15]. В настоящей работе подробно рассмотрены органические вещества, как антигидратные компоненты термодинамических ингибиторов гидратообразования, которые чаще всего применяются на практике. Соли в чистом виде, как правило, не применяются для ингибирования гидратов природных газов, так как уже содержатся в составе попутнодобываемых вод [16–18]. Органические вещества, используемые в качестве термодинамических ингибиторов гидратообразования, представлены в основном спиртами (одно- и двухатомными). Сущность процесса ингибирования спиртами образования гидратов газов подобна, как и при ингибировании электролитами, т. е. изменяются структурные соотношения чистой воды и энергии межмолекулярных связей как в объеме воды, так и в переходном слое на поверхности раздела раствор–газ и, как следствие, уменьшается упругость паров воды. Однако влияние спиртов несколько отличается от влияния электролитов. Если электролиты в любой концентрации понижают температуру гидратообразования, то спирты при определенных давлениях и малых концентрациях увеличивают эту температуру, а при высоких концентрациях ее понижают. Вероятно, идет частичное замещение пустот в структуре воды радикалом $-\text{CH}_3$, с одновременным усилением клатратообразования с молекулами газа по соседним вакантным пустотам. Возможно, этот эффект имеет кооперативный характер. Известно, что рост гидратной цепи способствует организации льдоподоб-

ной структуры по соседству с органической молекулой [15]. В ряде работ [19–23] также отмечено ускорение гидратообразования при содержании спиртов в водных растворах в концентрациях 0,5–3 мол.%. Одни исследователи предполагают, что этот эффект проявляется в результате усиления взаимной растворимости [20], другие объясняют это тем, что молекулы спирта являются зародышами гидратной структуры [21]. Согласно [24], с ростом концентрации спирта в водном растворе увеличивается количество водородных связей между молекулами. С увеличением концентрации спиртов в воде наблюдается нарушение структурной организации воды и клатратообразующих агрегатов и, как следствие, уменьшение вероятности гидратообразования. С увеличением концентрации спирта структура спиртового раствора приближается к наиболее упрочненной структуре самой воды. С повышением концентрации число разорванных водородных связей сокращается и в структуре раствора отсутствуют вакансии для гидрофобных молекул газа [15]. Спирты образуют с водой более прочные конгломераты и препятствуют взаимодействию воды с углеводородами, т. е. являются конкурентами газа в части формирования гидратов. Спирты и вода взаимно растворяются, снижая содержание свободной воды в газе, в результате чего происходит сдвиг равновесных условий образования гидратов в область их неустойчивого состояния. В итоге добавление термодинамического ингибитора в водный раствор сокращает область температур и давлений, при которых может образовываться гидрат. В таком случае для образования гидратов в водном растворе ингибитора требуется сочетание более высоких давлений и более низких температур, чем в растворе, не содержащем ингибитор.

Известно, что оптические методы позволяют качественно и количественно оценить состав исследуемых веществ, к которым, в частности, относится ИК спектроскопия, позволяющая регистрировать уникальные для каждого вещества колебательные спектры. Одним из методов анализа образцов при проведении спектроскопии в ИК области с преобразованием Фурье является спектроскопия НПВО — метод, который позволяет получить данные о составе и структуре объекта исследования. В отличие от метода пропускания длина оптического пути не зависит от толщины образца.

В рамках данной работы были записаны ИК спектры веществ, входящие в составы термодинамических ингибиторов: метанола, этанола, этиленгликоля и воды, а также двух- и трехкомпонентных водных растворов указанных веществ с концентрацией 20–80 % по объему. Всего было записано 35 спектров. Запись спектров проводилась в среднем ИК диапазоне $4000\text{--}600\text{ см}^{-1}$ в режиме НПВО на Фурье-спектрометре BRUKER Tenzor 37 на кристалле KBr с алмазным напылением. Количество сканирований — 16, спектральное разрешение 2 см^{-1} .

В процессе регистрации ИК спектров приготовленных составов учитывалась их высокая степень летучести. С целью поддержания неизменной концентрации летучих компонентов в измеряемом образце в процессе записи спектра исследуемый образец непрерывно поступал на поверхность кристалла приставки НПВО.

Для всех записанных ИК спектров в программном пакете OPUS 7.5 была проведена корректировка базовой линии, а также векторное нормирование.

Задача определения концентрации вещества в растворе по ИК спектру является стандартной химической задачей. Однако определение концентраций веществ в смесях, содержащих более трех компонентов, усложняется особенно в растворах органических соединений в силу наличия перекрывающихся областей колебаний характеристических групп. В этом случае возможно применение следующего хемометрического подхода: рассмотрим смесь из многих составляющих — смесь, состоящую из полезного сигнала, т. е. вещества, концентрацию которого необходимо определить, и шума — всех остальных веществ, составляющих смесь. Для полезного сигнала построим калибровочную зависимость от всевозможных сочетаний всех веществ, входящих в шум, с помощью регрессионного метода проекций на латентные структуры (ПЛС1), получая регрессионную зависимость для одного вещества. Так поступим с каждой составляющей смеси. При таком подходе к определению концентрации веществ в смеси количество этих составляющих может быть любым.

В работе была создана выборка ИК спектров для использующихся в настоящее время ингибиторов гидратообразования, представляющая собой набор из четырех веществ. Для веществ методом ПЛС1 были построены калибровочные зависимости. Каждая калибровочная зависимость определяет концентрацию одного из четырех веществ, составляющих смесь, рассматривая остальные в качестве шума. Таким образом, имея ИК спектр раствора из четырех составляющих и проведя его обработку с помощью четырех регрессионных моделей определим концентрацию вещества в растворе.

Выполним анализ обработанных спектральных данных в программном пакете The Unscrambler 9.7 регрессионным методом ПЛС1. Данный метод является хемометрическим и получил распространение как метод количественного прогнозирования. Метод ПЛС1 основан на разложении двух матриц: матрицы параметров X (предикторов), описывающей набор данных, например, ИК спектров, а также матрицы с некоторой зависимой величиной Y , значение которой нужно прогнозировать, например, с концентрацией какого-либо компонента в исследуемом растворе. Первая латентная переменная выбирается так, чтобы ковариация выбранной переменной с величинами предикторов была максимальна. Информация, связанная с первой латентной переменной, вычитается как из исходных предикторов, так и из зависимой величины. Вторая латентная переменная выбирается ортогонально первой и представляет собой направление максимальной ковариации между остатками предикторов и остатками зависимой величины. Высокая доля объясненной дисперсии содержит качественную информацию о ковариации между матрицами, в то время как низкая объясненная дисперсия может указывать на случайные измерения и шум в данных.

Этот метод объединяет в себе подходы метода главных компонент и множественной регрессии. Таким образом, на первом этапе ПЛС1 выделяет набор скрытых факторов, которые объясняют максимально возможное

количество ковариаций между независимыми X и зависимыми Y переменными, далее на этапе регрессии предсказываются значения зависимых переменных с использованием декомпозиции независимых переменных.

Результаты и обсуждение

Для полученных ИК спектров водно-метанольных растворов с увеличением концентрации метанола наблюдается уменьшение интенсивности полос валентных колебаний гидроксильных ОН-групп в диапазоне волновых чисел $3600\text{--}3060\text{ см}^{-1}$ (пик в области 3300 см^{-1}) и деформационных колебаний связанных ОН-групп молекул воды в области $1650\text{--}1637\text{ см}^{-1}$. Валентные колебания гидроксильной группы в области 3300 см^{-1} не являются характерными только для воды, так как эти группы имеются и в молекулах спиртов, и в молекулах воды. При этом соответственно увеличивается интенсивность группы пиков в интервале $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ (2950 см^{-1} , $2840\text{--}2830\text{ см}^{-1}$), которая соответствует валентным колебаниям связей С–Н, а также пиков при волновом числе 1110 см^{-1} деформационных колебаний гидроксильной группы спиртов; при волновом числе 1023 см^{-1} , соответствующей полосе поглощения валентных колебаний связи С–О. В области деформационных колебаний связей С–Н ($1450\text{--}1400\text{ см}^{-1}$) также наблюдается увеличение интенсивности. Для примера полученные ИК спектры водно-метанольных растворов представлены на рисунке.

Спектры водно-этанольных растворов имеют аналогичную тенденцию к увеличению интенсивности полос валентных колебаний (3300 см^{-1}) гидроксильных ОН-групп и деформационных колебаний связанных ОН-групп молекул воды (1640 см^{-1}) и уменьшению интенсивности в областях проявления валентных колебаний CH_n -группировок ($2970\text{--}2880\text{ см}^{-1}$). Однако в отличие от метанольных растворов, здесь появляются колебания группы $-\text{CH}_2$ в области спектра около 2920 см^{-1} . Деформационные колебания группы $-\text{OH}$ в данном случае зарегистрированы при волновом числе 1088 см^{-1} , валентные колебания связи С–О — при 1040 см^{-1} . Также у этанольных растворов, в отличие от метанольных, появляются колебания углеводородного скелета при волновом числе 880 см^{-1} [25].

Гликоли относятся к двухатомным спиртам, поэтому в спектрах их водных растворов интенсивность высокочастотной полосы 3300 см^{-1} выше, чем метанольных и этанольных растворах. С увеличением концентрации этиленгликоля, как в случаях с метанолом и этанолом, уменьшается интенсивность в спектральных областях $3600\text{--}3060\text{ см}^{-1}$ и $1650\text{--}1637\text{ см}^{-1}$. Соответственно, увеличивается интенсивность двух четко выраженных полос колебаний групп $-\text{CH}$ в CH_2 (2935 см^{-1} и 2875 см^{-1}), деформационных колебаний гидроксильной группы спиртов (1080 см^{-1}), валентных колебаний связи С–О (1030 см^{-1}) и деформационных (880 см^{-1} , 860 см^{-1}).

Спектры водных растворов гликоль-метанол от 20 до 60 % об. с увеличением спиртовой части имеют сходный с описанным выше характер изменения. При концентрации воды 20 % об. с увеличением концентрации метанола и соответственном уменьшении кон-

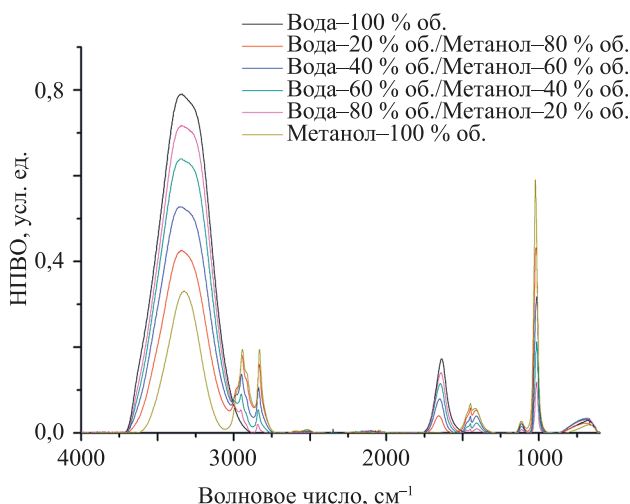


Рисунок. Инфракрасные спектры водно-метанольных растворов с различной концентрацией метанола

Figure. Infrared spectra of water-methanol solutions with different methanol concentrations

центрации этиленгликоля с шагом в 20 % об. в районе 3300 см^{-1} наблюдается равномерное уменьшение интенсивности и одновременное смещение пика в коротковолновую область примерно на $16\text{--}20\text{ см}^{-1}$.

Также интенсивность пиков спектра уменьшается при волновых числах, соответствующих симметричным колебаниям группы $-\text{CH}_3$ (2880 см^{-1}), деформационным колебаниям гидроксильной группы спиртов (1088 см^{-1}) и углеродного скелета (880 см^{-1} , 860 см^{-1}). Интенсивность пиков полученных ИК спектров наблюдается в области волновых чисел, соответствующих асимметричным колебаниям группы $-\text{CH}_2$ (2830 см^{-1}), валентных колебаний связи С–О (1020 см^{-1}). В области волновых чисел 2950 см^{-1} , 1650 см^{-1} интенсивность ИК спектров одинаковая. У ИК спектров водных растворов гликоль-этанол отличается область 2950 см^{-1} : равномерно уменьшается интенсивность с увеличением концентрации этанола. Обратная зависимость появляется при волновом числе 2880 см^{-1} , а при 2830 см^{-1} колебания отсутствуют в отличие от ИК спектров гликоль-метанольных водных растворов.

Предлагаемая методика измерения концентрации компонентов в многокомпонентном растворе состоит в последовательном определении концентрации каждого из них методом ПЛС1. Следовательно, для каждого из определяемых компонентов была построена регрессионная модель, где в качестве независимых переменных использовался набор волновых чисел ИК спектров всех образцов, а в качестве зависимых (прогнозируемых) величин — значение концентрации данного компонента в образце.

Построены и проанализированы модели с различными составами обучающей выборки:

модель 1 — включены ИК спектры каждого из исследуемых веществ: воды, метанола, этанола и этиленгликоля;

модель 2 — ИК спектры двухкомпонентных растворов: водных растворов выбранных спиртов

с концентрацией 20–90 %; ИК спектры трехкомпонентных растворов: водных растворов спиртов с содержанием воды 20–60 % и содержанием каждого из компонентов в количестве 40 % или 20 % от объема раствора;

модель 3 — ИК спектры одно-, двух- и трехкомпонентных составов.

С целью исследования влияния обработки ИК спектра на качество работы построенных моделей выполним анализ параметров качества моделей, содержащих ИК спектры, у которых была скорректирована базовая линия и моделей, содержащих ИК спектры со скорректированной базовой линией и проведенным векторным нормированием.

Качество созданной модели оценим по метрикам RMSEP (Root Mean Square Error of Prediction) — среднеквадратичное отклонение прогноза, RMSEC (Root Mean Square Error of Calibration) — среднеквадратичное отклонение градуировки и R-Square — доля дисперсии зависимых переменных Y , объясняемая моделью. В данной работе в качестве метрик для оценки модели были взяты RMSEP и R-Square.

Параметры построенных моделей для каждого из веществ с корректировкой только базовой линии ИК спектров и с корректировкой базовой линии и векторным нормированием представлены в табл. 1.

По данным табл. 1 можно сделать вывод, что качество моделей, использующих обучающую выборку из

Таблица 1. Параметры построенных моделей с обучающей выборкой из ИК спектров
Table 1. Parameters of the constructed models with a training sample from IR spectra

Вещества в составе смеси	Процент объясненной дисперсии		RMSEP	R-Square	Количество компонент в модели
	по X	по Y			
со скорректированной базовой линией					
Модель 1					
Вода	95	100	0,05	0,99	2
Метанол	93	98	7	0,97	2
Этиленгликоль	94	100	0,43	0,99	2
Этанол	93	96	8	0,96	2
Модель 2					
Вода	92	98	1,48	0,99	4
Метанол	91	98	0,8	0,99	10
Этиленгликоль	92	98	1,45	0,99	4
Этанол	89	98	1,54	0,99	4
Модель 3					
Вода	93	98	1,63	0,99	7
Метанол	91	97	0,97	0,99	11
Этиленгликоль	93	98	2,3	0,99	5
Этанол	90	98	1,18	0,99	7
с корректировкой базовой линии и векторным нормированием					
Модель 1					
Вода	86	99	29,59	0,53	2
Метанол	89	97	55,35	−0,63	2
Этиленгликоль	64	98	68,03	−1,47	2
Этанол	81	93	92,97	−3,61	2
Модель 2					
Вода	84	95	2,16	0,99	4
Метанол	87	96	0,54	0,99	10
Этиленгликоль	75	92	1,95	0,99	4
Этанол	71	89	2,58	0,99	4
Модель 3					
Вода	83	91	1,66	0,99	7
Метанол	87	95	1,18	0,99	11
Этиленгликоль	73	90	3,1	0,99	5
Этанол	80	84	3,3	0,98	7

ИК спектров образцов только с корректировкой базовой линии — выше, чем моделей, у которых спектры в обучающей выборке были дополнительно подвергнуты векторной нормировке. Таким образом, дополнительная нормировка ИК спектров приводит к ухудшению предсказательных характеристик моделей, поэтому для дальнейшего рассмотрения в работе выбраны модели, где спектры скорректированы только по базовой линии.

В процессе обучения моделей определен оптимальный набор образцов в обучающей выборке, который позволяет рассчитывать концентрацию составляющих веществ с относительной погрешностью не более 10 % объема. Для этого у моделей, включающих спектры со скорректированной базовой линией, оценивались метрики RMSEP и R-Square. Затем проводилась проверка корректности работы построенных моделей по данным, полученным в ходе вычислительного эксперимента. Вычислительный эксперимент проводился не только для составов, содержащих двух- и трехкомпонентные растворы, но и для растворов, содержащих все четыре компонента, несмотря на то что в обучающих выборках спектры четырехкомпонентных составов отсутствовали.

Выяснено влияние состава обучающей выборки на предсказательную способность построенных моделей для определения концентрации в четырехкомпонентном растворе по его ИК спектру.

Был приготовлен тестовый раствор 1 составом: вода — 40 %, метанол — 20 %, этиленгликоль — 20 %, этанол — 20 % и снят его ИК спектр. Концентрации тестового четырехкомпонентного раствора 1 определены

с помощью моделей с различным составом обучающих выборок. Полученные значения приведены в табл. 2.

Аналогично определены концентрации тестового четырехкомпонентного раствора 2, имеющего состав: вода — 40 %, метанол — 10 %, этиленгликоль — 20 %, этанол — 30 % (табл. 2).

По результатам, полученным на основании табл. 2, выполнен анализ состава обучающей выборки, который дает возможность построить модель, определяющую концентрацию с наилучшей точностью. При включении в обучающую выборку ИК спектров только каждого из исследуемых веществ модель 1 определяет концентрацию с относительной погрешностью в среднем 10–35 %. В случае, если обучающая выборка состоит из двух- и трехкомпонентных растворов (модель 2), определение концентраций происходит с точностью, не превышающей 10 %. При этом обучающая выборка, состоящая из ИК спектров каждого из исследуемых веществ, а также из двух- и трехкомпонентных растворов (модель 3), обеспечивает результат с такой же точностью. Очевидно, что включение в обучающую выборку ИК спектров каждого из исследуемых веществ в случае определения концентраций веществ в четырехкомпонентном растворе не повышает точность определения значений концентрации. В связи с этим, а также учитывая тот факт, что на практике концентрация термодинамических ингибиторов в технологическом оборудовании не достигает крайних значений (близких к нулю и к 100 %), оптимально использовать модель с обучающей выборкой из двух- и трехкомпонентных компонентных растворов.

Таблица 2. Рассчитанные концентрации тестовых растворов 1 и 2, полученные с применением моделей, обученных на различных составах обучающих выборок

Table 2. Calculated concentrations of test solutions No. 1 and No. 2 obtained using models trained on various compositions of training samples

Состав тестового раствора	Концентрация в тестовом растворе, % об.	Концентрация, рассчитанная по модели, % об.	Относительная погрешность, %	Концентрация в тестовом растворе, % об.	Концентрация, рассчитанная по модели, % об.	Относительная погрешность, %
	Тестовый раствор 1			Тестовый раствор 2		
Модель 1						
Вода	40	51	27,5	40	51	27,5
Метанол	20	18	10	10	12	20
Этиленгликоль	20	13	35	20	13	35
Этанол	20	18	10	30	27	10
Модель 2						
Вода	40	40	0	40	40	0
Метанол	20	20	0	10	11	10
Этиленгликоль	20	20	0	20	20	0
Этанол	20	18	10	30	28	6,7
Модель 3						
Вода	40	40	0	40	40	0
Метанол	20	20	0	10	11	10
Этиленгликоль	20	20	0	20	20	0
Этанол	20	18	10	30	28	6,7

Заключение

Показана возможность определения концентрации компонентов в четырехкомпонентном водно-спиртовом растворе по инфракрасному спектру, полученному методом нарушенного полного внутреннего отражения. Подтверждена эффективность работы построенных моделей с обучающей выборкой, включающей спектры образцов с минимальной предварительной обработкой — коррекцией базовой линии. Определен оптимальный набор обучающей выборки для экспрессного определения состава термодинамических ингибиторов — при построении модели методом ПЛС1 использование обучающей выборки, состоящей из инфракрасных спектров двух- и трехкомпонентных растворов, предсказание концентрации компонентов осуществля-

ется с погрешностью до 10 %. Предлагаемый метод определения концентрации спиртов в многокомпонентном водном растворе по сравнению с аналогами является более экспрессным за счет снятия инфракрасных спектров методом нарушенного полного внутреннего отражения (отсутствует пробоподготовка) и применения минимальной обработки спектральных данных перед включением их в обучающую выборку для построения хемометрической модели. Аналогичная процедура подготовки инфракрасных спектров выполнена для образцов с целью осуществления предиктивного анализа концентраций входящих в исследуемый раствор компонентов. Результаты данной работы можно использовать для экспресс-анализа состава термодинамических ингибиторов гидратообразования для оценки их ингибирующей способности.

Литература

1. Makogon Y.F. Natural gas hydrates — A promising source of energy // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2010. V. 2. N 1. P. 49–59. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2009.12.004>
2. Якуцени В.П. Газогидраты — нетрадиционное газовое сырье, их образование, свойства, распространение и геологические ресурсы // *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. 2013. Т. 8. № 4. С. 2.
3. Запорожец Е.П., Шостак Н.А. Особенности гидратообразования одно- и многокомпонентных газов // *Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело*. 2016. Т. 15. № 20. С. 232–239. <https://doi.org/10.15593/2224-9923/2016.20.3>
4. Запорожец Е.П., Шостак Н.А. Гидраты: монография. Краснодар: Издательский дом - Юг, 2014. 460 с.
5. Грицишин Д.Н., Квон В.Г., Истомин В.А., Минигулов Р.М. Технологии предупреждения гидратообразования в промысловых системах: проблемы и перспективы // *Газохимия*. 2009. № 10. С. 32–40.
6. Ворожцова Ю.С., Носенко Т.Н., Успенская М.В. Определение типа действия ингибиторов гидратообразования по их инфракрасным спектрам // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2023. Т. 23. № 4. С. 669–675. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2023-23-4-669-675>
7. Semenov A.P., Medvedev V.I., Gushchin P.A., Vinokurov V.A. Kinetic inhibition of hydrate formation by polymeric reagents: Effect of pressure and structure of gas hydrates // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2016. V. 51. N 6. P. 679–687. <https://doi.org/10.1007/s10553-016-0658-5>
8. Запорожец Е.П., Шостак Н.А. Расчет эффективности одно- и многокомпонентных антигидратных реагентов // *Записки Горного института*. 2019. Т. 238. С. 423–429. <https://doi.org/10.31897/PMI.2019.4.423>
9. Полуэктов П.О., Исаков А.Н., Горшунова С.В., Трекина Н.П. Спектрофотометрический метод определения метилурацила // *Современные технологии: актуальные вопросы, достижения и инновации: сборник статей XXIX Международной научно-практической конференции*. 2019. С. 14–16.
10. Cornejo-Báez A.A., Peña-Rodríguez L.M., Álvarez-Zapata R., Vázquez-Hernández M., Sánchez-Medina A. Chemometrics: a complementary tool to guide the isolation of pharmacologically active natural products // *Drug Discovery Today*. 2020. V. 25. N 1. P. 27–37. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2019.09.016>
11. Challa S., Potumarthi R. Chemometrics-based process analytical technology (PAT) tools: applications and adaptation in pharmaceutical and biopharmaceutical industries // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2013. V. 169. N 1. P. 66–76. <https://doi.org/10.1007/s12010-012-9950-y>
12. Kugeiko M.M., Baravik A.A. Determination of the concentration of CO₂ and H₂O vapor under conditions of overlapping spectral lines // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. V. 2127. P. 012042. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2127/1/012042>

References

1. Makogon Y.F. Natural gas hydrates — A promising source of energy. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2010, vol. 2, no. 1, pp. 49–59. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2009.12.004>
2. Yakutseni V.P. Gas hydrates — unconventional gas sources, their formation, properties, distribution and geological resources. *Neftegazovaya Geologiya. Teoriya I Praktika*, 2013, vol. 8, no. 4, pp. 2. (in Russian)
3. Zaporozhets E.P., Shostak N.A. Features of single and multicomponent gas hydrates formation. *Bulletin of PNRPU. Geology. Oil & Gas Engineering & Mining*, 2016, vol. 15, no. 20. pp. 232–239. (in Russian). <https://doi.org/10.15593/2224-9923/2016.20.3>
4. Zaporozhets E.P., Shostak N.A. *Hydrates*. Krasnodar. Jug Publ., 2014, 460 p. (in Russian)
5. Gritcishin D.N., Kvon V.G., Istomin V.A., Minigulov R.M. Technologies for the prevention of hydrate build-up in field-based systems: challenges and opportunities. *Gazohimiya*, 2009, no. 10, pp. 32–40. (in Russian)
6. Vorozhtsova Iu.S., Nosenko T.N., Uspenskaya M.V. Determination of the action type of hydrate formation inhibitors by their infrared spectra. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2023, vol. 23, no. 4, pp. 669–675. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2023-23-4-669-675>
7. Semenov A.P., Medvedev V.I., Gushchin P.A., Vinokurov V.A. Kinetic inhibition of hydrate formation by polymeric reagents: Effect of pressure and structure of gas hydrates. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2016, vol. 51, no. 6, pp. 679–687. <https://doi.org/10.1007/s10553-016-0658-5>
8. Zaporozhets E.P., Shostak N.A. Efficiency estimation of the single- and multicomponent anti-hydrate reagents. *Journal of Mining Institute*, 2019, vol. 238, pp. 423–429. <https://doi.org/10.31897/PMI.2019.4.423>
9. Poluektov P.O., Isakov A.N., Gorshunova S.V., Trekina N.P. Determination of diacetophenonylselenide in solutions with microorganisms by hplc with a uv detector. *Modern technologies: current issues, achievements and innovations. Collection of articles of the XXIX International Scientific and Practical*, 2019, pp. 14–16. (in Russian)
10. Cornejo-Báez A.A., Peña-Rodríguez L.M., Álvarez-Zapata R., Vázquez-Hernández M., Sánchez-Medina A. Chemometrics: a complementary tool to guide the isolation of pharmacologically active natural products. *Drug Discovery Today*, 2020, vol. 25, no. 1, pp. 27–37. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2019.09.016>
11. Challa S., Potumarthi R. Chemometrics-based process analytical technology (PAT) tools: applications and adaptation in pharmaceutical and biopharmaceutical industries. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2013, vol. 169, no. 1, pp. 66–76. <https://doi.org/10.1007/s12010-012-9950-y>
12. Kugeiko M.M., Baravik A.A. Determination of the concentration of CO₂ and H₂O vapor under conditions of overlapping spectral lines. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 2127, pp. 012042. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2127/1/012042>

13. Шелпакова А.С. Применение методов множественной линейной регрессии и проекции на латентные структуры в спектрофотометрическом анализе многокомпонентных смесей: лекарственных и витаминных препаратов: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Омск, 2010. 162 с.
14. Силаев Д.В. Спектрофотометрический анализ многокомпонентных систем с использованием хемометрических алгоритмов: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Саратов, 2023. 138 с.
15. Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов. М.: Недра, 1974. 208 с.
16. Nasrifar K., Moshfeghian M. Computation of equilibrium hydrate formation temperature for CO₂ and hydrocarbon gases containing CO₂ in the presence of an alcohol, electrolytes and their mixtures // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2000. V. 26. N 1-4. P. 143–150. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(00\)00028-0](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(00)00028-0)
17. Bishnoi P.R., Dholabhai P.D. Equilibrium conditions for hydrate formation for a ternary mixture of methane, propane and carbon dioxide, and a natural gas mixture in the presence of electrolytes and methanol // *Fluid Phase Equilibria*. 1999. V. 158–160. P. 821–827. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(99\)00103-X](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(99)00103-X)
18. Paez J.E., Blok R., Vaziri H., Islam M.R. Problems in gas hydrates: practical guidelines for field remediation // *Proc. of the SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference*. 2001. <https://doi.org/10.2118/69424-ms>
19. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
20. Краснов А.А., Клименок Б.В. Исследование кинетики процессов клатрации методом изохрон // *Нефтехимия*. 1973. Т. 13. № 4. С. 592–595.
21. Маленко Э.В. Исследование условий образования и разрушения гидратов природного газа и изучение ингибирующего влияния неэлектролитов: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. М., 1979. 168 с.
22. Barrer R.M., Ruzicka D.J. Non-stoichiometric clathrate compounds of water. Part 4. Kinetics of clathrate phases // *Transactions of the Faraday Society*. 1962. V. 58. P. 2262–2271. <https://doi.org/10.1039/tf9625802262>
23. Yousif M.H., Dorshow R.B., Young D.B. Testing of hydrate kinetic inhibitors using laser light scattering technique // *Annals of the New York Academy of Sciences*. 1994. V. 715. N 1. P. 330–340. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1994.tb38845.x>
24. Soper A.K., Finney J.E. Hydration of methanol in aqueous solution // *Physical Review Letters*. 1993. V. 71. N 26. P. 4346–4349. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.4346>
25. Клименко Л.С., Нехорошев С.В., Нехорошева А.В., Нехорошева Д.С., Тагизаде Х.Б. Аналитический контроль метилового спирта в водных средах методом ИК-спектроскопии // *Научный медицинский вестник Югры*. 2018. № 3(17). С. 35–40. <https://doi.org/10.25017/2306-1367-2018-17-3-35-40>
13. Shelpakova A.S. *Application of multiple linear regression methods and its projection onto latent structures in the spectrophotometric analysis of multicomponent mixtures: pharmaceutical and vitamin preparations*. Dissertation for the degree of candidate of chemical sciences. Omsk, 162 p. (in Russian)
14. Silaev D.V. *Spectrophotometric analysis of multicomponent systems using chemometric algorithms*. Dissertation for the degree of candidate of chemical sciences. Saratov, 2023, 138 p. (in Russian)
15. Makogon Yu.F. *Natural gas hydrates*. Moscow, Nedra Publ., 1974, 208 p. (in Russian)
16. Nasrifar K., Moshfeghian M. Computation of equilibrium hydrate formation temperature for CO₂ and hydrocarbon gases containing CO₂ in the presence of an alcohol, electrolytes and their mixtures. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2000, vol. 26, no. 1–4, pp. 143–150. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(00\)00028-0](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(00)00028-0)
17. Bishnoi P.R., Dholabhai P.D. Equilibrium conditions for hydrate formation for a ternary mixture of methane, propane and carbon dioxide, and a natural gas mixture in the presence of electrolytes and methanol. *Fluid Phase Equilibria*, 1999, vol. 158–160, pp. 821–827. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(99\)00103-X](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(99)00103-X)
18. Paez J.E., Blok R., Vaziri H., Islam M.R. Problems in gas hydrates: practical guidelines for field remediation. *Proc. of the SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference*, 2001. <https://doi.org/10.2118/69424-ms>
19. Byk S.Sh., Makogon Yu.F., Fomina V.I. *Gas hydrates*. Moscow, Himija Publ., 1980, 296 p. (in Russian)
20. Krasnov A.A., Klimenok B.V. Investigation of the clathration processes kinetics using the isochron method. *Neftekhimiya*, 1973, vol. 13, no. 4, pp. 592–595. (in Russian)
21. Malenko E.V. *Investigation of the conditions for the formation and destruction of natural gas hydrates and the study of the inhibitory effect of non-electrolytes*. Dissertation for the degree of candidate of chemical sciences. Moscow, 1979, 168 p. (in Russian)
22. Barrer R.M., Ruzicka D.J. Non-stoichiometric clathrate compounds of water. Part 4. Kinetics of clathrate phases. *Transactions of the Faraday Society*, 1962, vol. 58, pp. 2262–2271. <https://doi.org/10.1039/tf9625802262>
23. Yousif M.H., Dorshow R.B., Young D.B. Testing of hydrate kinetic inhibitors using laser light scattering technique. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1994, vol. 715, no. 1, pp. 330–340. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1994.tb38845.x>
24. Soper A.K., Finney J.E. Hydration of methanol in aqueous solution. *Physical Review Letters*, 1993, vol. 71, no. 26, pp. 4346–4349. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.4346>
25. Klimenko L.S., Nekhoroshev S.V., Nekhorosheva A.V., Nekhorosheva D.S., Tagi-zade K.B.O. Analytical control of methyl alcohol in water environments by IK spectroscopy method. *Nauchnyj medicinskij vestnik Jugry*, 2018, no. 3(17), pp. 35–40. (in Russian). <https://doi.org/10.25017/2306-1367-2018-17-3-35-40>

Авторы

Кожевина Юлия Сергеевна — аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 57215118092](mailto:leta-x@mail.ru), <https://orcid.org/0009-0006-1359-1235>, leta-x@mail.ru

Носенко Татьяна Николаевна — кандидат технических наук, доцент, доцент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, sc 57190940294, <https://orcid.org/0000-0003-4159-133X>, tnnosenko@itmo.ru

Успенская Майя Валерьевна — доктор технических наук, профессор, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, sc 6602189454, <https://orcid.org/0000-0003-2510-2639>, mv_uspenskaya@itmo.ru

Authors

Iuliia S. Kozhevina — PhD Student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, sc 57215118092, <https://orcid.org/0009-0006-1359-1235>, leta-x@mail.ru

Tatiana N. Nosenko — PhD, Associate Professor, Associate Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, sc 57190940294, <https://orcid.org/0000-0003-4159-133X>, tnnosenko@itmo.ru

Mayya V. Uspenskaya — D.Sc., Full Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, sc 6602189454, <https://orcid.org/0000-0003-2510-2639>, mv_uspenskaya@itmo.ru

Статья поступила в редакцию 01.03.2024

Одобрена после рецензирования 25.04.2024

Принята к печати 29.05.2024

Received 01.03.2024

Approved after reviewing 25.04.2024

Accepted 29.05.2024



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-375-383

Magneto optical properties of atmospheric air molecules

Saddam Husain Dhobi¹✉, Jeevan Joyti Nakarmi², Kishori Yadav³, Suresh Prasad Gupta⁴

¹ Nepal Academy of Science and Technology, Lalitpur, 44700, Nepal

^{2,3,4} Tribhuvan University, Lalitpur, 44700, Nepal

^{3,4} Innovative Ghar Nepal, Lalitpur, 44700, Nepal

¹ saddam@ran.edu.np✉, <https://orcid.org/0000-0001-6425-7647>

² nakarmijj@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5470-8675>

³ yadavkishori70@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0005-9666-8076>

⁴ guptasir@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-9075-468X>

Abstract

The magneto-optical properties of atmospheric air molecules describe how air molecules interact with both magnetic fields and light. Studying these properties is crucial for understanding atmospheric dynamics, enhancing remote sensing for environmental monitoring, developing new materials for sensors and optical devices, refining medical imaging techniques like Magnetic Resonance Imaging, and advancing fundamental scientific knowledge with potential practical applications. The objective of this study is to investigate the magnetic optical properties of air within a weak magnetic field ranging from 0.122 T to 0.986 T using experimental methods. The analysis focuses on the variations in transmittance across the visible spectrum with changes in magnetic field intensity. Results indicate a decrease in transmittance with increasing wavelength, demonstrating a direct correlation between transmittance and magnetic field strength. The magneto-optical properties, specifically transmittance, exhibit a decreasing trend with increasing wavelength, with minimum and maximum transmittance values recorded at 460 nm and 664.755 nm, respectively. Additionally, the transmittance of air spectrum is directly influenced by the applied magnetic field. Moreover, the intensity ratio associated with Raman spectra shift decreases with increasing Raman spectra shift, with higher intensity ratios observed in the presence of a magnetic field compared to non-magnetic conditions. Furthermore, the magneto-optical response tends to shift towards higher wavelengths with increasing magnetic field strength.

Keywords

magneto-optical properties, weak magnetic field, transmittance, visible spectrum, air molecules, Raman spectra

Acknowledgments

We extend our sincere gratitude to the institutions that have been instrumental in supporting our research endeavors. The Department of Physics at Patan Multiple Campus, Tribhuvan University, Lalitpur-44700, Nepal, has provided invaluable resources and guidance. We also acknowledge the contributions of Innovative Ghar Nepal and the Robotics Academy of Nepal, both located in Lalitpur-44700, Nepal, whose support has been crucial to our work. Additionally, we appreciate the assistance and resources provided by the Nepal Academy of Science and Technology, Khumaltar Lalitpur-44700, Nepal. These institutions have played a significant role in advancing our research efforts, and we are immensely grateful for their contributions.

For citation: Dhobi S.H., Nakarmi J.J., Yadav K., Gupta S.P. Magneto optical properties of atmospheric air molecules. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 375–383. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-375-383

УДК 551.510

Магнитооптические свойства молекул атмосферного воздуха

Саддам Хусейн Дхоби¹✉, Дживан Джюти Накарми², Кишори Ядав³, Суреш Прасад Гупта⁴

¹ Непальская академия наук и технологий, Лалитпур, 44700, Непал

^{2,3,4} Университет Трибхуван, Лалитпур, 44700, Непал

^{3,4} Инновационный Гар Непала, Лалитпур, 44700, Непал

© Dhobi S.H., Nakarmi J.J., Yadav K., Gupta S.P., 2024

¹ saddam@ran.edu.np[✉], <https://orcid.org/0000-0001-6425-7647>

² nakarmiij@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5470-8675>

³ yadavkishori70@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0005-9666-8076>

⁴ guptasir@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-9075-468X>

Аннотация

Магнитооптические свойства атмосферного воздуха описывают взаимодействие молекул воздуха как с магнитными полями, так и со светом. Изучение этих свойств имеет важное значение для понимания динамики атмосферы, совершенствования дистанционного зондирования для мониторинга окружающей среды, разработки новых материалов для датчиков и оптических устройств, совершенствования методов медицинской визуализации, таких как магнитно-резонансная томография, и для продвижения фундаментальных научных знаний с возможным практическим применением. В работе исследованы магнитооптические свойства воздуха экспериментальными методами в слабых магнитных полях от 0,122 до 0,986 Тл. Изучены изменения коэффициента пропускания в видимом спектре при разной интенсивности магнитного поля. Полученные результаты показали уменьшение коэффициента пропускания с увеличением длины волны, что указывает на прямую корреляцию между коэффициентом пропускания и величиной магнитного поля. Отмечено снижение магнитооптических свойств, в частности коэффициента пропускания, при увеличении длины волны. Зафиксированы минимальные и максимальные значения коэффициента пропускания при длинах волн 460 нм и 665 нм соответственно. Замечено, что отношение интенсивностей, связанное со сдвигом спектров комбинационного рассеяния света, уменьшается с увеличением его смещения. При этом более высокие отношения интенсивностей наблюдаются в присутствии магнитного поля по сравнению с немагнитными условиями. Магнитооптический отклик имеет тенденцию смещаться в сторону больших длин волн с увеличением напряженности магнитного поля.

Ключевые слова

магнитооптические свойства, слабое магнитное поле, пропускание, видимый спектр, молекулы воздуха, спектры комбинационного рассеяния света

Благодарности

Авторы выражают благодарность учреждениям, которые сыграли важную роль в поддержке выполненных исследований. Факультет физики в кампусе Patan Multiple Campus Университета Трибхуван, Лалитпур-44700, Непал, предоставил неоценимые ресурсы и рекомендации. Авторы признательны за вклад компании Innovative Ghar Nepal и Непальской академии робототехники, расположенных в Лалитпур-44700, Непал, поддержка которых сыграла решающую роль в настоящей работе. Авторы ценят помощь и ресурсы, предоставленные Непальской академией наук и технологий, Хумалтар Лалитпур-44700, Непал.

Ссылка для цитирования: Дхоби С.Х., Накарми Д.Д., Ядав К., Гупта С.П. Магнитооптические свойства молекул атмосферного воздуха // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 3. С. 375–383. (на англ. яз.). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-375-383

Introduction

The presence of oxygen in air shows air has a spectrum paramagnetic and hence air buoyancy accounts for roughly 3 % of the diamagnetic force while for pure oxygen gas, the buoyancy increases by 15 % [1]. Since the magnetic field affects the different properties of air and water the dielectric constants for air is ϵ_a equal to 1 and water is ϵ_w equal to 80 [2]. The polarization occurs when atoms and molecules are exposed to external electric/magnetic fields are applied. The polarization of constituent molecules in a mixed-element gas-like air can be difficult to understand. In general, for gas the effective electric field (E') can be used to calculate the average dipole moment of the medium ($\langle p \rangle$) as, $\langle p \rangle = \epsilon_0 \gamma_{mol} E'$.

Where ϵ_0 denotes the permittivity of free space, and γ_{mol} denotes the molecular polarizability of the gas [3]. The composition of air primarily comprises oxygen (O_2), nitrogen (N_2), carbon dioxide (CO_2), and water vapor (H_2O). Oxygen (O_2) is notably paramagnetic, while N_2 , CO_2 , and H_2O are diamagnetic [4–6]. This distinction in magnetic properties results from the molecular structures of these constituents: O_2 possesses unpaired electrons, leading to its paramagnetic behavior, whereas N_2 , CO_2 , and H_2O have all electrons paired, rendering them diamagnetic. Thus, when exposed to a magnetic field, O_2 is attracted to it, while N_2 , CO_2 , and H_2O are weakly repelled [7].

Paramagnetic materials exhibit positive magnetic susceptibility, whereas diamagnetic materials display negative susceptibility. Among common atmospheric gases, carbon dioxide, nitrogen, and most combustion byproducts are diamagnetic, whereas oxygen possesses paramagnetic properties [8]. This distinction implies that when subjected to an external inhomogeneous magnetic field, oxygen tends to be attracted to certain areas while combustion products are repelled from these regions. However, the impact of relatively low magnetic field strengths on combustion enhancement is primarily attributed to the paramagnetic nature of oxygen. This is because diamagnetic materials typically exhibit only a weak magnetic dipole moment [9]. Early investigations by Ueno and Esaki [10] laid the foundation for such studies, focusing on the effects of magnetic fields on the combustion of methanol catalysis. They noted significant fluctuations in combustion temperature with varying frequency and amplitude when magnetic field strengths exceeded 0.9 T. These fluctuations were attributed to the paramagnetic characteristics of oxygen and the forces exerted on air by the magnetic field [11].

The research gap identified in this study is the limited understanding of the combined behavior of air molecules in the presence of magnetic fields and their consequent optical properties at Standard Temperature and Pressure conditions. While some research has investigated the magnetic properties of individual molecules in magnetic

fields ranging from 0.1 to 1 T, there is a notable absence of studies focusing on the optical effects. Despite knowledge about the paramagnetic nature of oxygen and the diamagnetic properties of nitrogen, carbon dioxide, and water vapor, there remains a gap in comprehensively understanding their collective behavior under magnetic influence. Addressing this gap is crucial for gaining insights into fundamental air behavior under magnetic fields and unlocking potential applications across various disciplines.

Literature Review

Oxygen and nitrogen molecules are paramagnetic or diamagnetic, with a permanent or induced magnetic dipole moment, respectively. The electromagnetic force experienced by molecules with an induced magnetic or electric dipole moment is substantially weaker than the force experienced by paramagnetic or polar molecules, which have a permanent dipole moment. As a result, only induced dipole moments affect the mobility of molecules. Unpaired electron spins produce a magnetic dipole moment is $\mu_s = \sqrt{n(n+2)}\mu_e$, where n is the number of electrons (unpaired). Because an oxygen molecule, O_2 , has two unpaired electrons, $n = 2$, the μ_s for oxygen is $2.8 \mu_e$. The oxygen molecule has paramagnetic characteristics due to its nonzero magnetic dipole moment value [12]. The effects of a crossing magnetic field on nanosecond pulsed corona discharge show that corona discharge creates more routes and develops uniformly in space. The application of a magnetic field to the discharge can also impact discharge uniformity. Due to frequent particle collisions and a small energy difference between rotational levels, a dynamic equilibrium between the rotating motion of N_2^+ and the translational motion of O_2 and N_2 is easily attained in atmospheric air. As a result, the rotational temperature of N_2^+ is nearly identical to the temperature of the gas. As the airflow velocity increases, the intensity of Optical Emission Spectrum (OES) increases, which correlates to an increase in discharge [13].

The lack of symmetry between left and right circularly polarized spectrum in the presence of a magnetic field causes Magneto-Optical (MO) phenomena. In two-dimensional monolayers, optical excitations in the presence of a magnetic field allow manipulation of valley pseudospin degrees of freedom. Although wave functions in the presence of even a small magnetic field differ dramatically from those in the absence of the magnetic field, the density matrix gauge-invariant counterpart changes perturbative. While the position operator in responses to electric fields can be replaced by a derivative with respect to the wave vector in the modern theory of polarization the description of magnetic fields is more complicated because it introduces vector coupling to electron dynamics and leads to non-perturbative changes in wave functions [14]. The electromagnetic fields produced by the induced electric and magnetic dipoles can be thought of as the optical response of a single spherical Si particle of specific size. The spectra of reflection and transmission for arrays with particle spacing is less than the wavelength of incident spectrum. It has been observed that the condition of negligibly modest reflection generated transparency exists.

The spacing between the particles must be greater than several particle diameters for studying the optical response of particle arrays. The optical response and local field distributions are greatly influenced by particle shape and size, particle interaction, and the polarization of incident spectrum, whereas electromagnetically coupled pairs of gold nanoparticles have a substantial magnetic response at visible-spectrum frequencies [15].

A large number, approximate 10^2 of single-domain magnetic nanocrystallites can be found in the characteristics of the static magnetic response of multicore magnetic nanoparticles. An external magnetic field causes the magnetic moments of a multicore particle to change. The key point is that the internal rotation of the magnetic moment within each nanocrystallite determines a multicore particlemagnetic response.

Due to random orientations of the core easy axes, the weak-field magnetic response of a multicore particle seems to be independent of anisotropy energy [16]. Total scattering, elastic scattering, momentum transfer, excitations of rotational, vibrational, and electronic states, dissociation, ionization, and attachment are some of the processes that are included in the cross sections for electron and photon collisions with oxygen molecules (O_2). Photon impact is calculated using ionization and dissociation processes. Collisions of photons and electrons with oxygen molecules have been examined far less than those with nitrogen molecules because oxygen molecules rapidly disintegrate [17]. The mechanism of molecules absorbing quanta of energy to alter vibrational and rotational states causes molecule absorption. Although nitrogen, oxygen, and argon dominate the terrestrial atmosphere, species with low quantities but active vibration-rotation bands, such as water vapor, carbon dioxide, ozone, and nitrous oxide, dominate infrared absorption. A spectrum ray passing through the atmosphere bends due to changes in molecule density and the associated gradient in the index of refraction [18].

Method and Materials

Spectrum forces on small particles are often described using the dipole or gradient force as well as the radiation pressure or scattering force. In response to a spectrum magnetic field, small particles form a magnetic dipole moment. To draw the induced dipole, field intensity gradients compete with radiation pressure owing to momentum transfer from photons in the beam. Intense spectrum fields can cause significant forces between particles. The induced electric and magnetic dipole moments, \mathbf{p} and \mathbf{m} , are generally represented in terms of the particle electric and magnetic polarizabilities, α_e and α_m , respectively, proportional to the external (polarizing) fields, \mathbf{E} and \mathbf{B} . The relationship is described as follows [19]:

$$\mathbf{p} = \epsilon_0 \epsilon_h \alpha_e \mathbf{E}, \mathbf{m} = \frac{1}{\mu_0} \alpha_m \mathbf{B} = \alpha_m \mathbf{H},$$

where $\alpha_e = i \frac{6\pi}{k^3} a_1$, $\alpha_m = i \frac{6\pi}{k^3} b_1$. Here e index is for electric and m is for magnetic field, k is wavenumber, a_1 and b_1 are

two Mie coefficients, ϵ_h is relative dielectric permittivity, ϵ_0 is dielectric permittivity. The scattering, σ_s and particle extinction, σ^{ext} cross-sections are written in terms of the polarizabilities [20]:

$$\sigma_s = \frac{k^4}{6\pi} \{ |\alpha_e|^2 + |\alpha_m|^2 \},$$

$$\sigma^{\text{ext}} = \sigma_e^{\text{ext}} + \sigma_m^{\text{ext}} = k \text{Im} \{ \alpha_e + \alpha_m \}.$$

Here σ^{ext} is the sum of cross-section due to electric and magnetic field and also known as imaginary sum (Im) of polarization due to electric and magnetic field.

The Raman effect is the idea of polarizability of a molecule, and it is derived from classical theory. When a molecule is exposed to a static electric field, the electronic cloud is drawn to the positive pole of the field, whereas positively charged nuclei are drawn to the negative pole. The magnitude μ_i is determined by the intensity of the electric field \mathbf{E} as well as the molecule deformability or polarizability (α).

$$\mu_i = \alpha \mathbf{E}.$$

When a sample of molecules is subjected to a beam of radiation of frequency ν_i , each molecule in it experiences an electric field which varies according to the equation [21]

$$\mathbf{E} = E_0 \sin(2\pi\nu_i t).$$

A time dependent dipole moment is therefore induced in the molecule

$$\mu_i = \alpha E_0 \sin(2\pi\nu_i t).$$

An oscillating dipole emits radiation with the same frequency as its oscillation frequency according to electromagnetic theory. Furthermore, if the molecule undergoes any motion, such as vibration or rotation, which affects the polarizability on a periodic basis, the dipole (which oscillates at the frequency of the applied field) will have vibrational or rotational oscillation overlaid on it. Consider the case of a vibration of frequency ν_v that alters the polarizability. The polarizability can be expressed as for tiny deviations from the equilibrium distance as

$$\alpha = \alpha_0 + \beta \sin(2\pi\nu_0 t),$$

where α_0 is the polarizability in the equilibrium position and β represents the change in polarizability during the vibration. Consequently, the induced dipole moment is given by

$$\mu_i = \alpha \mathbf{E} = (\alpha_0 + \beta \sin(2\pi\nu_0 t)) E_0 \sin(2\pi\nu_i t).$$

The Raman shift is calculated by using $\left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_i}\right) \text{cm}^{-1}$, where λ_0 is laser wavelength and λ_i is scattered wavelength and the MO response are calculated as $\frac{T[t] - T[0]}{T[0]}$. Here $T[0]$ is transmittance without field and $T[t]$ is transmittance after applying the field.

Experimental setup

The experimental setup began with the establishment of a magnetic field using a solenoid. The sample under study was positioned within the magnetic field generated by the solenoid. The intensity of the magnetic field was measured using a gauss meter ensuring accurate calibration. The overall arrangement of the experimental setup, including the solenoid, sample placement, and measurement instruments, is depicted in Fig. 1. Following the setup of the magnetic field, the experiment proceeded by connecting a detector, specifically a web camera, to the Theremino spectrometer software for data collection and analysis.

Phenomena of the Experimental Setup and Experimental Observation

The experimental setup depicted in Fig. 1 facilitated data collection under varying magnetic field conditions. Initially, the magnetic field was established using an electromagnetic induction device directing the current to the solenoid. The intensity of the magnetic field generated by the solenoid was accurately measured using a gauss meter. Subsequently, the prepared sample was positioned within a tube stand. An unpolarized white spectrum was then passed through the sample, and a detector placed opposite to the spectrum source captured the data. Finally, the collected data was transmitted to a computer using the Theremino spectrometer software for analysis.

Result and Discussion

Transmittance of Visible Spectrum through Air Molecules at Normal Atmospheric Condition

Fig. 2 illustrates the investigation into the MO properties (transmittance) of air molecules. The study reveals that under very weak magnetic fields, transmission primarily occurs in the low wavelengths of the spectrum (400 nm to 550 nm), while absorption becomes more prominent in the higher wavelengths (beyond 550 nm to 700 nm). The magnetic field induces a dipole moment in the air molecules impacting their size and vibration [1]. As air is slightly paramagnetic due to the presence of oxygen, it tends to be pulled towards the center of the magnetic field, with a greater effect observed at higher field strengths. Consequently, the transmittance is higher in stronger magnetic fields compared to weaker ones. Notably, the influence of the magnetic field is more pronounced in the higher wavelength region, where the size of air molecules

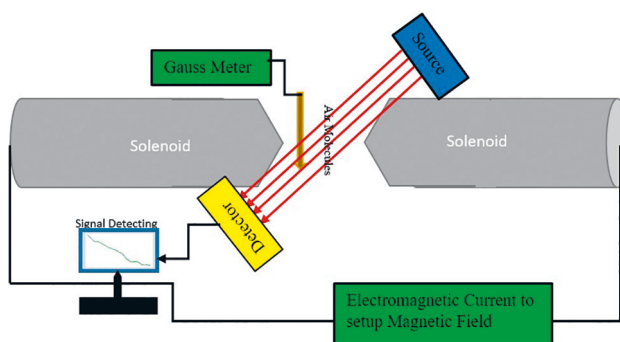


Fig. 1. Experimental arrangement

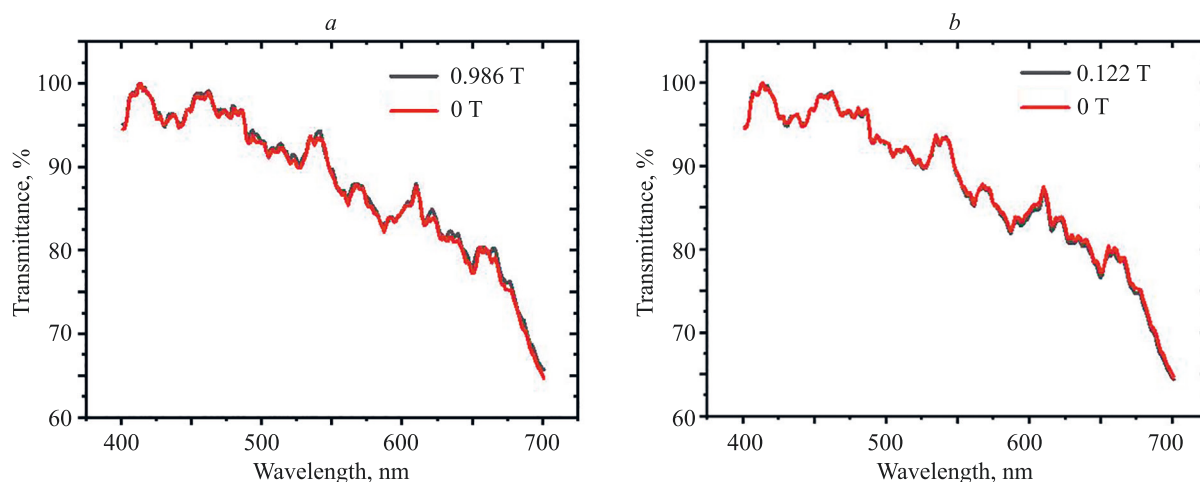


Fig. 2. Transmittance of spectrum through air at 0.986 T (a) and 0.122 T (b)

is significantly affected. In the magnetic field range of 0.349 T to 0.703 T, fluctuations in transmittance and absorbance occur due to molecular randomness. However, beyond this range (0.720 T to 0.986 T), transmittance exhibits a plateau-like curve, indicating a stable magneto-optic influence on wavelength-dependent transmittance and absorbance. Additionally, the transmittance curve displays several Gaussian peaks within specific wavelength ranges, as depicted in Fig. 2.

The study results reveal that under magnetic fields ranging from 0.143 T to 0.194 T, the maximum transmittance of air molecules is 0.7 % at a wavelength of 460 nm, higher than in the absence of applied field. Conversely, peak absorbance occurs at multiple wavelengths, including 593.59, 648.36, 655.97, 678.12, and 689.85 nm, with a maximum absorbance of 0.7 % compared to the non-applied field condition. In stronger magnetic fields (0.720 T to 0.986 T), the maximum transmittance increases to 1.7 % at a wavelength of 664.755 nm, exceeding that observed without magnetic field. Simultaneously, the maximum absorbance decreases to 0.6 percent at 544.55 nm compared to the non-applied field. Additionally, within the magnetic field range of 0.720 T to 0.880 T, the highest absorbance value is recorded at a wavelength of 431.34 nm. Overall, the greatest absorption occurs at 544.55 nm within the magnetic field range of 0.918 T to 0.986 T. These findings demonstrate that both the wavelength of light and the strength of the magnetic field influence the transmittance and absorbance of air molecules. The observed variations underscore the intricate interplay between magnetic fields and the optical properties of air molecules, suggesting the potential for magnetic field control to guide transmittance and absorption, offering opportunities for MO guidance [22].

Raman Spectra Shift with Intensity Ratio for Air Molecules

Fig. 3 illustrates the relationship between the Raman shift and the intensity ratio. In the low Raman spectra shift zone, the intensity ratio is observed to be high, whereas in the high Raman spectra shift region it decreases. Notably, the intensity ratio exhibits larger variations in strong magnetic fields compared to low magnetic fields. For instance, with the greatest Raman shift measured

at 10643.4 cm^{-1} in a low magnetic field, the minimum intensity ratio is found to be 0.645. Conversely, under the same magnitude of Raman shift, the minimum intensity ratio in a high magnetic field is determined to be 0.657 T.

This observed phenomenon can be attributed to the vibration of molecules in the presence of air, leading to the formation of a dipole moment. As the size of molecules increases from low to high magnetic fields (0.122 T to 0.986 T), the dipole moment also increases. The incident spectrum energy is transmitted to the molecules, causing them to vibrate more and become more polarizable. Consequently, this results in a modest amount of transmittance and a decrease in the ratio of transmitted to incident spectrum intensity, ultimately leading to the observed Raman shift effect on air molecules. Additionally, the MO effects on the air molecules contribute to a higher Raman shift as the magnetic field strength increases.

Magneto-Optical Response in the Presence of Magnetic Field in Air Molecules

The MO response of air at normal atmospheric conditions, as depicted in Fig. 4, demonstrates notable variations across different magnetic field strengths. In the low magnetic field range of 0.122 T (Fig. 4, a)

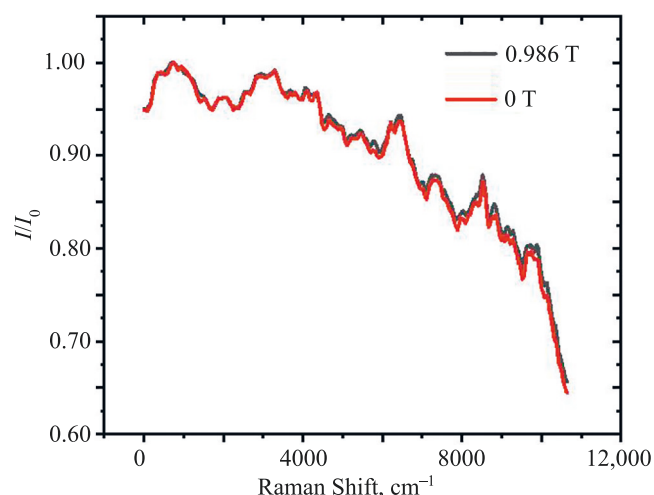


Fig. 3. Raman shift versus ratio of intensity of transmitted and incident spectrum (I/I_0)

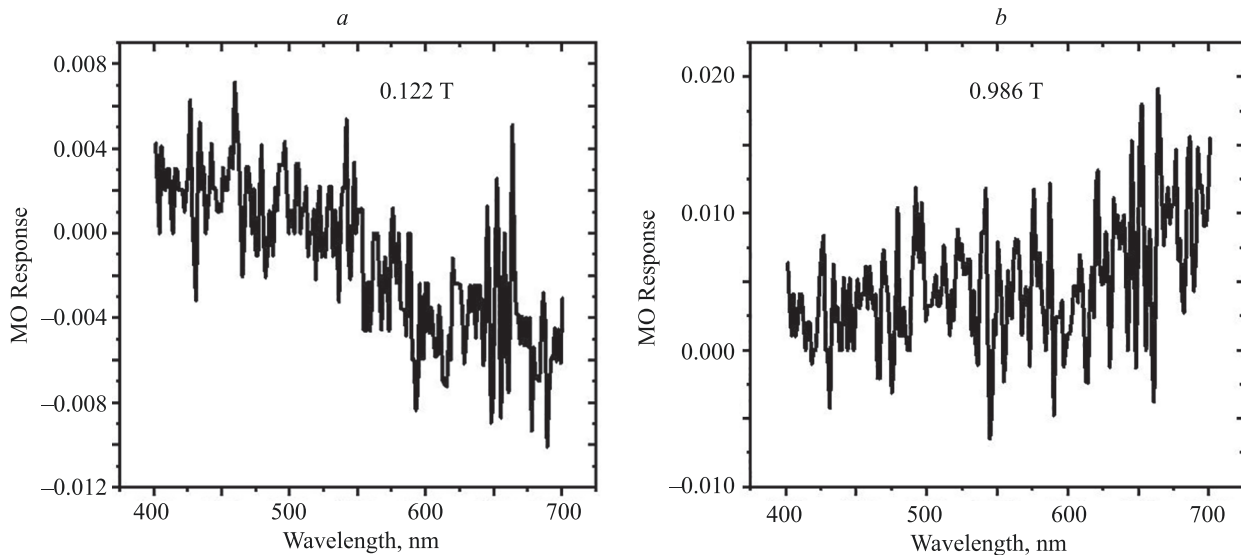


Fig. 4. Observation of the MO response of the air at 0.122 T (a) and 0.986 T (b)

and 0.986 T (Fig. 4, b), the MO response decreases with increasing wavelength of the incident spectrum. Specifically, the maximum and minimum values of the MO response are observed at wavelengths of 541.9 nm and 689.4 nm, respectively. However, in the magnetic field range of 0.194 T to 0.703 T, a significant fluctuation in the MO response is observed. Here, the maximum MO response values exhibit larger variations across different wavelengths, with the highest values recorded at 663.9 nm. Conversely, the minimum values of the MO response also show fluctuations across various wavelengths, with the lowest values observed at 661.1 nm. In contrast, under magnetic fields ranging from 0.720 T to 0.986 T, the MO response increases with increasing wavelength of the incident spectrum. The maximum MO response values are observed at high wavelengths, particularly at 652.5 nm and 663.9 nm, while the minimum values occur at lower wavelengths such as 431.2 nm. Comparing the cases of 0.0, 0.122, and 0.986 T, it is evident that the MO response is significantly influenced by the strength of the magnetic field. In the absence of a magnetic field (0 T), the MO response exhibits relatively stable behavior across different wavelengths. However, as the magnetic field strength increases to 0.122 T, there is a noticeable decrease in the MO response, particularly at higher wavelengths. This suggests that a weak magnetic field has a suppressive effect on the MO response of air molecules. On the other hand, at a higher magnetic field strength of 0.986 T, the MO response shows a significant increase, especially at high wavelengths. This indicates that a stronger magnetic field enhances the MO response of air molecules, likely due to increased interactions between the magnetic field and the air molecules. Findings highlight the intricate relationship between magnetic field strength and the MO response of air molecules, with potential implications for understanding MO phenomena and their applications in various fields.

Effect of Magnetic Field on Transmittance of Spectrum

Fig. 5 demonstrates the correlation between magnetic field strength and air transmittance, with notable

implications for understanding the MO behavior of air molecules. As the magnetic field intensity increases, a corresponding rise in air transmittance is observed, particularly evident at a constant wavelength of 541.9 nm. This phenomenon can be attributed to the influence of the magnetic field on the molecular vibrations of air molecules. The gradual increase in magnetic field strength induces a dipole moment in the molecules amplifying their vibrations. This amplification process results in enhanced transmittance of the air, signifying the heightened interaction between the magnetic field and the molecular structure of air. However, as the magnetic field continues to increase, the molecular vibrations become more random leading to a temporary decrease in transmittance before reaching a sharp peak. This decline can be attributed to the disruptive effect of increased particle randomness on the transmittance of the spectrum. Ultimately, the elevation of transmittance in high magnetic fields can be elucidated by the heightened particle randomness, which increases entropy and polarizability within the air molecules. Thus, the observed trends underscore the intricate interplay

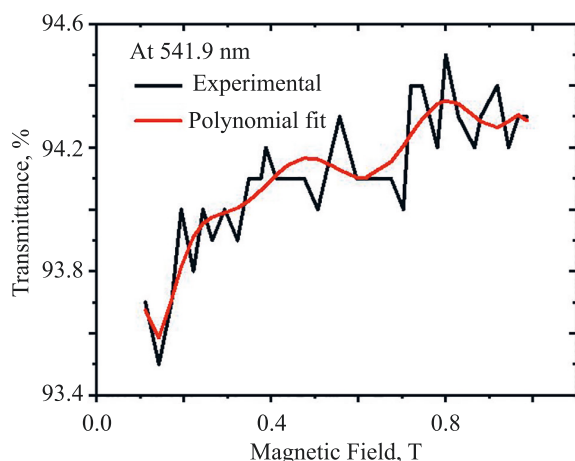


Fig. 5. Magnetic field effect on the transmittance in the air at 541.9 nm

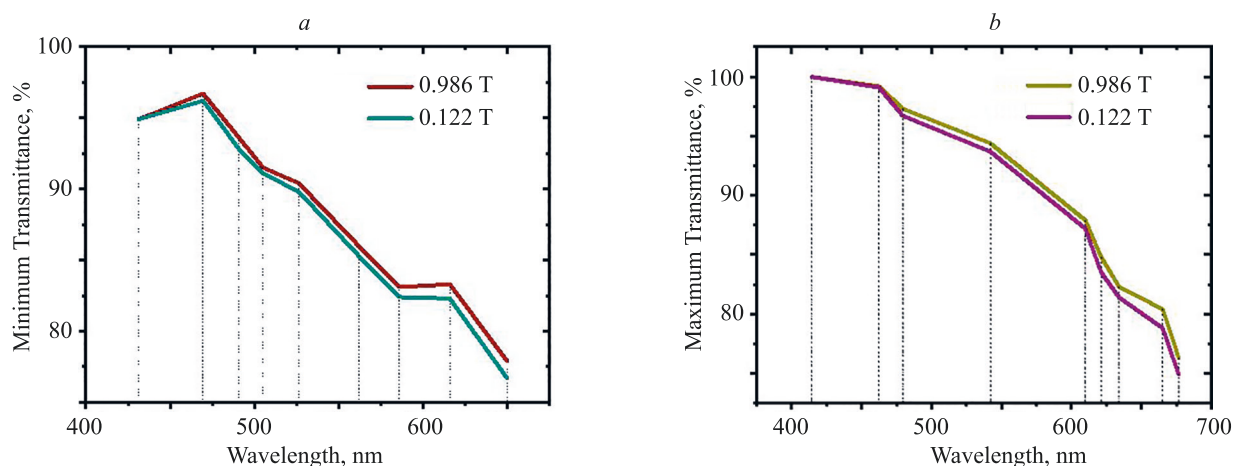


Fig. 6. Transmittance (a) for minimal and (b) maximal at certain wavelength

between magnetic field strength, molecular vibrations, and air transmittance, offering valuable insights into the underlying mechanisms governing MO phenomena.

The fitted equation with polynomial 9 degrees for Fig. 5 is obtained as

$$T = 109.48 - 402.12B + 4503.87B^2 - 25872B^3 + 89019.34B^4 - 191831.45B^5 + 260613.49B^6 - 216503.43B^7 + 100332.12B^8 - 19857.034B^9.$$

Here T is transmittance in % whereas B is applied magnetic field.

Nature of Maximum and Minimum Transmittance at same Wavelength and same Magnetic Field

Fig. 6 provides a detailed illustration of transmittance variations showcasing distinctive patterns of minimum dips (Fig. 6, *a*) and maximum bumps (Fig. 6, *b*) across a spectrum of incident wavelengths. As depicted in Fig. 6, *a*, there is a consistent trend of decreasing transmittance with increasing wavelength across all magnetic field intensities (0.122 T to 0.986 T). This trend signifies that longer wavelengths tend to yield lower transmittance values, evident in the lowest minimum transmittance observed across each magnetic field case and the highest maximum transmittance observed among each magnetic field case in Fig. 6, *b*. Notably, at a wavelength of 431.2 nm, the transmittance reaches a minimum of 95 % across all magnetic field strengths. Conversely, the lowest transmittance value of 76.7 % is observed at a wavelength of 649.7 nm. Furthermore, the maximum transmittance peaks consistently at 98.1 % at a wavelength of 414.1 nm across all magnetic field cases. This consistency in peak transmittance underscores the robustness of air molecules in response to fluctuations in magnetic field strength emphasizing the importance of these findings in elucidating the optical behavior of air under diverse magnetic field conditions.

The article investigates the behavior of air molecules under weak magnetic fields, with a focus on their MO properties. Through experimental methods, the study observes changes in transmittance across the visible spectrum with varying magnetic field strengths. Findings

reveal that transmittance decreases with increasing wavelength, while it also varies with magnetic field strength. Notably, the research demonstrates that the MO response of air molecules is directly proportional to the applied magnetic field, with intensity ratios in Raman spectra shifting towards higher wavelengths under magnetic influence.

The practical implications of this research are significant spanning diverse fields, such as optical sensing, environmental monitoring, material science, and potential applications in medical and biological contexts. Understanding these MO properties offers insights into fundamental air behavior and opens avenues for technological advancements across various disciplines.

Magneto-Optical Properties of Air Practical Application

Understanding the MO properties of air molecules holds significant implications across diverse fields. In atmospheric science, the effect of magnetism on light and air molecules is crucial. Understanding how magnetic fields influence both light and air molecules aids in unraveling atmospheric phenomena and refining remote sensing techniques for accurate environmental monitoring. In medicine, this knowledge contributes to refining Magnetic Resonance Imaging technology, improving diagnostics. Additionally, it fosters advancements in material science, facilitating the creation of novel materials with tailored properties for sensors and optical devices. Hence this studying MO properties of air molecules fosters innovation and progress in multiple scientific and technological domains.

Conclusion

The investigation into the MO properties of atmospheric air under normal conditions revealed variations across magnetic field strengths ranging from 0.122 T to 0.986 T. Notably, the magneto-optical property demonstrated an increasing trend with rising magnetic field strength, while exhibiting a decrease with increasing spectrum wavelength. The minimum transmittance recorded was 0.7 %, observed at a wavelength of 460 nm, whereas the maximum transmittance of 1.7 % was noted at 664.755 nm

spanning the magnetic field range from 0.122 T to 0.986 T. Additionally, the transmittance of the spectrum through atmospheric air displayed a direct, albeit nonlinear, proportionality to the applied magnetic field, indicating that higher magnetic fields corresponded to higher transmittance levels. Investigations into the intensity ratio with Raman spectra shift revealed a decreasing trend with increasing Raman shift spectra. The magneto-optical response

exhibited an inverse relationship with the wavelength of the visible spectrum, wherein as the magnetic field increased gradually, the magneto-optical responses transitioned from a decreasing phase to a normal phase, and then to an increasing phase with the increment of wavelength in the incident spectrum. Particularly, the magneto-optical response was notably high in a high magnetic field at the higher wavelengths of the spectrum.

References

1. Kitazawa K., Ikezoe Y., Uetake H., Hirota N. Magnetic field effects on water, air and powders. *Physica B: Condensed Matter*, 2001, vol. 294–295, pp. 709–714. [https://doi.org/10.1016/s0921-4526\(00\)00749-3](https://doi.org/10.1016/s0921-4526(00)00749-3)
2. Bossa G.V., Bohinc K., Brown M.A., May S. Dipole moment of a charged particle trapped at the air–water interface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2016, vol. 120, no. 26, pp. 6278–6285. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02703>
3. Madsen M.J., Brown D., Krutz S.R., Milliman M. Measuring the molecular polarizability of air. *American Journal of Physics*, 2011, vol. 79, no. 4, pp. 428–430. <https://doi.org/10.1119/1.3533354>
4. Dröge W. Free radicals in the physiological control of cell function. *Physiological Reviews*, 2002, vol. 82, no. 1, pp. 47–95. <https://doi.org/10.1152/physrev.00018.2001>
5. Khudyakov I.V., Minaev B.F. Molecular terms of dioxygen and nitric oxide. *Physchem*, 2021, vol. 1, no. 2, pp. 121–132. <https://doi.org/10.3390/physchem1020008>
6. Minaev B.F. Dioxygen and reactive oxygen species' paramagnetic properties are important factors in dermatology. *International Journal of Dermatology and Clinical Research*, 2022, vol. 8, no. 1, pp. 16–23. <https://doi.org/10.17352/2455-8605.000046>
7. Minaev B. The spin of dioxygen as the main factor in pulmonology and respiratory care. *Archives of Pulmonology and Respiratory Care*, 2022, vol. 8, no. 1, pp. 28–33. <https://doi.org/10.17352/aprc.000081>
8. Swaminathan S. *Effects of Magnetic Field on Micro Flames*. Master Thesis. Louisiana State University, 2005, 126 p. https://doi.org/10.31390/gradschool_theses.1333
9. Yamada E., Shinoda M., Yamashita H., Kitagawa K. Experimental and numerical analyses of magnetic effect on OH radical distribution in a hydrogen-oxygen diffusion flame. *Combustion and Flame*, 2003, vol. 135, no. 4, pp. 365–379. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2003.08.005>
10. Ueno S., Esaki H., Harada K. Magnetic field effects on combustion. *IEEE Translation Journal on Magnetics in Japan*, 1987, vol. 2, no. 9, pp. 861–862. <https://doi.org/10.1109/tjnmj.1987.4549634>
11. Ruan X. Experimental research on the promotion of combustion in diffusion flames by gradient magnetic field. *Hangkong Xuebao/Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2006, vol. 27, no. 5, pp. 742–745. (in Chinese)
12. Franchetti G., Zimmermann F., Rehman M.A. Trapping of neutral molecules by the beam electromagnetic field. *Physical Review Accelerators and Beams*, 2021, vol. 24, no. 5, pp. 054001. <https://doi.org/10.1103/physrevaccelbeams.24.054001>
13. Guo F., Liu Y.H., Li X., Li H., Daughton W., Kilian P. Recent progress on particle acceleration and reconnection physics during magnetic reconnection in the magnetically-dominated relativistic regime. *Physics of Plasmas*, 2020, vol. 27, no. 8, pp. 080501. <https://doi.org/10.1063/5.0012094>
14. Lebedeva I.V., Strubbe D.A., Tokatly I.V., Rubio A. Orbital magneto-optical response of periodic insulators from first principles. *npj Computational Materials*, 2019, vol. 5, pp. 32. <https://doi.org/10.1038/s41524-019-0170-7>
15. Evlyukhin A.B., Reinhardt C., Seidel A., Luk'yanchuk B.S., Chichkov B.N. Optical response features of Si-nanoparticle arrays. *Physical Review B*, 2010, vol. 82, no. 4, pp. 045404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.045404>
16. Ivanov A.O., Ludwig F. Static magnetic response of multicore particles. *Physical Review E*, 2020, vol. 102, no. 3, pp. 032603. <https://doi.org/10.1103/physreve.102.032603>
17. Itikawa Y., Ichimura A., Onda K., Sakimoto K., Takayanagi K., Hatano Y., Hayashi M., Nishimura H., Tsurubuchi S. Cross sections

Литература

1. Kitazawa K., Ikezoe Y., Uetake H., Hirota N. Magnetic field effects on water, air and powders // *Physica B: Condensed Matter*. 2001. V. 294–295. P. 709–714. [https://doi.org/10.1016/s0921-4526\(00\)00749-3](https://doi.org/10.1016/s0921-4526(00)00749-3)
2. Bossa G.V., Bohinc K., Brown M.A., May S. Dipole moment of a charged particle trapped at the air–water interface // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2016. V. 120. N 26. P. 6278–6285. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02703>
3. Madsen M.J., Brown D., Krutz S.R., Milliman M. Measuring the molecular polarizability of air // *American Journal of Physics*. 2011. V. 79. N 4. P. 428–430. <https://doi.org/10.1119/1.3533354>
4. Dröge W. Free radicals in the physiological control of cell function // *Physiological Reviews*. 2002. V. 82. N 1. P. 47–95. <https://doi.org/10.1152/physrev.00018.2001>
5. Khudyakov I.V., Minaev B.F. Molecular terms of dioxygen and nitric oxide // *Physchem*. 2021. V. 1. N 2. P. 121–132. <https://doi.org/10.3390/physchem1020008>
6. Minaev B.F. Dioxygen and reactive oxygen species' paramagnetic properties are important factors in dermatology // *International Journal of Dermatology and Clinical Research*. 2022. V. 8. N 1. P. 16–23. <https://doi.org/10.17352/2455-8605.000046>
7. Minaev B. The spin of dioxygen as the main factor in pulmonology and respiratory care // *Archives of Pulmonology and Respiratory Care*. 2022. V. 8. N 1. P. 28–33. <https://doi.org/10.17352/aprc.000081>
8. Swaminathan S. *Effects of Magnetic Field on Micro Flames*: Master Thesis / Louisiana State University, 2005. 126 p. https://doi.org/10.31390/gradschool_theses.1333
9. Yamada E., Shinoda M., Yamashita H., Kitagawa K. Experimental and numerical analyses of magnetic effect on OH radical distribution in a hydrogen-oxygen diffusion flame // *Combustion and Flame*. 2003. V. 135. N 4. P. 365–379. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2003.08.005>
10. Ueno S., Esaki H., Harada K. Magnetic field effects on combustion // *IEEE Translation Journal on Magnetics in Japan*. 1987. V. 2. N 9. P. 861–862. <https://doi.org/10.1109/tjnmj.1987.4549634>
11. Ruan X. Experimental research on the promotion of combustion in diffusion flames by gradient magnetic field // *Hangkong Xuebao/Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*. 2006. V. 27. N 5. P. 742–745. (in Chinese)
12. Franchetti G., Zimmermann F., Rehman M.A. Trapping of neutral molecules by the beam electromagnetic field // *Physical Review Accelerators and Beams*. 2021. V. 24. N 5. P. 054001. <https://doi.org/10.1103/physrevaccelbeams.24.054001>
13. Guo F., Liu Y.H., Li X., Li H., Daughton W., Kilian P. Recent progress on particle acceleration and reconnection physics during magnetic reconnection in the magnetically-dominated relativistic regime // *Physics of Plasmas*. 2020. V. 27. N 8. P. 080501. <https://doi.org/10.1063/5.0012094>
14. Lebedeva I.V., Strubbe D.A., Tokatly I.V., Rubio A. Orbital magneto-optical response of periodic insulators from first principles // *npj Computational Materials*. 2019. V. 5. P. 32. <https://doi.org/10.1038/s41524-019-0170-7>
15. Evlyukhin A.B., Reinhardt C., Seidel A., Luk'yanchuk B.S., Chichkov B.N. Optical response features of Si-nanoparticle arrays // *Physical Review B*. 2010. V. 82. N 4. P. 045404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.045404>
16. Ivanov A.O., Ludwig F. Static magnetic response of multicore particles // *Physical Review E*. 2020. V. 102. N 3. P. 032603. <https://doi.org/10.1103/physreve.102.032603>
17. Itikawa Y., Ichimura A., Onda K., Sakimoto K., Takayanagi K., Hatano Y., Hayashi M., Nishimura H., Tsurubuchi S. Cross sections

- for collisions of electrons and photons with oxygen molecules. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1989, vol. 18, no. 1, pp. 23–42. <https://doi.org/10.1063/1.555841>
18. Fenn R.W., Mill J.D., Clough S.A., Rothman L.S., Gallery W.O., Shettle E.P., Good R.E., Volz F.E., Kneizys F.X. Chapter-18. Optical and infrared properties of the atmosphere. *Handbook of Geophysics and the Space Environment*. Air Force Geophysics Laboratory, Hanscom AFB, MA, 1985.
 19. Nieto-Vesperinas M., Sáenz J.J., Gómez-Medina R., Chantada L. Optical forces on small magnetodielectric particles. *Optics Express*, 2010, vol. 18, no. 11, pp. 11428–11443. <https://doi.org/10.1364/OE.18.011428>
 20. Gomez-Medina R., Garcia-Camara B., Suarez-Lacalle I., González F., Moreno F., Nieto-Vesperinas M., Saenz J.J. Electric and magnetic dipolar response of germanium nanospheres: interference effects, scattering anisotropy, and optical forces. *Journal of Nanostructures*, 2011, vol. 5, no. 1, pp. 053512. <https://doi.org/10.1117/1.3603941>
 21. Banwell C.N. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. 4th ed. McGraw Hill International, 1983, 338 p.
 22. Van Tiggelen B.A., Rikken G.L.J.A. Manipulating Light with a Magnetic Field. *Topics in Applied Physics*, 2002, vol. 82, pp. 275–276. https://doi.org/10.1007/3-540-44948-5_13

Authors

Saddam Husain Dhobi — Master of Science, PhD Student, Physical Science Unit, Nepal Academy of Science and Technology, Lalitpur, 44700, Nepal, [sc 57226722149](https://orcid.org/0000-0001-6425-7647), <https://orcid.org/0000-0001-6425-7647>, saddam@ran.edu.np

Jeevan Joyti Nakarmi — PhD, Professor, Tribhuvan University, Lalitpur, 44700, Nepal, [sc 35115267400](https://orcid.org/0000-0002-5470-8675), <https://orcid.org/0000-0002-5470-8675>, nakarmijj@gmail.com

Kishori Yadav — PhD, Professor, Tribhuvan University, Lalitpur, 44700, Nepal; Research Coordinator, Innovative Ghar Nepal, Lalitpur, 44700, Nepal, [sc 57375388500](https://orcid.org/0009-0005-9666-8076), <https://orcid.org/0009-0005-9666-8076>, yadavkishori70@gmail.com

Suresh Prasad Gupta — PhD, Professor, Tribhuvan University, Lalitpur, 44700, Nepal; Research Coordinator, Innovative Ghar Nepal, Lalitpur, 44700, Nepal, [sc 57755185600](https://orcid.org/0000-0001-9075-468X), <https://orcid.org/0000-0001-9075-468X>, guptasir@gmail.com

Авторы

Дхоби Саддам Хусейн — магистр, аспирант, Непальская академия наук и технологий, Лалитпур, 44700, Непал, [sc 57226722149](https://orcid.org/0000-0001-6425-7647), <https://orcid.org/0000-0001-6425-7647>, saddam@ran.edu.np

Накарми Дживан Джноти — PhD, профессор, Университет Трибхуван, Лалитпур, 44700, Непал, [sc 35115267400](https://orcid.org/0000-0002-5470-8675), <https://orcid.org/0000-0002-5470-8675>, nakarmijj@gmail.com

Ядав Кишори — PhD, профессор, Университет Трибхуван, Лалитпур, 44700, Непал; научный координатор, Инновационный Гар Непала, Лалитпур, 44700, Непал, [sc 57375388500](https://orcid.org/0009-0005-9666-8076), <https://orcid.org/0009-0005-9666-8076>, yadavkishori70@gmail.com

Гупта Суреш Прасад — PhD, профессор, Университет Трибхуван, Лалитпур, 44700, Непал; научный координатор, Инновационный Гар Непала, Лалитпур, 44700, Непал, [sc 57755185600](https://orcid.org/0000-0001-9075-468X), <https://orcid.org/0000-0001-9075-468X>, guptasir@gmail.com

Received 12.10.2023

Approved after reviewing 26.04.2024

Accepted 27.05.2024

Статья поступила в редакцию 12.10.2023

Одобрена после рецензирования 26.04.2024

Принята к печати 27.05.2024



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-384-398

УДК 538.975

Фемтосекундная лазерная модификация золь-гель пленок ZnO:Ag с проявлением дихроизма

Владислав Романович Греско¹, Максим Михайлович Сергеев^{2✉},
Виктория Викторовна Смирнова³, Артур Джуракулович Долгополов⁴,
Лилия Александровна Сокура⁵, Галина Кирилловна Костюк⁶,
Евгений Анатольевич Григорьев⁷

^{1,2,3,4,5,6} Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

⁵ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Российская Федерация

⁷ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Российская Федерация

¹ gresko.97@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3308-6034>

² maxim.m.sergeev@gmail.com✉, <https://orcid.org/0000-0003-2854-9954>

³ smirnova1211.smirnova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0349-2296>

⁴ addolgopолоv@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9548-791X>

⁵ sokuraliliy@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9725-5912>

⁶ gkkostiuk@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7998-1686>

⁷ grigoryev_egeniy@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0614-6695>

Аннотация

Введение. Исследовано влияние поляризации фемтосекундного лазерного излучения на формирование эллипсоидных наночастиц серебра (Ag) и их ориентацию в золь-гель пленках оксида цинка (ZnO). Влияние поляризации является причиной возникновения дихроизма в пленках после облучения. В отличие от серебросодержащих стекол, где этот механизм впервые был обнаружен, в тонких золь-гель пленках данный эффект практически не исследован, что определяет актуальность работы. **Метод.** Управление формой, размерами и ориентацией наночастиц Ag осуществлялось путем воздействия лазерными фемтосекундными импульсами с высокой частотой повторения и линейной поляризацией, ориентированной вдоль и поперек направлений сканирования. Для возникновения дихроизма требовалось обеспечить высокое поглощение лазерного излучения наночастицами и отсутствие поглощения в матрице ZnO. Дихроизм в пленках ZnO с наночастицами Ag (ZnO:Ag) исследовался методами оптической микроскопии и спектрофотометрии в проходящем свете. Анализ размера, концентрации, формы и ориентации наночастиц в пленке проводился с применением электронной микроскопии.

Основные результаты. Показано, что возникновение дихроизма происходит в результате воздействия на пленки лазерным излучением с плотностью энергии от 43 до 99 мДж/см² за импульс при скорости сканирования 1 мм/с. Выявлено, что при данных значениях плотности энергии происходит формирование эллипсоидных наночастиц, большая ось которых преимущественно ориентирована вдоль линии поляризации фемтосекундного излучения вне зависимости от направления сканирования. В результате лазерного облучения модифицированные области пленки приобрели дихроизм. При параллельном расположении оси поляризации падающего света с направлением линейной поляризации фемтосекундного излучения, с помощью которого осуществляется запись, происходит смещение пика плазмонного резонанса в длинноволновую область спектра. При повороте модифицированных областей на 90° пик плазмонного резонанса смещается в коротковолновую область спектра. При плотности энергии выше 99 мДж/см² дихроизм сохраняется, но эффект дихроизма снижается, размер наночастиц уменьшается и начинается постепенное разрушение матрицы пленки с образованием наноразмерных пор и трещин. **Обсуждение.** Полученные результаты могут найти применение при записи поляризационно-чувствительных элементов малых размеров, спектральное пропускание которых зависит от ориентации вектора линейной поляризации падающего на них света. Предложенный подход позволяет корректировать положение пика плазмонного резонанса в спектральном диапазоне от 450 до 650 нм и может найти применение для повышения чувствительности фотодетекторов в требуемом спектральном диапазоне.

Ключевые слова

фемтосекундные лазерные импульсы, дихроизм, золь-гель пленки, пленки оксида цинка, наночастицы серебра, плазмонный резонанс, лазерная модификация

© Греско В.Р., Сергеев М.М., Смирнова В.В., Долгополов А.Д., Сокура Л.А., Костюк Г.К., Григорьев Е.А., 2024

Благодарности

Исследования финансировались за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-10208).

Исследование структуры методом СЭМ-электронной микроскопии проведено в Центре нанотехнологий Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета в рамках проекта № АААА-А19-119091190094-6.

Ссылка для цитирования: Греско В.Р., Сергеев М.М., Смирнова В.В., Долгополов А.Д., Сокура Л.А., Костюк Г.К., Григорьев Е.А. Фемтосекундная лазерная модификация золь-гель пленок ZnO:Ag с проявлением дихроизма // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 3. С. 384–398. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-384-398

Femtosecond laser modification of the ZnO:Ag sol-gel films within dichroism emergence

Vladislav R. Gresko¹, Maksim M. Sergeev²✉, Victoria V. Smirnova³, Arthur D. Dolgoplov⁴, Liliia A. Sokura⁵, Galina K. Kostyuk⁶, Evgeniy A. Grigoryev⁷

^{1,2,3,4,5,6} ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

⁵ Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation

⁷ St. Petersburg State University (SPbSU), Saint Petersburg, 199034, Russian Federation

¹ gresko.97@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3308-6034>

² maxim.m.sergeev@gmail.com✉, <https://orcid.org/0000-0003-2854-9954>

³ smirnova1211.smirnova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0349-2296>

⁴ addolgov@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9548-791X>

⁵ sokuraliliy@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9725-5912>

⁶ gkkostiuk@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7998-1686>

⁷ grigoryev_eheniy@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0614-6695>

Abstract

Polarization of femtosecond laser radiation influence on the windings of ellipsoidal silver nanoparticles and their orientation in zinc oxide sol-gel films was studied, which caused the appearance of dichroism in the films of the irradiation field. Unlike silver-containing glasses, where this mechanism was discovered, it has hardly been studied in thin sol-gel films before. Femtosecond laser pulses with a high degree of repetition and linear polarization controlled the shape, size and orientation of silver nanoparticles which was oriented horizontally along and across the direction. For dichroism to occur, it is necessary to ensure high-quality separation of laser transducers by Ag nanoparticles and the absence of differences in the zinc oxide matrix. Dichroism in such ZnO:Ag films was investigated by optical microscopy and spectrophotometry away from light. Analysis of the size, content, shape and location of nanoparticles in the film was conducted taking into account electron microscopy. It has been shown that the relationship between dichroism as a result of exposure of the film to laser radiation with energy density ranging from 43 to 99 mJ/cm² per pulse and flow velocity of 1 mm/s. It was investigated that at given fluence, the interruption of ellipsoidal nanoparticles, most of which are simply oriented along the polarization line of the femtosecond transformation, occurs depending on the direction of the transformation. As a result of laser treatment, modified areas of the film acquired dichroism. When the polarization axis of the incident light was parallel to the direction of linear polarization of the femtosecond radiation with which the regions were recorded, the plasmon resonance peak shifted to the long-wavelength deflection region. When the changed zones were rotated by 90°, the peak of the plasmon resonance shifted to a shorter wavelength region relative to. At fluence above 99 mJ/cm², dichroism remained, but it decreased sharply, the size of nanoparticles decreased and began to gradually destroy the film matrix with the formation of nanoscale pores and cracks. Obtained results can be used to register polarization-sensitive elements of small sizes, the spectral transmission of which will depend on the orientation of the linear polarization vector of the light incident on them. The proposed method allows adjustment of plasmon resonance peak position in the spectral range from 450 to 650 nm, which can also be used to increase the sensitivity of photodetectors in the specified spectral range.

Keywords

femtosecond laser pulses, dichroism, sol-gel films, zinc oxide films, silver nanoparticles, plasmon resonance, laser modification

Acknowledgements

This work was funded by the Russian Science Foundation (No. 19-79-10208).

The investigation of the structure by means of scanning electron microscopy was carried out at the IRC for Nanotechnology of the Science Park of St. Petersburg State University within the framework of project No. АААА-А19-119091190094-6.

For citation: Gresko V.R., Sergeev M.M., Smirnova V.V., Dolgoplov A.D., Sokura L.A., Kostyuk G.K., Grigoryev E.A. Femtosecond laser modification of the ZnO:Ag sol-gel films within dichroism emergence. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 384–398 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-384-398

Введение

Полупроводниковые пленки оксида цинка (ZnO) с широкой запрещенной зоной ($E_g > 3$ эВ) [1] применя-

ются в качестве слоев, поглощающих свет, в фотодетекторах ультрафиолетового излучения [2]. Добавление в состав пленок металлических наночастиц увеличивает эффективность детектирования излучения, что связано

с эффектом локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) волны падающего света с металлическими наночастицами. За счет эффекта ЛППР периодические структуры из наночастиц серебра (Ag) рассеивают падающее излучение и перенаправляют его в матрицу ZnO, тем самым увеличивая поглощение [3]. Эффект ЛППР также может приводить к инжекции горячих электронов из наночастицы в окружающую пленку [4]. При резонансном возбуждении наночастицы излучением с достаточно большой интенсивностью, возбужденные электроны из наночастицы попадают в зону проводимости полупроводниковой матрицы, что приводит к увеличению концентрации свободных носителей заряда в ней и, следовательно, к повышению фототока [5].

Использование наночастиц с ЛППР на различных длинах волн позволяет контролировать диапазон спектральной чувствительности фотодетектора [6]. Положение пика ЛППР зависит от формы, размера, состава наночастиц, а также от показателя преломления окружающей пленки. Важной технологической задачей является управление положением пика и, как следствие, управление диапазоном чувствительности фотодетектора. Одним из наиболее распространенных для этого метода является термический отжиг в печи [7]. В качестве альтернативной технологии предлагается использовать метод лазерного облучения [8]. Он позволяет быстро и локально модифицировать структуру и свойства материала, в том числе управлять положением пика ЛППР в спектре. При этом, в зависимости от длины волны излучения, могут реализовываться различные механизмы поглощения в материале. Известно, что с помощью фемтосекундного излучения с длиной волны, близкой к ЛППР, возможна модификация оптических свойств и структуры пленок диоксида титана с наночастицами золота [9, 10]. В этом случае поглощение излучения происходило непосредственно на наночастицах, которые затем передавали тепло в окружающую полупроводниковую матрицу. Однако при этом мало внимания было уделено анизотропным свойствам пленок с наночастицами. Лазерно-индуцированная анизотропия формы наночастиц может приводить к появлению дихроизма в материале. Такой эффект исследован в работах [11, 12] для случая наночастиц Ag в стеклах при воздействии фемтосекундным резонансным излучением. Возникновение дихроизма при лазерной модификации полупроводниковых пленок приводит к зависимости поглощения материала от поляризации излучения и, как следствие, к поляризационной чувствительности фотодетектора на основе пленок. Для успешного применения лазерной обработки в качестве одной из технологических операций при изготовлении фотодетекторов требуется изучить влияние поляризации фемтосекундного излучения на явление дихроизма, возникающего в ZnO:Ag пленках в результате их облучения.

В настоящей работе исследовано явление дихроизма в пленках ZnO:Ag, возникающего в результате воздействия фемтосекундным лазерным излучением с линейной поляризацией. В исследовании использовалась длина волны лазерного излучения, близкая к длине волны ЛППР наночастиц в исходной пленке и расположенная

в окне прозрачности ZnO. В ходе работы изучено влияние плотности энергии фемтосекундных импульсов и направления вектора линейной поляризации лазерного излучения на свойства пленки после облучения.

Материалы и методы исследований

В экспериментах по изучению лазерно-индуцированного дихроизма использовались тонкие поликристаллические пленки ZnO:Ag, изготовленные золь-гель методом [13]. Матрица пленки ZnO была получена из раствора ацетата цинка ($\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$) в 2-метоксиэтанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$) с концентрацией 0,2 М. В качестве стабилизатора раствора применен моноэтаноламин ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$). Молярное отношение стабилизатора к $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ составило 1:1. Пленка ZnO осаждалась слой за слоем на пластину кварцевого стекла толщиной 1 мм с помощью технологии центрифугирования. После каждого осаждения образец сушился при температуре 300 °С в течение 5 мин для выпаривания растворителя. Для формирования наночастиц Ag был приготовлен раствор нитрата серебра (AgNO_3) в $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ с концентрацией 0,03 М. Слой наночастиц Ag внутри ZnO был образован последовательным нанесением по пять слоев каждого раствора: ZnO, AgNO_3 и повторно ZnO. После нанесения всех слоев пленка подвергалась отжигу в муфельной печи при температуре 570 °С. В процессе тепловой обработки в печи происходил синтез наночастиц Ag, расположенных внутри матрицы ZnO. Толщина полученной пленки составила 120 ± 5 нм.

Для модификации оптических свойств пленки ZnO:Ag и изучения явления дихроизма наночастиц Ag в образце использовалась экспериментальная установка на базе волоконного иттербиевого фемтосекундного лазера ANTAUS-20W-20u (ООО «Авеста», Россия), оснащенного генератором гармоник, и трехкоординатного стола (компания «Thorlabs», США), состоящего из двух сервоприводных линейных трансляторов DDSM50 для перемещения в плоскости и шагового линейного транслятора MTS50M-Z8 — по высоте. Лазерные импульсы с линейной поляризацией и гауссовым профилем интенсивности, качеством пучка $M^2 < 1,2$, длительностью 224 фс, частотой повторения 200 кГц, длиной волны 1030 нм и энергией в импульсе до 20 мкДж, преобразовывались с помощью кристалла 2-ой гармоники (2Г) до длины волны 515 нм и энергии в импульсе 5,5 мкДж (рис. 1, а). В экспериментах использовалась 2-я гармоника лазерного излучения, так как эта длина волны близка к пику ЛППР наночастиц Ag, что обеспечивало максимальное поглощение ими энергии излучения (рис. 1, б). С помощью плосковыпуклой сферической линзы с фокусным расстоянием $f = 8$ мм и числовой апертурой $NA = 0,5$ выполнялась фокусировка лазерного пучка с диаметром 2,0 мм, а также визуализация зоны обработки при ее совмещении с окулярной камерой и системой освещения (рис. 1, а). Лазерная обработка пленок осуществлялась в плоскости изображения окулярной камеры, когда на образец падал расходящийся лазерный пучок с размером области воздействия около 46 мкм. Скорость сканирования

в плоскости обработки составила $v = 1$ мм/с с точностью позиционирования 0,5 мкм на поле обработки 50×50 мм. Для изучения влияния поляризации лазерного излучения на дихроизм пленок ZnO:Ag, возникающий после облучения в режиме сканирования, перед объективом устанавливалась фазовая полуволновая пластинка ($\lambda/2$). Вращением $\lambda/2$ пластинки линейная поляризация лазерного излучения ориентировалась вдоль трека, когда угол между вектором поляризации и направлением сканирования был равен 0° (так называемая *s*-поляризация, рис. 1, *b*), и поперек трека — при 90° (так называемая *p*-поляризация). В результате на пленках ZnO:Ag была записана серия треков с различной ориентацией линейной поляризации излучения относительно направления сканирования при разных значениях плотности мощности лазерных импульсов, варьируемых от $1,36$ до $5,85 \cdot 10^{11}$ Вт/см².

Оптическая микроскопия пленок после лазерной обработки и изучение явления дихроизма наночастиц в них производились с помощью оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Imager (компания «Carl Zeiss», Германия) в светлом поле проходящего света с линейной поляризацией. Морфология поверхности пленок исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss Merlin (СЭМ), оснащенного детекто-

ром обратно рассеянных электронов AsB и детектором вторичных электронов InLens. Спектральное пропускание $T(\lambda)$ пленок в диапазоне длин волн 400–800 нм и размером фотометрической области 30 мкм регистрировалось с помощью микроскопа-спектрофотометра МСФУ-К (АО «ЛОМО», Россия). Спектральное пропускание $T(\lambda)$ и отражение $R(\lambda)$ естественно-поляризованного света от исходной пленки ZnO:Ag в диапазоне 350–1100 нм измерялось с помощью спектрофотометра СФ-56 (ООО «ОКБ СПЕКТР», Россия), после чего оценивалось поглощение пленки $A(\lambda) = 1 - T(\lambda) - R(\lambda)$ (рис. 1, *c*). При регистрации спектрального пропускания использовался как естественно-поляризованный свет, так и линейно-поляризованный при углах β между осью поляризатора и треками. Вектор поляризации ориентировался аналогично поляризации лазерного излучения (рис. 1, *b*).

Анализ концентрации, размера, формы и ориентации наночастиц проводился с использованием изображения пленки размером $7,33 \times 5,05$ мкм, полученного с помощью детектора электронного микроскопа AsB и обработанного в программном обеспечении ImageJ (рис. 2). Для повышения контраста при цифровой обработке данных исходное изображение переводилось в черно-белый формат, где фон, соответствующий ма-

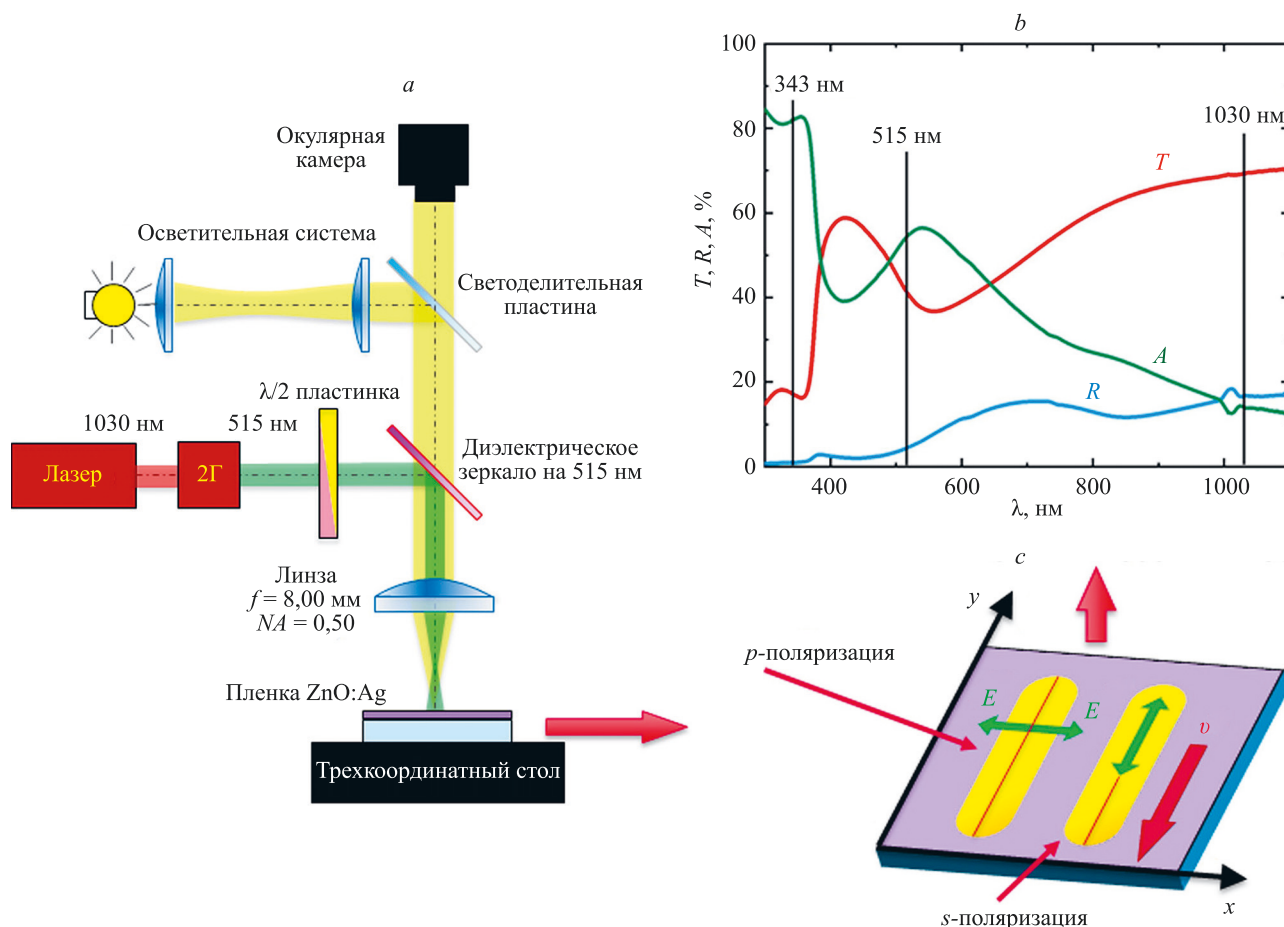


Рис. 1. Экспериментальная установка (а); спектральные характеристики пленки ZnO:Ag (b); ориентация вектора поляризации фемтосекундного излучения относительно направления сканирования (с)

Fig. 1. Experimental setup (a); spectral characteristics of the ZnO:Ag film (b); orientation of the femtosecond radiation polarization vector relative to the scanning direction (c)

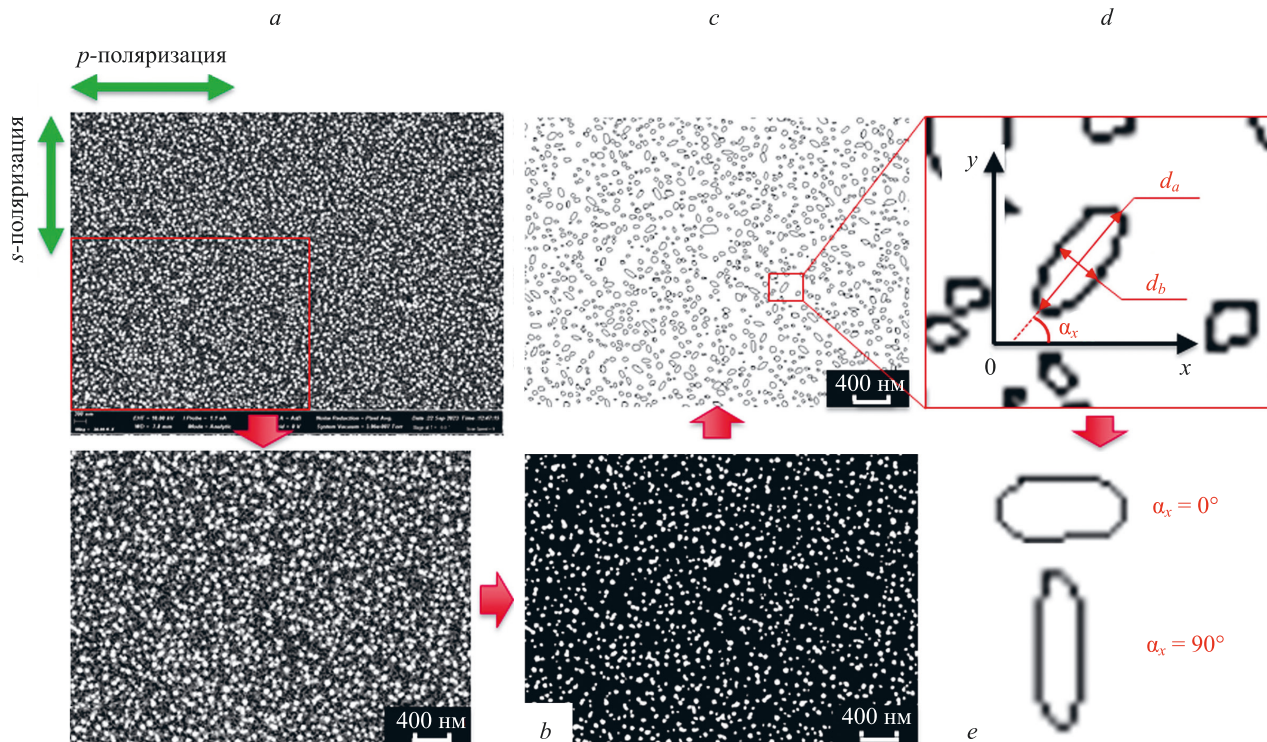


Рис. 2. Анализ концентрации, размера и ориентации наночастиц в пленке ZnO:Ag: исходное и увеличенное изображения пленки, полученные с помощью детектора AsB (a); изображение с повышенным контрастом (b); эллипсы после аппроксимации (c); анализируемые параметры эллипса (d); треки с различной ориентацией (e)

Fig. 2. Analysis of the concentration, size and orientation of nanoparticles in the film ZnO:Ag, where: the original image of the film obtained using the AsB detector (a); image with increased contrast (b); ellipses after approximation (c); analyzed ellipse parameters (d); tracks with different orientations (e)

трице ZnO, становился черным, а наночастицы в ней — белыми (рис. 2, a, b). Затем все наночастицы на снимке аппроксимировались эллипсами (рис. 2, c), для которых оценивались следующие параметры (рис. 2, d): количество частиц, размеры большей (d_a) и малой (d_b) осей, ориентация наночастиц в виде угла между большей осью и OX (α_x) (рис. 2, e).

Результаты и обсуждение

Оптическая микроскопия и спектроскопия модифицированных областей. В результате лазерной обработки с различной энергией импульсов в режиме сканирования с s - и p -поляризацией излучения были записаны треки длиной 500 мкм. Полученные модифицированные области с размером от 20 до 56 мкм в поперечном сечении исследовались с помощью оптического микроскопа в линейно-поляризованном свете (рис. 3). Ось поляризатора микроскопа, установленного перед образцом, располагалась параллельно (рис. 3, a) и перпендикулярно (рис. 3, b) трекам, когда образец поворачивался на 90° против часовой стрелки. В первом случае угол между осью поляризации и направлением сканирования составил $\beta = 0^\circ$, во втором — $\beta = 90^\circ$. Треки, записанные в режиме p -поляризации и ориентированные параллельно оси поляризатора оптического микроскопа, имели синие оттенки цвета и были менее яркими, чем необлученная пленка. С другой стороны, треки, записанные в режиме s -поляризации и ориенти-

рованные также параллельно оси поляризатора, имели желтые оттенки цвета и были более яркими, чем необлученная пленка. Отчетливо видно, что при повороте треков на 90° их цвета и яркость менялись местами, что указывает на анизотропию оптических свойств модифицированных областей (рис. 3, b). Яркость исходной пленки при вращении образца оставалась постоянной. Чем выше энергия лазерных импульсов при записи треков, тем больше становилась их яркость в линейно-поляризованном свете. Однако с увеличением энергии фемтосекундных импульсов в центральной части записанных областей пропадало изменение цвета при их повороте, т. е. явление дихроизма. Таким образом, более яркое изображение треков с желтым оттенком получалось в том случае, когда ось поляризации была сонаправлена с направлением поляризации фемтосекундного излучения, с помощью которого были записаны модифицированные области. В случае их перпендикулярной ориентации яркость треков снижалась, а оттенок из желтого переходил в синий.

Для более детального анализа спектральных характеристик пленок в областях лазерной модификации их структуры были измерены спектры пропускания в естественно-поляризованном (рис. 4) и линейно-поляризованном свете с помощью микроскопа-спектрофотометра (рис. 5). В линейно-поляризованном свете изменения проводились при размещении треков параллельно ($\beta = 0^\circ$) и перпендикулярно ($\beta = 90^\circ$) оси поляризации. Для дальнейшего исследования выбрано

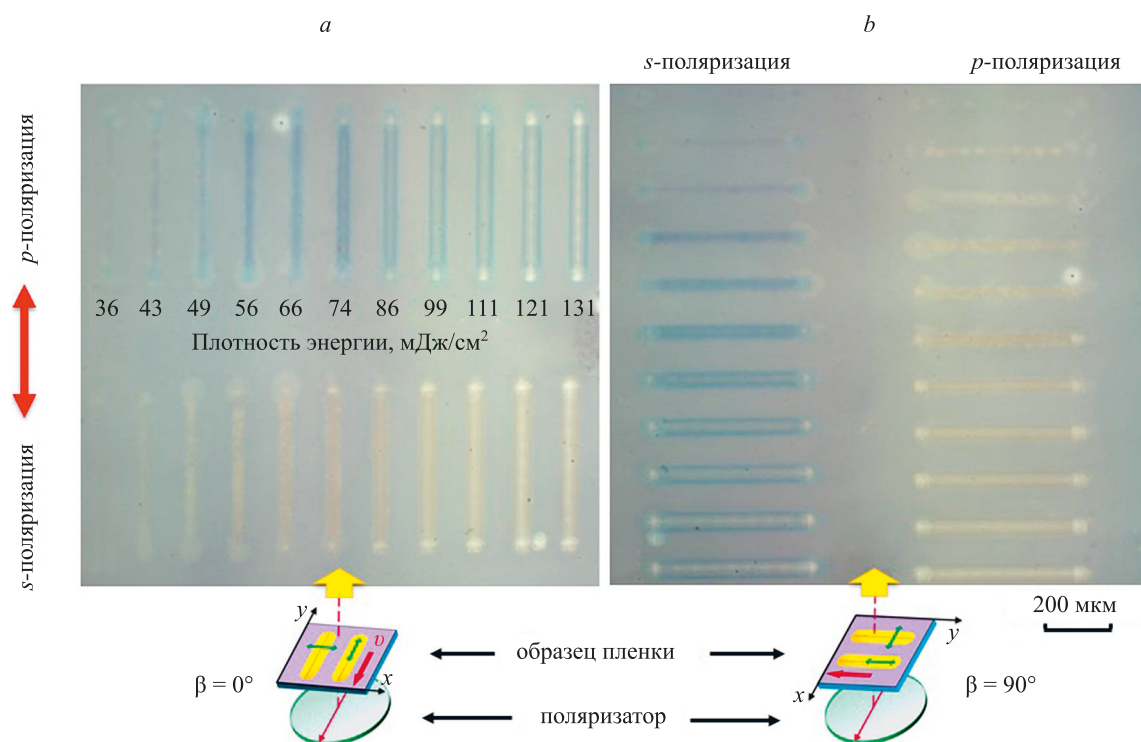


Рис. 3. Оптическая микроскопия модифицированных областей при их повороте на 90° в проходящем линейно-поляризованном свете светлого поля, угол β между треками и осью поляризации (красная стрелка слева) соответствует 0° (a) и 90° (b)

Fig. 3. Optical microscopy of modified areas when they are rotated by 90° in transmitted linearly polarized light field, the angle β between the tracks and the polarization axis (red arrow on the left) corresponds to 0° (a) and 90° (b)

несколько треков с наиболее ярко выраженными оптическими свойствами, записанные с плотностью энергии в диапазоне 43–131 мДж/см². На спектрах пропускания естественно-поляризованного света, прошедшего через необлученную пленку ZnO:Ag, наблюдался минимум в области 600 нм, который связан с наличием ЛППР на наночастицах Ag [14]. При облучении в режиме *p*-поляризации значение этого минимума в спектрах пропуска-

ния смещалось в инфракрасную область, постепенно достигая значения 660 нм, а значение пропускания в минимуме увеличивалось с 0,41 до 0,53 (рис. 4, a). Это свидетельствует об изменении размера и концентрации наночастиц Ag в процессе лазерного облучения пленки ZnO:Ag. При плотности энергии 131 мДж/см² этот пик практически пропадал, а пропускание возрастало до значения 0,7, что указывает на постепенное вырожде-

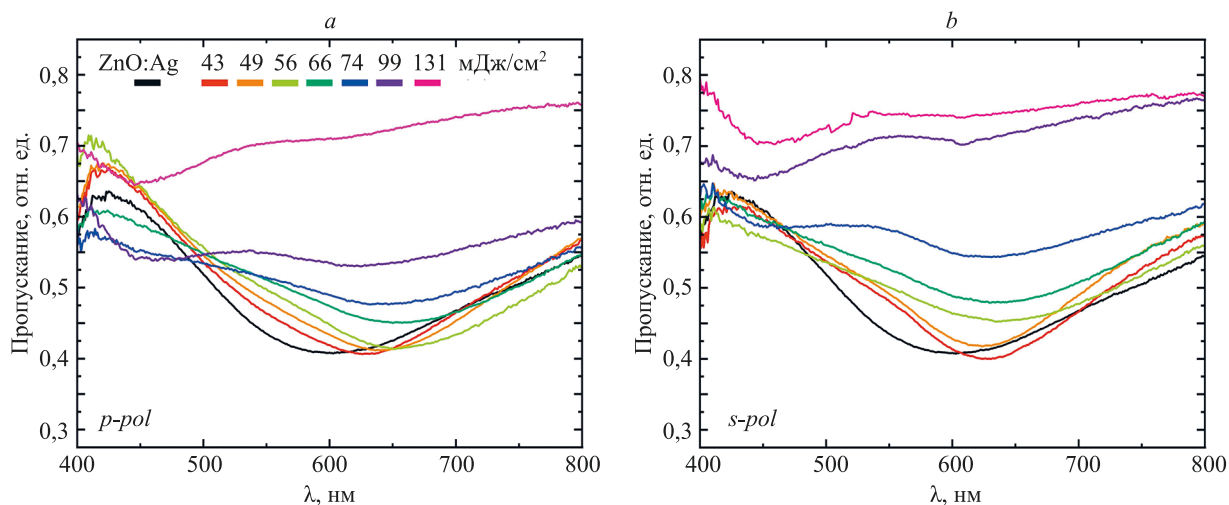


Рис. 4. Спектральное пропускание естественно-поляризованного света, прошедшего сквозь пленку ZnO:Ag до (черная кривая) и после (цветные кривые) облучения с плотностью энергии от 43 до 131 мДж/см² в режимах *p*- (a) и *s*-поляризации (b)

Fig. 4. Transmission spectra of naturally polarized light passed through the film before (black curve) and after (color tracks) irradiation with an fluence from 43 to 131 мДж/см² in the *p*- (a) and *s*-polarization mode (b)

ние крупных наночастиц Ag в треке с ростом плотности энергии фемтосекундного излучения.

При плотности энергии выше 74 мДж/см² в спектрах пропускания появлялся второй минимум в области 440–460 нм, который с увеличением плотности энергии становился более заметным. Наличие второго минимума в коротковолновой части спектра указывает на формирование в треке новых наночастиц Ag меньшего размера. Причем, увеличение энергии фемтосекундного излучения приводит к постепенному исчезновению минимума в длинноволновой части спектра, т. е. вырождению крупных наночастиц Ag, и более явному формированию минимума в коротковолновой его части, а значит возникновению наночастиц малого размера. Для подтверждения данной гипотезы в разделе «Исследование структуры пленок методом электронной микроскопии» проведено исследование пленок с помощью СЭМ. Спектральные измерения пропускания пленки, облученной в режиме *s*-поляризации, показали схожий результат (рис. 4, *b*). С увеличением плотности энергии также сохранялась динамика исчезновения минимума в длинноволновой части спектра (625–640 нм) и появление минимума в коротковолновой его части (440–455 нм). Отметим ряд отличительных особенностей между режимами поляризации:

- минимум, связанный с пиком ЛППР, в режиме *s*-поляризации более узкий;
- рост пропускания вблизи ЛППР (минимум на спектральных кривых) с увеличением плотности энергии выше для режима *s*-поляризации;
- максимальное значение минимума, смещенного в длинноволновую область спектра, для режима *s*-поляризации составило 635 нм, а для *p*-поляризации — 660 нм;
- появление второго минимума в коротковолновой области спектра в режиме *s*-поляризации начиналось при плотности энергии 74 мДж/см², а в режиме *p*-поляризации — при 99 мДж/см².

Из теории эффективных сред известны следующие взаимосвязи между наночастицами Ag и оптическими свойствами полученных пленок с ними [15]: чем меньше размер наночастиц, тем больше смещение пика ЛППР в коротковолновую область спектра; чем меньше разброс наночастиц по их размеру в треке, тем уже этот пик; чем больше концентрация наночастиц Ag, тем меньше пропускание вблизи ЛППР.

В результате можно заключить, что ориентация линейной поляризации вдоль направления сканирования (*s*-поляризация) оказывает более эффективное влияние на механизм модификации наночастиц Ag в пленке, чем в случае их поперечной ориентации. Из анализа данных можно заметить, что при облучении в режиме *s*-поляризации пленка становится более чувствительной к изменению плотности энергии.

Для исследования анизотропии спектрального пропускания в модифицированных областях пленки выполнен анализ оптических характеристик в линейно-поляризованном свете при различных углах поворота поляризатора в микроскопе-спектрофотометре (рис. 5). Из анализа спектральных кривых видно, что при повороте оси поляризации из положения $\beta = 0^\circ$ в

$\beta = 90^\circ$ минимум пропускания в треках, записанных в режиме *p*-поляризации, смещался в длинноволновую область спектра, т. е. из области 445–530 нм (рис. 5, синие сплошные кривые) в область 630–665 нм (рис. 5, красные сплошные кривые). Когда ось поляризатора была сонаправлена с линейной поляризацией фемтосекундного излучения, коротковолновая часть в спектре пропускания снижалась, и треки приобретали желтые оттенки. После поворота поляризатора его ось становилась перпендикулярна линейной поляризации фемтосекундного излучения, длинноволновая часть спектра пропускания снижалась, а треки приобретали синие оттенки. Наоборот, в треках, записанных в режиме *s*-поляризации, при аналогичном повороте поляризатора происходило смещение минимума пропускания в коротковолновую область спектра: из области 640–690 нм (рис. 5, синие пунктирные кривые) в область 445–560 нм (рис. 5, красные пунктирные кривые).

Также из анализа спектральных кривых следует, что повышение плотности энергии с 43 до 66 мДж/см² приводит к постепенному повышению пропускания и исчезновению минимума, а начиная со значения 74 мДж/см² появлению минимума в коротковолновой области спектра. Дихроизм при этом сохраняется во всех модифицированных областях, включая записанные при плотности энергии 131 мДж/см². Наличие дихроизма в линейно-поляризованном свете и устойчивая связь ее с направлением поляризации фемтосекундного излучения, с помощью которого происходит лазерная модификация пленки, указывает на изменение формы наночастиц Ag и их ориентацию в плоскости пленки. При этом направление линейной поляризации фемтосекундного излучения оказывает на этот процесс однозначное влияние. Если учесть тот факт, что увеличение размера наночастиц Ag приводит к смещению пика ЛППР в длинноволновую часть спектра, то большая ось наночастиц эллипсоидной формы вне зависимости от режима записи треков всегда будет ориентироваться вдоль поляризации фемтосекундного излучения. Для подтверждения данной гипотезы модифицированные области были исследованы с помощью СЭМ.

Исследование структуры пленок методом электронной микроскопии. Из анализа данных оптической микроскопии и спектроскопии выявлено наличие дихроизма в областях пленки ZnO:Ag, структура и свойства которых были модифицированы лазерным фемтосекундным линейно-поляризованным излучением. Дихроизм стекол и пленок, содержащих наночастицы, традиционно связывают с анизотропией их формы [16]. Выполним анализ размера, формы и ориентации в пространстве наночастиц Ag с помощью СЭМ до и после лазерного воздействия (рис. 6). Яркие-белые области на СЭМ-снимках исходной пленки соответствуют наночастицам Ag, атомный номер которых выше, чем у окружающей их матрицы ZnO (рис. 6, *a–c*).

С помощью детектора вторичных электронов InLens можно заметить, что наночастицы располагаются внутри матрицы и не выходят на поверхность пленки, а сама матрица имеет поликристаллическую структуру (рис. 6, *b, c*). После лазерного воздействия произошло изменение размера и концентрации наночастиц.

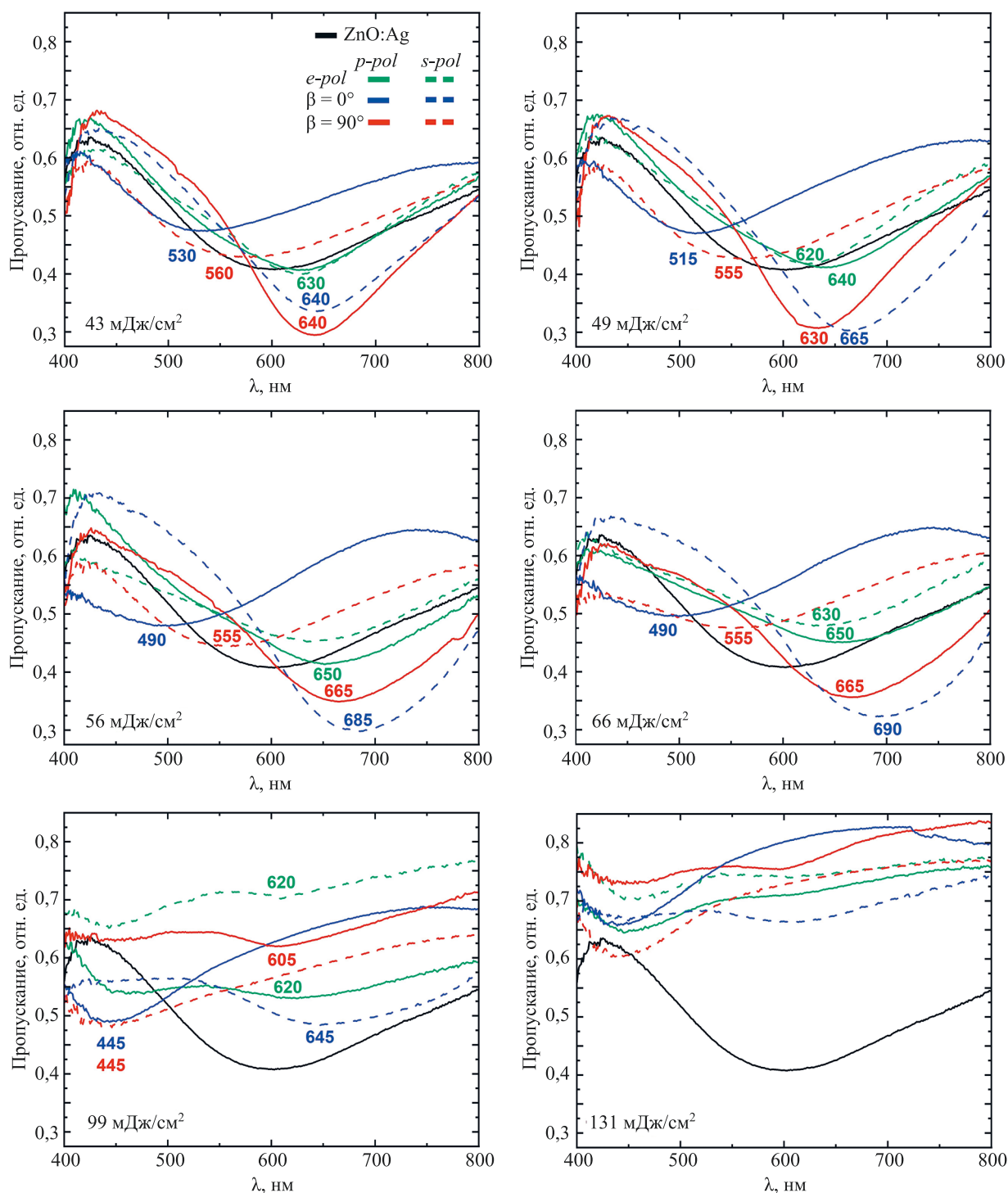


Рис. 5. Пропускание ZnO:Ag пленок в естественно-поляризованном свете (*e-pol*, зеленые кривые) и в линейно-поляризованном свете при ориентации оси поляризации параллельно ($\beta = 0^\circ$, синие кривые) и перпендикулярно ($\beta = 90^\circ$, красные кривые) трекам, записанным в режимах *p*- (сплошная кривая) и *s*-поляризации (пунктирная кривая)

Fig. 5. Transmission spectra of ZnO:Ag films in naturally polarized light (*e-pol*, green curves) and in linearly polarized light with the polarization axis oriented parallel ($\beta = 0^\circ$, blue curves) and perpendicular ($\beta = 90^\circ$, red curves) to tracks recorded in *p*- (solid curve) and *s*-polarization (dashed curve) modes

Повышение плотности энергии до 74 мДж/см² существенно не изменило топографию пленки, не было обнаружено ни выхода наночастиц на поверхность пленки, ни ее разрушения (рис. 6, *d*). Начиная с плотности энергии выше 74 мДж/см² происходит выход наночастиц на поверхность пленки, связанный с уплотнением матри-

цы ZnO вокруг наночастиц (рис. 6, *e*). Аналогичный эффект наблюдался после традиционного отжига в печи и описан в работе [13]. Поскольку длина волны фемтосекундного излучения лежит около пика ЛППР наночастиц Ag и далеко от собственного поглощения матрицы ZnO, то поглощение излучения при невысоких

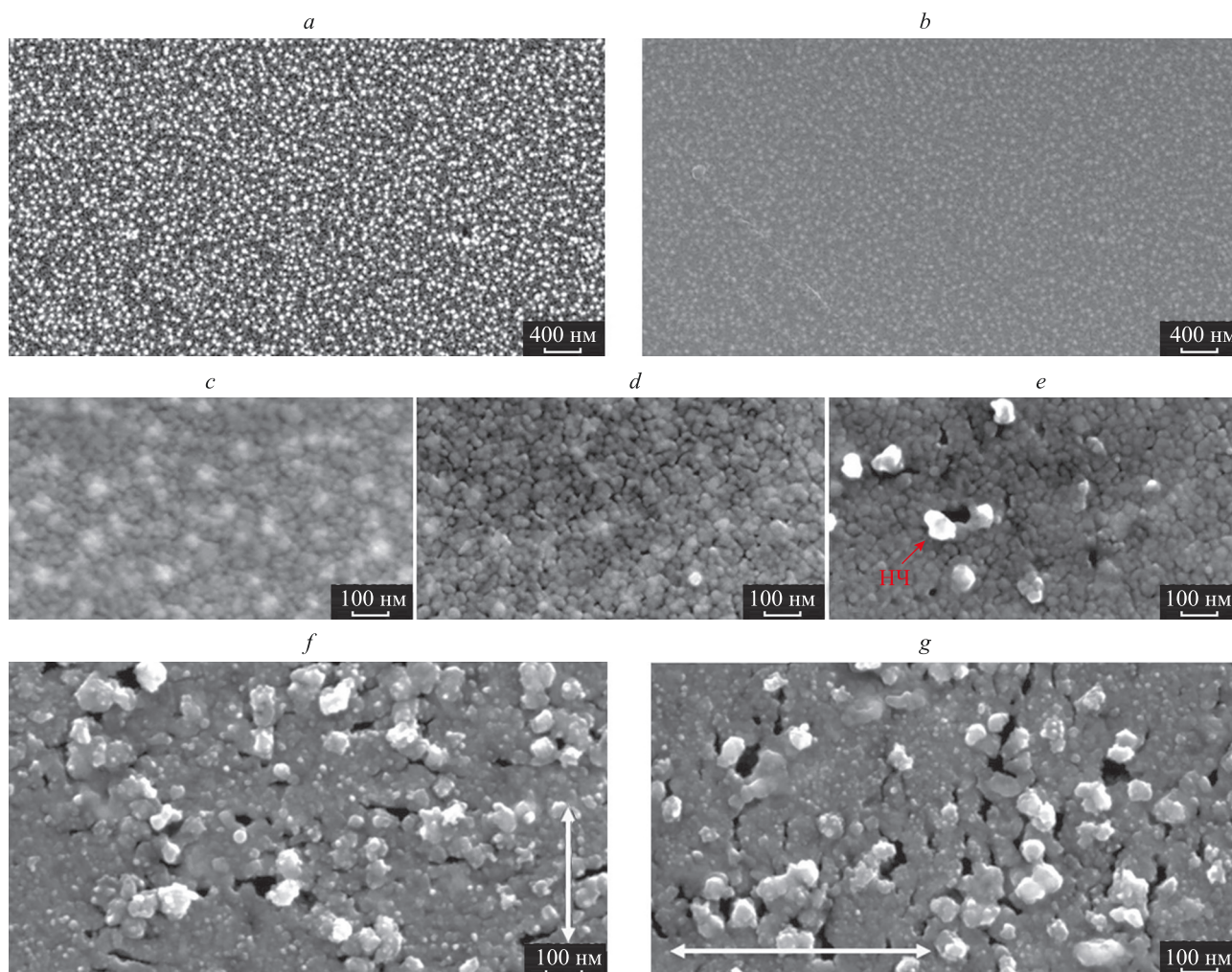


Рис. 6. СЭМ-снимки: пленки ZnO:Ag до лазерного воздействия в режиме обратно рассеянных электронов AsB (a) и вторичных электронов InLens (b–g), а также после облучения при плотностях энергии 66 мДж/см² (d), 99 мДж/см² (e) и 131 мДж/см² (f, g) в режимах *s*- (d, e, f) и *p*-поляризации (g).

НЧ — наночастицы, стрелками показано направление поляризации фемтосекундного излучения

Fig. 6. SEM images: ZnO:Ag films before laser irradiation in the mode of backscattered electrons AsB (a) and secondary electrons InLens (b–g) as well as after irradiation at an fluence of 66 mJ/cm² (d), 99 mJ/cm² (e) and 131 mJ/cm² (f, g) in the *s*- (d, e, f) and *p*-polarization (g) modes; arrows indicate the direction of polarization of femtosecond radiation

плотностях энергии (до 111 мДж/см²) преимущественно происходит на наночастицах. Модификация матрицы пленки в таком случае осуществляется не напрямую лазерным излучением, а в результате передачи тепла от нагретых наночастиц, что может приводить к ее уплотнению и перекристаллизации. Такой фототермический механизм передачи тепла от нагретых наночастиц Ag матрице с последующей модификацией ее структуры рассмотрен в работе [9].

На СЭМ-снимках областей, модифицированных лазерным излучением с плотностью энергии 99 мДж/см², отчетливо видны не только выходящие на поверхность наночастицы, некоторые из которых имеют вытянутую форму, но и наноразмерные поры вблизи наночастиц (рис. 6, e). Причиной появления пор стало локальное усиление электрического поля, возбужденного лазерным импульсом, на границе наночастица-пленка. В результате поглощения энергии импульса возникает ЛППР, приводящий к инжекции электронов из на-

ночастицы в матрицу с последующим ее нагревом и образованием поры. [10]. Фототермический механизм лазерной модификации пленки в этом случае усиливается инжекцией электронов из наночастиц в матрицу, что приводит к нагреванию пленки до более высоких температур.

Повышение плотности энергии до 131 мДж/см² привело к увеличению числа таких пор, а также к образованию нерегулярных наноразмерных трещин продолговатой формы, ориентированных перпендикулярно линиям поляризации фемтосекундного излучения (рис. 6, f, g). Формирование трещин обусловлено воздействием лазерного импульса высокой интенсивности на матрицу пленки, когда в результате многофотонного поглощения излучения образуются промодулированные световой волной периодические области возбуждения плазмы, где и происходит впоследствии образование трещин [17]. Дальнейшее повышение плотности энергии приводит к увеличению количества таких нанораз-

мерных трещин, что постепенно переходило к взрывному разрушению пленки и активации процесса абляции.

Если рассматривать ключевые процессы, возникающие в результате воздействия лазерного импульса на пленку, то можно разделить их на «быстрые» и «медленные». К быстрым относятся: ЛППР в наночастицах Ag, возникающий при поглощении энергии фемтосекундного импульса, инжекция электронов из наночастиц в матрицу и возбуждение промодулированной световым полем плазмы в матрице при многофотонном поглощении. Ориентировочное время протекания этих процессов соизмеримо с длительностью импульса. Нагрев наночастиц и матрицы в результате рекомбинации плазмы в них составляет от 5 до 10 пс. За это время отдельно друг от друга нагреваются наночастицы и матрица до различных значений температуры, где температура наночастиц значительно выше температуры матрицы [10]. К медленным процессам относятся: установление температурного равновесия при охлаждении «горячих» наночастиц и нагревании «холодной» матрицы за счет теплопередачи, изменение размеров и

форм наночастиц в процессе их остывания, образование пор и трещин в матрице, термоиндуцированные структурно-фазовые превращения матрицы, такие как уплотнение и рекристаллизация. Длительность этих процессов зависит от температуры пленки, значение которой должно быть выше температуры активации фазовых превращений, и составляет от 1 до 100 нс и более [18].

По данным СЭМ-снимков, после обработки и анализа была получена зависимость концентрации наночастиц Ag и их размера от плотности энергии лазерного излучения (рис. 7). Видно, что концентрация наночастиц практически не изменялась до плотности энергии 66–74 мДж/см² и резко снижалась при значениях, выше 74 мДж/см² (рис. 7, а). Это снижение объясняется двумя процессами: разрушением наночастиц и их агломерацией в частицы более крупных размеров (рис. 7, б). Крупных по размеру наночастиц в треке было на порядки меньше, чем маленьких. Самые большие отклонения концентрации наночастиц между режимами *s*- и *p*-поляризации наблюдались при поро-

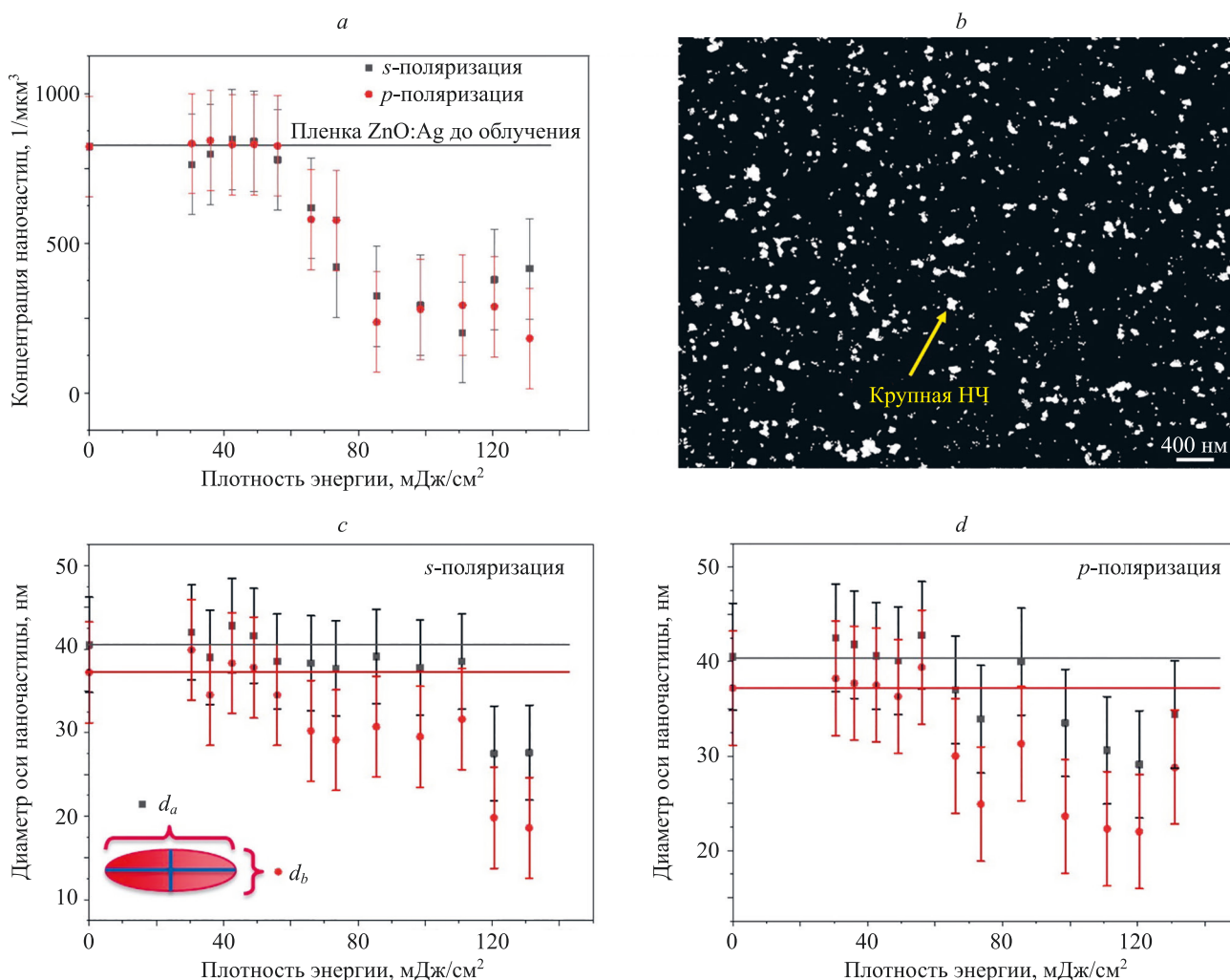


Рис. 7. Полученные из анализа СЭМ-снимков данные концентрации (а) и размера (с, д) наночастиц Ag в зависимости от плотности энергии в режимах *s*- (а, с) и *p*-поляризации (а, д), контрастное изображение СЭМ-снимка пленки после лазерного воздействия с плотностью энергии 121 мДж/см² (б)

Fig. 7. Concentration (a) and size (c, d) of silver nanoparticles obtained from the analysis of SEM images depending on the fluence in the *s*- (a, c) and *p*-polarization mode (a, d), contrast SEM image of the film after laser irradiation with the fluence of 121 mJ/cm² (b)

говом значении 74 мДж/см^2 и максимальном значении 131 мДж/см^2 .

В пленке до лазерного облучения существовали наночастицы Ag различной формы, в том числе сферической и эллипсоидной, поэтому оценивался среднестатистический размер наночастиц в треке, который составлял $37\text{--}40 \text{ нм}$ (серая и красная прямые на рис. 7, *c, d*). По этой причине отклонение формы наночастиц от сферической, когда их размер вдоль большей и малой осей не превышал 3 нм , т. е. $|d_b - d_a| < 3 \text{ нм}$, считалось нормальным и носило стохастический характер формирования наночастиц при изготовлении пленки и ее последующем облучении. Превышение этого значения, когда $|d_b - d_a| > 3 \text{ нм}$, указывает на появление наночастиц эллипсоидной формы, концентрация которых превышает концентрацию сферических наночастиц. Из анализа СЭМ-снимков с учетом этих ограничений отметим, что появление эллипсоидных наночастиц Ag, количественно превышающих в треке сферические наночастицы, начиналось при плотности энергии 66 мДж/см^2 и выше для режимов *s*- и *p*-поляризации (рис. 7, *c, d*). При облучении в режиме *s*-поляризации размер наночастиц уменьшается ступенчато: сначала в диапазоне от 49 до 111 мДж/см^2 , затем от 121 до 131 мДж/см^2 . Если в первом случае речь идет о небольшом снижении размера наночастиц (около $5\text{--}10 \text{ нм}$), то во втором случае размер наночастиц уменьшился на $15 \pm 5 \text{ нм}$. В режиме *p*-поляризации уменьшение размера наночастиц происходит плавно вместе с увеличением плотности энергии.

С учетом данных оптической спектроскопии и электронной микроскопии можно заключить, что в результате фемтосекундного воздействия с плотностью энергии до 66 мДж/см^2 получено небольшое увеличение концентрации крупных наночастиц Ag и уменьшение концентрации маленьких, что в совокупности сохранило общее их количество (рис. 7, *a, c, d*). В диапазоне от 66 до 86 мДж/см^2 произошло резкое снижение концентрации наночастиц, их размер вдоль большей оси d_a практически не изменился, и форма стала преимущественно эллипсоидной. Это указывает на начало разрушения крупных наночастиц при продолжающемся сокращении маленьких. Дальнейшее повышение плотности энергии до 99 мДж/см^2 и выше не привело к еще большему уменьшению концентрации наночастиц, но их размер продолжил уменьшаться, а форма — осталась эллипсоидной. В этом режиме уже начинались процессы модификации самой матрицы пленки. Наиболее благоприятными условиями для формирования эллипсоидных наночастиц была плотность энергии от 56 до 99 мДж/см^2 . В этот диапазон попала пограничная плотность энергии 56 мДж/см^2 , так как концентрация наночастиц в нем остается без изменений, но размер уже начинает уменьшаться, а форма частиц становится эллипсоидной. Отметим, что при меньшей плотности энергии (от 31 до 49 мДж/см^2) эффект дихроизма также наблюдается, но концентрация эллипсоидных наночастиц Ag в этом режиме не превышает концентрацию сферических наночастиц.

Дальнейший анализ СЭМ-снимков по расположению эллипсоидных наночастиц, относительно запи-

санных треков, позволил оценить влияние линейной поляризации фемтосекундного излучения на процесс изменения их формы (рис. 8). Для этого выполнена оценка значений угла между большей осью наночастицы и *OX*, которая перпендикулярна направлению сканирования (рис. 1). Затем были построены гистограммы распределения наночастиц по углам поворота их большей оси. В оценке были учтены не только наночастицы эллипсоидной формы, но и сферической, которые вносили вклад во все столбики гистограмм. В качестве пороговых значений для анализа выбраны плотности энергии 43 и 49 мДж/см^2 , так как при них начинался активно проявляться процесс дихроизма. При меньшей плотности энергии направленная ориентация эллипсоидных наночастиц не наблюдалась. На гистограммах (рис. 8, *a, c, d, e*) отчетливо видно, что в режиме *p*-поляризации максимальное количество наночастиц ориентировано по углам $\alpha_x = 0^\circ$ и $\alpha_x = 180^\circ$. Причем, с увеличением плотности энергии с 49 до 56 мДж/см^2 их количество возрастает. Именно в этом направлении был ориентирован вектор поляризации фемтосекундного излучения.

С другой стороны, в режиме *s*-поляризации максимальное количество наночастиц ориентировалось перпендикулярно оси *OX*, т. е. угол $\alpha_x = 90^\circ$. Именно в таком направлении определен вектор поляризации фемтосекундного излучения (вдоль трека) при лазерной модификации пленки в режиме *s*-поляризации. Таким образом, как в режиме *p*-поляризации, так и в *s*-поляризации фемтосекундного излучения ориентация наночастиц всегда происходит вдоль вектора поляризации вне зависимости от направления сканирования. Этот процесс начинается при плотности энергии $43\text{--}49 \text{ мДж/см}^2$, усиливается при значении 56 мДж/см^2 и достигает активной фазы при 99 мДж/см^2 . Начиная с плотности энергии 111 мДж/см^2 и вплоть до 131 мДж/см^2 происходит постепенное снижение концентрации наночастиц, а их ориентация в пространстве вновь приобретает случайный характер (рис. 8, *c, f*). При этом эллипсоидная форма наночастиц продолжает сохраняться (рис. 7, *c, d*). Вполне вероятно, что при высокой плотности энергии на процесс образования наночастиц эллипсоидной формы оказывает влияние процесс модификации матрицы пленки. Потому связь ориентации эллипсоидных наночастиц с поляризацией фемтосекундного излучения нарушилась. В итоге, на основании проведенного анализа СЭМ-снимков (рис. 7 и рис. 8), можно определить, что активная фаза формирования эллипсоидных наночастиц Ag, ориентированных вдоль поляризации фемтосекундного излучения, происходит при плотности энергии от 43 до 99 мДж/см^2 . При меньшей плотности энергии эллипсоидные наночастицы формировались, но их доля в треке была незначительной по сравнению с количеством сферических наночастиц. При плотности энергии 111 мДж/см^2 и выше количество наночастиц начинает снижаться, а ориентация эллипсоидных наночастиц становится хаотичной, кроме того, начинается модификация самой матрицы пленки, в том числе образование наноразмерных трещин.

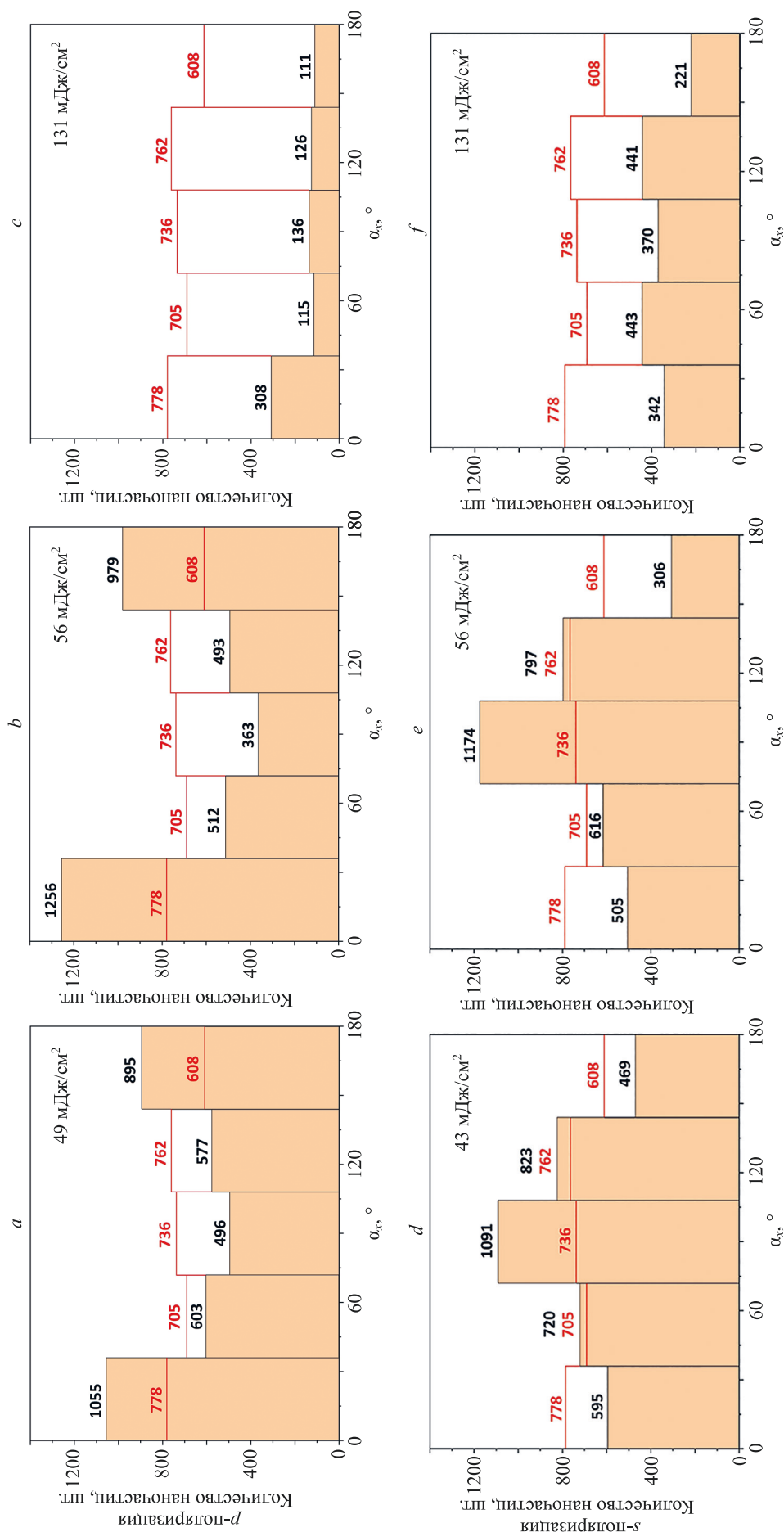


Рис. 8. Гистограммы распределения количества наночастиц Ag по углам α_x между большей осью эллипсоидных наночастиц в пленке и ОХ до (значения выделены красным цветом) и после (значения выделены черным цветом) лазерного воздействия в режимах p - ($a-c$) и s -поляризации ($d-f$) при плотностях энергии от 43 до 131 мДж/см²

Fig. 8. Distribution histograms of the nanoparticles number at angles α_x between the major axis of ellipsoidal nanoparticles in the film and OX before (values are highlighted in red) and after (values are highlighted in black) laser irradiation in the p - ($a-c$) and s -polarization modes ($d-f$) at fluence from 43 to 131 mJ/cm²

Формирование наночастиц Ag эллипсоидной формы в стекле под действием ультракоротких лазерных импульсов и их ориентация вдоль вектора поляризации лазерного излучения исследована в работе [12]. Связь между формой наночастиц, их ориентацией и поляризацией лазерного излучения, позволяет создавать локальные области с измененными оптическими свойствами, для которых характерно явление дихроизма [16]. Это существенно расширяет возможности записи микро- и наноразмерных областей с уникальными оптическими, в том числе поляризационными, свойствами. При переходе от записи одиночных треков к построчному сканированию в будущем потребуются корректировать режимы лазерного облучения и, возможно, перейти от использования гауссовых пучков к лазерным пучкам с плоским профилем интенсивности. Это позволит точнее контролировать равномерность облучения пленки при построчном сканировании.

Механизм образования эллипсоидных наночастиц Ag в стекле под действием линейно-поляризованного фемтосекундного излучения связан с явлением ЛППР на них [12]. В результате взаимодействия фемтосекундного лазерного импульса с наночастицей Ag происходит ее поляризация. При достаточной плотности энергии электроны приобретают высокую энергию, достаточную для преодоления барьера Шоттки и выхода из наночастицы в матрицу (процесс эмиссии). Наночастица в результате этого становится положительно заряженной. Если энергия этих электронов не высокая, то они вновь захватываются наночастицей. Но если их энергия достаточно высокая, то электроны не возвращаются в наночастицу, которая, оставшись положительно заряженной, начинает процесс растворения. На этой стадии ионы и мономеры Ag уходят из наночастицы в матрицу пленки, уменьшая тем самым ее размер. Продолжается это до тех пор, пока суммарный заряд наночастицы вновь не станет нейтральным. При достаточно большой плотности энергии лазерного излучения процесс растворения может приводить к полному разрушению наночастицы и ее распаду на фрагменты. Если на наночастицу действует линейно-поляризованное излучение, то ЛППР, запускающий процесс поляризации наночастицы и эмиссию электронов из нее, происходит не по всей поверхности, а только на полюсах наночастицы, положение которых совпадает с ориентацией поляризации излучения. Следовательно, выход ионов Ag также происходит интенсивнее в этом направлении. В определенном диапазоне значений плотности энергии процесс эмиссии

электронов происходит не столь активно, и ионы Ag выходят на полюсах наночастицы на небольшое расстояние от нее и, в последующем, захватываются наночастицей вновь. Это приводит не к распаду наночастицы, а к изменению ее формы и, в большинстве случаев, к уменьшению в размерах. Если сравнить объем сферической наночастицы $V_s = 4d^3/24$, где $d = 37$ нм, с объемом эллипсоидной наночастицы $V_e = (d_a d_b^2) \cdot 4/24$, где $d_a = 38$ нм, $d_b = 30$ нм (рис. 7, с, 66 мДж/см²), то их отношение будет составлять $V_s/V_e = 1,48$. Таким образом, в процессе изменения формы среднестатистической наночастицы Ag со сферической на эллипсоидную ее объем уменьшился примерно на 48 %.

Заключение

В работе исследованы оптические свойства золь-гель пленок оксида цинка с наночастицами серебра, модифицированных фемтосекундными лазерными импульсами высокой частоты повторения. Длина волны излучения выбиралась, близкая к длине волны локализованного поверхностного плазмонного резонанса наночастиц серебра и далекая от порога собственного поглощения матрицы оксида цинка. В результате проведенных исследований был выявлен дихроизм модифицированных лазерным излучением пленок и связь этого явления с ориентацией наночастиц эллипсоидной формы в пленке. На основании данных сканирующей электронной микроскопии выполнен анализ изменения концентрации, размера и формы наночастиц серебра в пленке в зависимости от плотности энергии фемтосекундного излучения. Показано, что активное формирование наночастиц эллипсоидной формы происходит при плотностях энергии от 43 до 99 мДж/см². Превышение этих значений плотности энергии приводит к уменьшению размера и хаотической ориентации эллипсоидных наночастиц, а также к образованию наноразмерных пор и трещин в самой матрице оксида цинка.

Из анализа данных сканирующей электронной микроскопии показано, что эллипсоидные наночастицы ориентируются вдоль направления линейной поляризации фемтосекундного излучения вне зависимости от направления сканирования. При повороте вектора поляризации меняется и положение большей оси эллипсоидных наночастиц. В исследовании показано, что поляризационно-зависимая фемтосекундная модификация формы и размера наночастиц серебра может происходить в тонких полупроводниковых пленках.

Литература

1. Srikant V., Clarke D.R. On the optical band gap of zinc oxide // *Journal of Applied Physics*. 1998. V. 83. N 10. P. 5447–5451. <https://doi.org/10.1063/1.367375>
2. Jia M., Wang F., Tang L., Xiang J., Teng K.S., Lau S.P., Lü Y. Low-power-consumption ultraviolet photodetector based on *p*-NiO/SiO₂/*n*-ZnO // *Optics & Laser Technology*. 2023. V. 157. P. 108634. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108634>
3. Lee S.Y., Oh G., Kim E.K. Performance enhancement of a ZnO-based UV photodetector using patterned Ag nanoparticles // *Journal of the Korean Physical Society*. 2020. V. 77. N 3. P. 234–239. <https://doi.org/10.3938/jkps.77.234>

References

1. Srikant V., Clarke D.R. On the optical band gap of zinc oxide. *Journal of Applied Physics*, 1998, vol. 83, no. 10, pp. 5447–5451. <https://doi.org/10.1063/1.367375>
2. Jia M., Wang F., Tang L., Xiang J., Teng K.S., Lau S.P., Lü Y. Low-power-consumption ultraviolet photodetector based on *p*-NiO/SiO₂/*n*-ZnO. *Optics & Laser Technology*, 2023, vol. 157, pp. 108634. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108634>
3. Lee S.Y., Oh G., Kim E.K. Performance enhancement of a ZnO-based UV photodetector using patterned Ag nanoparticles. *Journal of the Korean Physical Society*, 2020, vol. 77, no. 3, pp. 234–239. <https://doi.org/10.3938/jkps.77.234>

4. Huang J., Li Q., Lu X., Meng J., Li Z. LSPR-enhanced pyro-phototronic effect for UV detection with an Ag–ZnO Schottky junction device // *Advanced Materials Interfaces*. 2022. V. 9. N 23. P. 2200327. <https://doi.org/10.1002/admi.202200327>
5. Tang H., Chen C.J., Huang Z., Bright J., Meng G., Liu R.S., Wu N. Plasmonic hot electrons for sensing, photodetection, and solar energy applications: A perspective // *The Journal of Chemical Physics*. 2020. V. 152. N 22. P. 220901. <https://doi.org/10.1063/5.0005334>
6. Klochko N.P., Klepikova K.S., Khrypunova I.V., Kopach V.R., Tyukhov I.I., Petrushenko S.I., Dukarov S.V., Sukhov V.M., Kirichenko M.V., Khrypunova A.L. Solution-processed flexible broadband ZnO photodetector modified by Ag nanoparticles // *Solar Energy*. 2022. V. 232. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.12.051>
7. Shougaijam B., Ngangbam C., Lenka T.R. Plasmon-sensitized optoelectronic properties of Au nanoparticle-assisted vertically aligned TiO₂ nanowires by GLAD technique // *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2017. V. 64. N 3. P. 1127–1133. <https://doi.org/10.1109/TED.2017.2648500>
8. Gresko V.R., Smirnova V.V., Sergeev M.M., Pushkareva A.E., Dolgoplov A.J., Sokura L.A., Bryukhanova V.V. Laser-induced improvement of the photoelectric characteristics of ZnO:Ag thin films // *Journal of Optical Technology*. 2023. V. 90. N 4. P. 192–198. <https://doi.org/10.1364/JOT.90.000192>
9. Varlamov P.V., Sergeev M.M., Zakoldaev R.A., Grigoryev E.A. Femtosecond wavelength influence on TiO₂:Ag film spectral changes: Comparative study // *Materials Letters*. 2022. V. 323. P. 132605. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132605>
10. Andreeva Y., Sharma N., Rudenko A., Mikhailova J., Sergeev M., Veiko V.P., Vocanson F., Lefkir Y., Destouches N., Itina T.E. Insights into ultrashort laser-driven Au:TiO₂ nanocomposite formation // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2020. V. 124. N 18. P. 10209–10219. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01092>
11. Miranda M.H.G., Falcão-Filho E.L., Rodrigues Jr.J.J., de Araújo C.B., Acioli L.H. Ultrafast light-induced dichroism in silver nanoparticles // *Physical Review B*. 2004. V. 70. N 16. P. 161401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.161401>
12. Stalmashonak A., Seifert G., Graener H. Spectral range extension of laser-induced dichroism in composite glass with silver nanoparticles // *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*. 2009. V. 11. N 6. P. 065001. <https://doi.org/10.1088/1464-4258/11/6/065001>
13. Shirshneva-Vaschenko E.V., Sokura L.A., Shirshnev P.S., Kirilenko D.A., Snezhnaia Z.G., Bauman D.A., Bougrov V.E., Romanov A.E. Preparation of transparent N-ZnO:Al / P-CuAlCrO₂ heterojunction diode by sol-gel technology // *Reviews on Advanced Materials Science*. 2018. V. 57. N 2. P. 167–174. <https://doi.org/10.1515/rams-2018-0061>
14. Sergeev M.M., Gresko V.R., Andreeva Y.M., Sokura L.A., Shirshneva-Vaschenko E.V., Itina T.E., Varygin G.V. Precise laser-induced local modification of AZO:Ag films and their optical properties // *Optics & Laser Technology*. 2022. V. 151. P. 108059. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108059>
15. Bohren C.F., Huffman D.R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons, 2008. 552 p.
16. Kaempfe M., Seifert G., Berg K.-J., Hofmeister H., Graener H. Polarization dependence of the permanent deformation of silver nanoparticles in glass by ultrashort laser pulses // *The European Physical Journal D — Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*. 2001. V. 16. P. 237–240. <https://doi.org/10.1007/s100530170100>
17. Buividas R., Mikutis M., Juodkazis S. Surface and bulk structuring of materials by ripples with long and short laser pulses: Recent advances // *Progress in Quantum Electronics*. 2014. V. 38. N 3. P. 119–156. <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2014.03.002>
18. Royon A., Petit Y., Papon G., Richardson M., Canioni L. Femtosecond laser induced photochemistry in materials tailored with photosensitive agents [Invited] // *Optical Materials Express*. 2011. V. 1. N 5. P. 866–882. <https://doi.org/10.1364/OME.1.000866>
4. Huang J., Li Q., Lu X., Meng J., Li Z. LSPR-enhanced pyro-phototronic effect for UV detection with an Ag–ZnO Schottky junction device. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, vol. 9, no. 23, pp. 2200327. <https://doi.org/10.1002/admi.202200327>
5. Tang H., Chen C.J., Huang Z., Bright J., Meng G., Liu R.S., Wu N. Plasmonic hot electrons for sensing, photodetection, and solar energy applications: A perspective. *The Journal of Chemical Physics*, 2020, vol. 152, no. 22, pp. 220901. <https://doi.org/10.1063/5.0005334>
6. Klochko N.P., Klepikova K.S., Khrypunova I.V., Kopach V.R., Tyukhov I.I., Petrushenko S.I., Dukarov S.V., Sukhov V.M., Kirichenko M.V., Khrypunova A.L. Solution-processed flexible broadband ZnO photodetector modified by Ag nanoparticles. *Solar Energy*, 2022, vol. 232, pp. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.12.051>
7. Shougaijam B., Ngangbam C., Lenka T.R. Plasmon-sensitized optoelectronic properties of Au nanoparticle-assisted vertically aligned TiO₂ nanowires by GLAD technique. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2017, vol. 64, no. 3, pp. 1127–1133. <https://doi.org/10.1109/TED.2017.2648500>
8. Gresko V.R., Smirnova V.V., Sergeev M.M., Pushkareva A.E., Dolgoplov A.J., Sokura L.A., Bryukhanova V.V. Laser-induced improvement of the photoelectric characteristics of ZnO:Ag thin films. *Journal of Optical Technology*, 2023, vol. 90, no. 4, pp. 192–198. <https://doi.org/10.1364/JOT.90.000192>
9. Varlamov P.V., Sergeev M.M., Zakoldaev R.A., Grigoryev E.A. Femtosecond wavelength influence on TiO₂:Ag film spectral changes: Comparative study. *Materials Letters*, 2022, vol. 323, pp. 132605. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132605>
10. Andreeva Y., Sharma N., Rudenko A., Mikhailova J., Sergeev M., Veiko V.P., Vocanson F., Lefkir Y., Destouches N., Itina T.E. Insights into ultrashort laser-driven Au:TiO₂ nanocomposite formation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, vol. 124, no. 18, pp. 10209–10219. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01092>
11. Miranda M.H.G., Falcão-Filho E.L., Rodrigues Jr.J.J., de Araújo C.B., Acioli L.H. Ultrafast light-induced dichroism in silver nanoparticles. *Physical Review B*, 2004, vol. 70, no. 16, pp. 161401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.161401>
12. Stalmashonak A., Seifert G., Graener H. Spectral range extension of laser-induced dichroism in composite glass with silver nanoparticles. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2009, vol. 11, no. 6, pp. 065001. <https://doi.org/10.1088/1464-4258/11/6/065001>
13. Shirshneva-Vaschenko E.V., Sokura L.A., Shirshnev P.S., Kirilenko D.A., Snezhnaia Z.G., Bauman D.A., Bougrov V.E., Romanov A.E. Preparation of transparent N-ZnO:Al / P-CuAlCrO₂ heterojunction diode by sol-gel technology. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2018, vol. 57, no. 2, pp. 167–174. <https://doi.org/10.1515/rams-2018-0061>
14. Sergeev M.M., Gresko V.R., Andreeva Y.M., Sokura L.A., Shirshneva-Vaschenko E.V., Itina T.E., Varygin G.V. Precise laser-induced local modification of AZO:Ag films and their optical properties. *Optics & Laser Technology*, 2022, vol. 151, pp. 108059. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108059>
15. Bohren C.F., Huffman D.R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons, 2008, 552 p.
16. Kaempfe M., Seifert G., Berg K.-J., Hofmeister H., Graener H. Polarization dependence of the permanent deformation of silver nanoparticles in glass by ultrashort laser pulses. *The European Physical Journal D — Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 2001, vol. 16, pp. 237–240. <https://doi.org/10.1007/s100530170100>
17. Buividas R., Mikutis M., Juodkazis S. Surface and bulk structuring of materials by ripples with long and short laser pulses: Recent advances. *Progress in Quantum Electronics*, 2014, vol. 38, no. 3, pp. 119–156. <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2014.03.002>
18. Royon A., Petit Y., Papon G., Richardson M., Canioni L. Femtosecond laser induced photochemistry in materials tailored with photosensitive agents [Invited]. *Optical Materials Express*, 2011, vol. 1, no. 5, pp. 866–882. <https://doi.org/10.1364/OME.1.000866>

Авторы

Греско Владислав Романович — младший научный сотрудник, ассистент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 57211848411](https://orcid.org/0000-0003-3308-6034), <https://orcid.org/0000-0003-3308-6034>, gresko.97@mail.ru

Сергеев Максим Михайлович — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, доцент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 55624732300](https://orcid.org/0000-0003-2854-9954), <https://orcid.org/0000-0003-2854-9954>, maxim.m.sergeev@gmail.com

Смирнова Виктория Викторовна — старший лаборант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, <https://orcid.org/0000-0002-0349-2296>, smirnova1211.smirnova@yandex.ru

Долгополов Артур Джуракулович — инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, <https://orcid.org/0000-0002-9548-791X>, addolopolov@itmo.ru

Сокура Лилия Александровна — научный сотрудник, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация; научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Российская Федерация, [sc 56662497100](https://orcid.org/0000-0001-9725-5912), <https://orcid.org/0000-0001-9725-5912>, sokuraliliy@mail.ru

Костюк Галина Кирилловна — кандидат технических наук, научный сотрудник, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация; [sc 7004888942](https://orcid.org/0000-0002-7998-1686), <https://orcid.org/0000-0002-7998-1686>, gkkostiuk@itmo.ru

Григорьев Евгений Анатольевич — специалист по сканирующей электронной микроскопии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Российская Федерация; [sc 6603077950](https://orcid.org/0000-0003-0614-6695), <https://orcid.org/0000-0003-0614-6695>, grigoryev_egeniy@mail.ru

Authors

Vladislav R. Gresko — Junior Researcher, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 57211848411](https://orcid.org/0000-0003-3308-6034), <https://orcid.org/0000-0003-3308-6034>, gresko.97@mail.ru

Maksim M. Sergeev — PhD, Senior Researcher, Associate Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 55624732300](https://orcid.org/0000-0003-2854-9954), <https://orcid.org/0000-0003-2854-9954>, maxim.m.sergeev@gmail.com

Victoria V. Smirnova — Senior Laboratory Assistant, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0002-0349-2296>, smirnova1211.smirnova@yandex.ru

Arthur D. Dolgoplov — Engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0002-9548-791X>, addolopolov@itmo.ru

Liliia A. Sokura — Scientific Researcher, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation; Scientific Researcher, Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation, [sc 56662497100](https://orcid.org/0000-0001-9725-5912), <https://orcid.org/0000-0001-9725-5912>, sokuraliliy@mail.ru

Galina K. Kostyuk — PhD, Scientific Researcher, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 7004888942](https://orcid.org/0000-0002-7998-1686), <https://orcid.org/0000-0002-7998-1686>, gkkostiuk@itmo.ru

Evgeniy A. Grigoryev — Scanning Electron Microscopy Specialist, St. Petersburg State University (SPbSU), Saint Petersburg, 199034, Russian Federation, [sc 6603077950](https://orcid.org/0000-0003-0614-6695), <https://orcid.org/0000-0003-0614-6695>, grigoryev_egeniy@mail.ru

Статья поступила в редакцию 03.04.2024

Одобрена после рецензирования 28.04.2024

Принята к печати 27.05.2024

Received 03.04.2024

Approved after reviewing 28.04.2024

Accepted 27.05.2024



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»

ФОТОНИКА И ОПТОИНФОРМАТИКА PHOTONICS AND OPTOINFORMATICS

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-399-405

Insights from Keldysh theory to plasma electron density in liquid water under excitation wavelength scaling Shireen Hilal¹✉, Azat O. Ismagilov², Anton N. Tsyarkin³, Maksim V. Melnik⁴

^{1,2,3,4} ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

¹ shireenhilal@itmo.ru✉, <https://orcid.org/0009-0005-2820-5379>

² ismagilov.azat@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5844-2966>

³ tsyarkin@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9254-1116>

⁴ mmelnik@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0796-0659>

Abstract

The study of plasma generation in liquids is relevant for many applications, especially for increasing the efficiency of terahertz radiation generation. This work investigates the relationship between the laser excitation wavelength and the plasma electron density in liquid water in the near-infrared spectral range. Using numerical simulation methods based on the Keldysh theory, patterns of changes in the ionization rate and changes in the plasma electron density depending on the excitation wavelength are analyzed. The results show the mutual influence of above-threshold ionization and tunneling effects when the Keldysh parameter is close to one. A decrease in plasma electron density with increasing excitation wavelength has been shown. However, in certain wavelength ranges a local increase in plasma electron density was observed. The theoretical results obtained are consistent with the experimental data of other scientific groups. This theoretical study provides valuable information on the modulation of plasma electron density by changing laser excitation wavelengths, which is important for increasing the efficiency of terahertz radiation generation.

Keywords

plasma, Keldysh theory, ionization, liquid, wavelength, plasma-based THz generation, plasma electron density

Acknowledgements

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (grant No. 2019-0903).

For citation: Hilal S., Ismagilov A.O., Tsyarkin A.N., Melnik M.V. Insights from Keldysh theory to plasma electron density in liquid water under excitation wavelength scaling. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 399–405. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-399-405

УДК 533.9

Оценка плотности плазмы в воде на основе теории Келдыша при изменении длины волны накачки Ширин Хилал¹✉, Азат Олфатович Исмагилов², Антон Николаевич Цыпкин³, Максим Владимирович Мельник⁴

^{1,2,3,4} Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

¹ shireenhilal@itmo.ru✉, <https://orcid.org/0009-0005-2820-5379>

² ismagilov.azat@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5844-2966>

³ tsyarkin@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9254-1116>

⁴ mmelnik@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0796-0659>

Аннотация

Введение. Исследование генерации плазмы в жидкостях актуально для многих областей применения. Главным образом данное исследование применяется для повышения эффективности генерации терагерцового излучения. В работе исследуется взаимосвязь между длиной волны лазерной накачки и плотностью плазмы для воды в

© Hilal S., Ismagilov A.O., Tsyarkin A.N., Melnik M.V., 2024

ближнем инфракрасном диапазоне спектра. **Метод.** Методами численного моделирования, основанного на теории Келдыша, выполнен анализ закономерности изменений скорости ионизации и плотности плазмы от длины волны накачки. **Основные результаты.** Полученные результаты показали наличие взаимного влияния сверхпороговой ионизации и туннельных эффектов, преимущественно в случае, когда параметр Келдыша близок к единице. Показано снижение плотности плазмы при увеличении длины волны излучения накачки. Однако при этом было выявлено локальное увеличение плотности плазмы в определенных диапазонах длин волн. **Обсуждение.** Полученные теоретические результаты согласуются с экспериментальными данными подобных научных работ. В результате теоретического исследования получена важная информация о модуляции плотности плазмы с помощью изменения длин волн лазерного возбуждения, что имеет значение для повышения эффективности генерации терагерцового излучения.

Ключевые слова

плазма, теория Келдыша, ионизация, жидкость, длина волны накачки, генерация ТГц излучения из плазмы, плотность плазмы

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 2019-0903).

Ссылка для цитирования: Хилал Ш., Исмагилов А.О., Цыпкин А.Н., Мельник М.В. Оценка плотности плазмы в воде на основе теории Келдыша при изменении длины волны накачки // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 3. С. 399–405 (на англ. яз.). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-399-405

Introduction

Enhancing the efficiency of terahertz (THz) generation has become a significant goal for the scientific community, given its crucial role in various applications, including material science, radiation sources, optical coatings, and more [1, 2]. Liquids, as a dense medium, allow for more energy transfer and confinement compared to gases [3]. This can be a plus for obtaining faster and higher ionization giving plasma-based applications in liquids an advantage [4]. Plasma-based THz radiation in liquids is among the most efficient sources achieving optical-to-THz conversion efficiency of a few percent [5]. Further investigation is needed for ongoing development. Prior data on liquid-based THz sources highlights the impact of various pump parameters on THz generated emission but is limited to the central wavelength of 800 nm. However, in [6], the THz generation process was experimentally observed under long-wavelength excitation (1200–1500 nm). The results indicate that in a water liquid jet at pump pulse energy of 0.27 mJ, the THz field enhances with the excitation wavelength increasing. Additionally, a theoretical study [7] demonstrated that THz efficiency increases with the excitation wavelength in the mid-infrared region. Earlier [8] it was demonstrated that by gas ionization, at a specific focusing conditions dependent on the wavelength at 1800 nm, the efficiency of THz generation enhances by 30 times relative to the excitation wavelength of 800 nm.

Given that different excitation wavelengths result in varying plasma electron densities and frequencies, these findings have captured our attention in the context of plasma physics behind the THz generation process in liquid jets. Recent studies [9, 10] on laser-induced plasma-based THz generation, conducted in the presence of an external electrical field, have revealed a proportional relationship between plasma electron density and THz efficiency. It has been observed that the vertical component of THz radiation is directly proportional to the plasma electron density along the laser filament. This highlights the pivotal role of plasma electron density and frequency in determining the efficiency of THz generation. Therefore, further

investigation into plasma electron density is imperative to deepen our understanding of this crucial aspect. Many works have already investigated the relation of plasma electron density and the wavelength of excitation. There seems to be a decreasing trend of plasma electron density when increasing the excitation wavelength [11–13].

In this study, we will investigate the plasma electron density dependency on the excitation wavelength within the Near-Infrared (NIR) range in liquid water based on the general Keldysh theory [14–16], which has revealed unexpected behavior of plasma electron density increasing for specific wavelength ranges when taking into account the Above-Threshold Ionization (ATI), differing from the overall continuously decreasing plasma electron density trend occurs with increasing excitation wavelength [11–13]. We will provide a comprehensive explanation of the obtained results and confirm them based on existing works [11, 17].

Theoretical Background

Keldysh theory predicts rates of multiphoton and tunneling ionization under strong laser fields enabling the calculation of plasma electron density. The crucial Keldysh parameter γ defining the ionization process as tunneling or multiphoton depends on the ratio between the ionization energy of the medium ion Δ , and the ponderomotive energy of the laser field U_P [16, 18].

$$\gamma = \sqrt{\frac{\Delta}{2U_P}} = \frac{\omega \sqrt{m_e \Delta}}{e F}, \quad (1)$$

$$U_P = \frac{e^2 F^2}{4m_e \omega^2}. \quad (2)$$

Where ω is the angular frequency of the laser field, F is the laser electric field amplitude, m_e is the electron mass, and e is the electron charge. If the ponderomotive energy which is the average kinetic energy of a free electron under the influence of the laser field surpasses the ionization energy $\gamma \ll 1$, electron liberation from the parent ion can

occur without reliance on resonant processes, such as multiphoton absorption, in this case tunneling and over-the-barrier ionization occurs.

Otherwise, if $\Delta \gg U_p$, then $\gamma \gg 1$, the laser field may lack sufficient strength to expel electrons from their ions allowing multiphoton processes to potentially play the dominate role. In this context, there is a case wherein absorbing multiple photons surpasses the ionization potential by more than one photon to access the ionization continuum. This phenomenon is known as ATI which extends beyond multi-photon ionization [18]. It occurs when the ionization energy surpasses both the ponderomotive energy and photon energy $\Delta > U_p > \hbar\omega$, where \hbar is reduced Planck's constant. While the Keldysh parameter aids in identifying the dominant process as multiphoton ionization when $\gamma \gg 1$ or tunneling ionization when $\gamma \ll 1$, it may not always distinguish between the two regimes, especially when γ is close to 1 where both multiphoton and tunneling ionization can occur concurrently resulting in a blend of both effects [19].

At high power intensities, liquids exhibit quasi-metallic transient optical properties and are treated within the framework of a non-parabolic band model. In this case, the widely recognized full Keldysh ionization rate W_{NP} for non-parabolic band model that accounts for both the tunneling and the multiphoton ionization is applied [14, Eq. (37)]:

$$W_{NP} = \frac{4\omega}{9\pi} \left(\frac{m_e \omega}{\gamma_1 \hbar} \right)^{3/2} Q(\gamma, x) \times \exp \left(-\pi \langle x+1 \rangle \frac{K(\gamma_1) - E(\gamma_1)}{E(\gamma_2)} \right), \quad (3)$$

guided by the respective γ values obtained.

In Eq. (3), $\gamma_1 = \gamma/\sqrt{1+\gamma^2}$ and $\gamma_2 = \gamma_1/\gamma$, ω is the angular frequency of the laser field, K and E are the complete elliptic integrals functions of the first and second kind respectively. $Q(\gamma, x)$ is a function pertaining to the structure of the spectrum which is associated with the discreteness of the absorbed photon count given by the formula [14, 15]:

$$Q(\gamma, x) = \sqrt{\frac{\pi}{2K(\gamma_2)}} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\exp \left(-\pi n \frac{K(\gamma_1) - E(\gamma_1)}{E(\gamma_2)} \right) \times \Phi \left(\sqrt{\frac{\pi^2 (\langle x+1 \rangle - x + n)}{2K(\gamma_2)E(\gamma_2)}} \right) \right].$$

Here n is the number of absorbed photons and Φ can be defined by $\Phi(z) = \int_0^z e^{y^2 - z^2} dy$, $x = \Delta^*/\hbar\omega$ where $\langle x+1 \rangle$ is the minimum number of photons needed to be absorbed by the ion to ionize, and Δ^* is the effective ionization potential given by $\Delta^* = 2\Delta E(\gamma_2)/\pi\gamma_1$ [15].

The primary parameters that pertain to the medium, namely the ionization energy (Δ) and refractive index (n_0) described by the effective ionization potential formula. For low pump frequencies and a strong laser field ($\gamma \ll 1$), the ionization probability described by Eq. (3) simplifies to the pure tunneling effect formula given in [14, Eq. (40)]:

$$W_{NP} = \frac{2\Delta}{9\pi^2 \hbar} \left(\frac{m_e \Delta}{\hbar} \right)^{3/2} \left(\frac{e\hbar F}{m_e^{1/2} \Delta^{3/2}} \right)^{5/2} \times \exp \left[\frac{-\pi}{2} \frac{m_e^{1/2} \Delta^{3/2}}{e\hbar F} \left(1 - \frac{1}{8} \frac{m_e \omega^2 \Delta}{e^2 F^2} \right) \right]. \quad (4)$$

On the other hand, in case of weak laser field ($\gamma \gg 1$), the ionization probability described by Eq. (3) simplifies to the pure multi-photon effect formula given in [14, Eq. (41)]:

$$W_{NP} = \frac{4\omega}{9\pi} \left(\frac{m_e \omega}{\hbar} \right)^{3/2} \Phi \left(\sqrt{2\langle \tilde{x}+1 \rangle - 2\tilde{x}} \right) \left(\frac{e^2 F^2}{16m_e \omega^2 \Delta} \right)^{\langle \tilde{x}+1 \rangle} \times \exp \left[2\langle \tilde{x}+1 \rangle \left(1 - \frac{e^2 F^2}{4m_e \omega^2 \Delta} \right) \right], \quad (5)$$

$\tilde{x} = \tilde{\Delta}/\hbar\omega$ where the ionization potential in this case takes the value $\tilde{\Delta} = \Delta + (e^2 F^2/4m_e \omega^2)$.

Eqs. (3)–(5) describe the average ionization probability over a time much larger than the period of the external field ($2\pi/\omega$). They represent the number of free electrons generated per unit volume per unit time. To calculate plasma electron density ρ_e , one should integrate Eqs. (3)–(5) the average ionization probability over the period during which the laser field interacts with the medium [20]. After calculating the plasma electron density ρ_e , the plasma electron frequency can be obtained by $\omega_p = \sqrt{\rho_e e^2/m_e \epsilon_0}$ [10, 21].

Results

In our simulation, the selection of the pump parameters is predicated upon their widespread utilization in numerous experimental investigations focusing on plasma-based THz generation in liquids. We are considering the ionization in a water liquid jet excited by a femtosecond laser with a pulse energy of 300 μ J, pulse duration of 150 fs, FWHM of 100 μ m, resulting in a peak power density of $I_{peak} = 2.54 \cdot 10^{13}$ W/cm².

Having the ionization potential of water in hand $\Delta = 11.67$ eV = $1.869 \cdot 10^{-18}$ J, then, in the wavelength ranging from 0.8 μ m to 2.2 μ m, Keldysh parameter γ took the values presented Fig. 1, *a* according to Eqs. (1), (2).

Analysis of the provided data in Fig. 1, *b*, *c* suggests that the condition for ATI is satisfied since the ionization energy of liquid water $1.87 \cdot 10^{-18}$ J exceeds both the ponderomotive energy and photon energy values, whereas the ponderomotive energy is higher than the photon energy values in the studied wavelength range, as shown in Fig. 1, *b*, *c*, where ($\Delta > U_p > \hbar\omega$). In this case, one should conduct the simulation using Eq. (3). Fig. 2, *a* represents the plasma electron density calculated based on Eq. (3) as a function of the excitation wavelength accompanied by a miniature representation of the logarithmic scale in the upper right corner to better illustrate the decrease in values.

In Fig. 2, the plasma electron density initially registers $9.58 \cdot 10^{19}$ cm⁻³ at a wavelength of 0.8 μ m, subsequently peaking at 0.83 μ m for the minimum value of $\langle x+1 \rangle = 8$, and it reaches $2.56 \cdot 10^{12}$ cm⁻³ at a wavelength of 2 μ m.

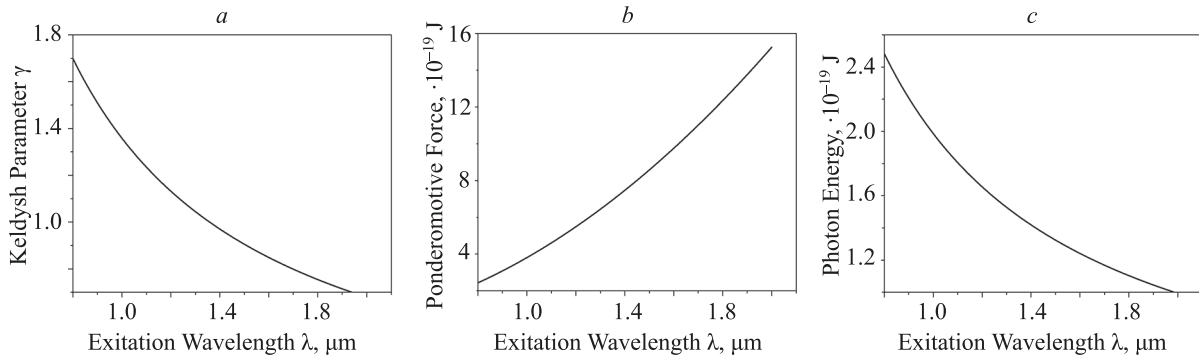


Fig. 1. Keldysh parameter γ (a), the ponderomotive energy of the laser field U_p (b), and Photon energy $\hbar\omega$ as functions of excitation wavelength (c)

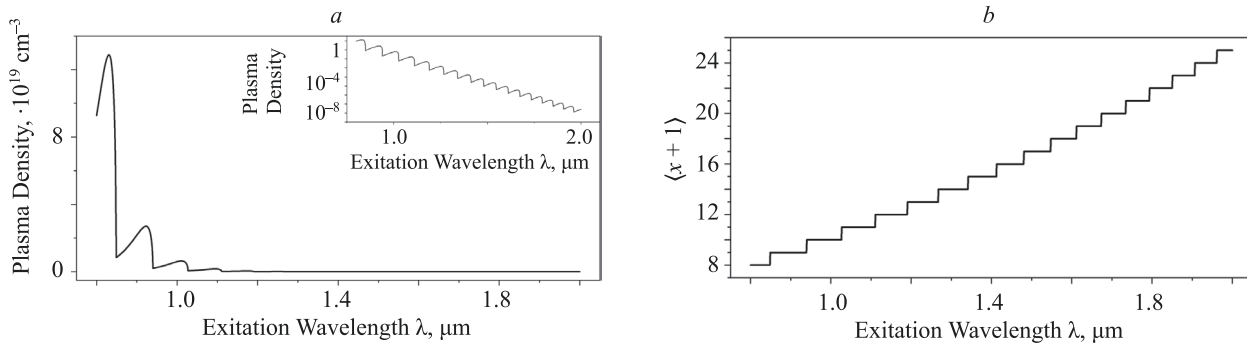


Fig. 2. Plasma electron density ρ_e as function to the excitation wavelength with a miniature representation of the logarithmic scale in the upper right corner (a). The dependency of $\langle x + 1 \rangle$, the minimum number of photons needed to ionize the ion, on the excitation wavelength (b)

We observe an initial trend: for each $\langle x + 1 \rangle$ considered independently, the plasma frequency increased with the excitation wavelength until reaching saturation. However, a counteracting effect occurred as the wavelength increased. Simultaneously, the minimum number of photons $\langle x + 1 \rangle$ also increased leading to an overall decrease in the plasma electron density. In essence, as evident in the representation of the logarithmic scale of Fig. 2, a, the plasma electron density tends to decrease with an increase in excitation wavelength. This gradual decreasing trend can be elucidated by the relationship between excitation wavelength and photon energy. Increasing the excitation wavelength leads to a decrease in pump photon energy. Consequently, when photon energy is weaker, a greater number of photons is required to ionize an ion, as shown by the increasing value of $\langle x + 1 \rangle$. However, the increase in $\langle x + 1 \rangle$ implies that greater number for pump photons is needed to ionize one ion, ultimately leading to a reduced number of ionized ions within the medium. This decrease in ionization consequently lowers the free electron density as the excitation wavelength increases [20, 21]. Besides, the plasma defocusing behavior observed in [11] for longer wavelengths, along with the effect of pump light diffraction when using higher wavelengths, also contribute to this phenomenon.

On the other hand, the increase in the plasma electron density corresponding to each $\langle x + 1 \rangle$ appears analogous to the peaks observed in ATI [18, 22], wherein electron kinetic energies manifest a distinct peak at the minimum photon energy required for ionization. Generally, as the wavelength

of the laser pump increases, the ponderomotive force of the laser field U_p enhances while the photon energy decreases. Consequently, as the wavelength increases, the disparity between U_p and photon energy widens.

For the lowest value of $\langle x + 1 \rangle$, this disparity is initially small. In this scenario, U_p contributes to the resonant progression of ATI, this imparts higher kinetic energies to ions, extending ionization and augmenting free electron density. However, as the disparity between the ponderomotive force U_p and photon energy increases, the U_p becomes much higher and then, its role transitions into a predominant pushing effect, resulting in tunneling ionization as can be seen in Fig. 2, a, the peaks start to become less pronounced after 1.2 μm for higher $\langle x + 1 \rangle$ values where the influence of ATI diminishes. Notably, multiphoton ionization does not impact our scenario since the ponderomotive force U_p , consistently surpasses the photon energy within the studied wavelength range.

The enhancement in plasma electron density could significantly enhance the efficiency of THz generation, since in [13], it was found that the relationship between the power of THz generation and the wavelength of the excitation is determined by two main factors, primarily the plasma electron density and the energy of electron oscillation, which increases in proportion to λ^2 .

Fig. 3 displays the calculated plasma electron density values derived from Eq. (4) under the assumption of complete ionization via tunneling effect accompanied by a miniature representation of the logarithmic scale in the upper right corner to better illustrate the decrease in values.

It is evident that the plasma electron density exhibits a continuous decrease consistent with findings from previous studies [11–13]. The values obtained in Fig. 3 using Eq. (4) surpass those acquired through Eq. (3), since the current pump parameters inadequately achieve tunneling ionization required for Eq. (4). However, we opted to utilize Eq. (4) to demonstrate the overarching trend of decreasing plasma electron density under the influence of tunneling ionization.

Overall, the analysis of the presented pump parameters using the Keldysh model reveals an intriguing phenomenon that has not been observed in other works: in the context of ATI, the plasma electron density for specific wavelength ranges increases with the excitation wavelength. These ranges are delineated by the minimum number of absorbed photons required for ionization of the ion $(x + 1)$. This contrasts with the typical trend observed in tunneling ionization where plasma electron density generally decreases. Consequently, when dealing with wavelengths in the NIR, it becomes essential to account for both tunneling and ATI processes.

To the best of our current knowledge, the phenomenon of increased plasma electron density for specific ranges of excitation wavelengths has not been discovered theoretically prior to this study. However, experimental results presented in [17] demonstrate this effect. In [17], spectra of noble gas atoms were analyzed under ATI in the Mid-Infrared wavelength range. Excitation wavelengths were varied at $\lambda = 0.8, 1.25, 1.5$, and $2 \mu\text{m}$. It was observed that the photoelectron count increased with longer excitation wavelengths. This observation supports the hypothesis that ATI plays a significant role in the observed increase in plasma electron density as excitation wavelength increases.

Furthermore, in [11], despite adjusting pump parameters for each excitation wavelength, resulting in decreasing pump intensity as wavelength increased within the range of 1.2 to $2.3 \mu\text{m}$, measured plasma electron density (Fig. 1, *a* in [11]) exhibited an increase in specific wavelength ranges: $(1.2\text{--}1.3 \mu\text{m})$, $(1.5\text{--}1.8 \mu\text{m})$, and $(2.1\text{--}2.2 \mu\text{m})$. This

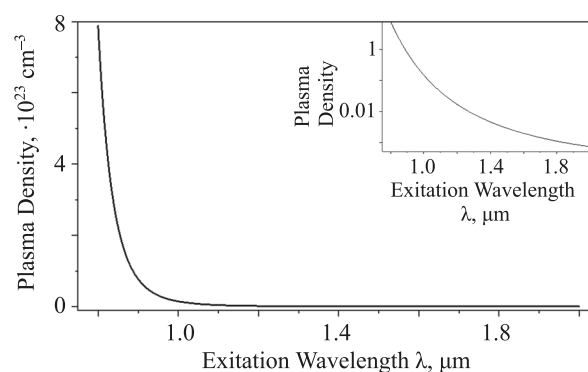


Fig. 3. Plasma electron density ρ_e calculated by integrating Eq. (4) over time as function of the excitation wavelength at a fixed pulse energy of $300 \mu\text{J}$, with a miniature representation of the logarithmic scale in the upper right corner

increase in plasma electron density would become more pronounced at fixed pump intensity. These experimental findings align with theoretical predictions derived from the Keldysh model utilized in this study.

Conclusion

In conclusion, a theoretical study has been conducted utilizing Keldysh theory to analyze the relationship between plasma electron density and the increasing excitation wavelength in dense media. Unlike the typical trends observed in tunneling ionization, the general formula of Keldysh model demonstrates that, under specific parameters, where γ is close to 1, both ATI and tunneling effects can influence the ionization process. We have explained the observed trend and inferred that theoretically, the plasma electron density can increase with wavelength increments within specific wavelength ranges. Moreover, the study offers insights into how to adjust plasma electron density for practical applications by selecting specific excitation wavelengths tailored to the desired plasma electron density.

References

1. Zhang Y., Li K., Zhao H. Intense terahertz radiation: generation and application. *Frontiers of Optoelectronics*, 2021, vol. 14, no. 1, pp. 4–36. <https://doi.org/10.1007/s12200-020-1052-9>
2. Leibov L., Ismagilov A., Zalipaev V., Nasedkin B., Grachev Y., Petrov N., Tsyppkin A. Speckle patterns formed by broadband terahertz radiation and their applications for ghost imaging. *Scientific Reports*, 2021, vol. 11, no. 1, pp. 20071. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-99508-1>
3. Ponomareva E.A., Ismagilov A.O., Putilin S.E., Tsyppkin A.N., Kozlov S.A., Zhang X. Varying pre-plasma properties to boost terahertz wave generation in liquids. *Communications Physics*, 2021, vol. 4, no. 1, pp. 4. <https://doi.org/10.1038/s42005-020-00511-1>
4. Vanraes P., Bogaerts A. Plasma physics of liquids — A focused review. *Applied Physics Reviews*, 2018, vol. 5, no. 3, pp. 031103. <https://doi.org/10.1063/1.5020511>
5. Ponomareva E., Ismagilov A., Putilin S., Tsyppkin A.N. Plasma reflectivity behavior under strong subpicosecond excitation of liquids. *APL Photonics*, 2021, vol. 6, no. 12, pp. 126101. <https://doi.org/10.1063/5.0070963>
6. Yiwen E., Zhang X.-C. Terahertz generation from water under long wavelength excitation. *Proc. of the 2023 48th International*

Литература

1. Zhang Y., Li K., Zhao H. Intense terahertz radiation: generation and application // *Frontiers of Optoelectronics*. 2021. V. 14. N 1. P. 4–36. <https://doi.org/10.1007/s12200-020-1052-9>
2. Leibov L., Ismagilov A., Zalipaev V., Nasedkin B., Grachev Y., Petrov N., Tsyppkin A. Speckle patterns formed by broadband terahertz radiation and their applications for ghost imaging // *Scientific Reports*. 2021. V. 11. N 1. P. 20071. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-99508-1>
3. Ponomareva E.A., Ismagilov A.O., Putilin S.E., Tsyppkin A.N., Kozlov S.A., Zhang X. Varying pre-plasma properties to boost terahertz wave generation in liquids // *Communications Physics*. 2021. V. 4. N 1. P. 4. <https://doi.org/10.1038/s42005-020-00511-1>
4. Vanraes P., Bogaerts A. Plasma physics of liquids — A focused review // *Applied Physics Reviews*. 2018. V. 5. N 3. P. 031103. <https://doi.org/10.1063/1.5020511>
5. Ponomareva E., Ismagilov A., Putilin S., Tsyppkin A.N. Plasma reflectivity behavior under strong subpicosecond excitation of liquids // *APL Photonics*. 2021. V. 6. N 12. P. 126101. <https://doi.org/10.1063/5.0070963>
6. Yiwen E., Zhang X.-C. Terahertz generation from water under long wavelength excitation // *Proc. of the 2023 48th International*

- Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz)*, 2023, pp. 1–1. <https://doi.org/10.1109/IRMMW-THz57677.2023.10298975>
7. Ponomareva E.A. Wavelength dependence of plasma-based THz generation in liquids. *Proc. of the 2022 47th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz)*, 2022, pp. 1–2. <https://doi.org/10.1109/IRMMW-THz50927.2022.9896033>
 8. Clerici M., Peccianti M., Schmidt B.E., Caspani L., Shalaby M., Giguère M., Lotti A., Couairon A., Légaré F., Ozaki T., Faccio D., Morandotti R. Wavelength scaling of terahertz generation by gas ionization. *Physical Review Letters*, 2013, vol. 110, no. 25, pp. 253901. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.253901>
 9. Wang T.J., Ju J., Liu Y., Li R., Xu Z., Chin S.L. Waveform control of enhanced THz radiation from femtosecond laser filament in air. *Applied Physics Letters*, 2017, vol. 110, no. 22, pp. 221102. <https://doi.org/10.1063/1.4984599>
 10. Wang T.J., Ju J., Wei Y., Li R., Xu Z., Chin S.L. Longitudinally resolved measurement of plasma density along femtosecond laser filament via terahertz spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 2014, vol. 105, no. 5, pp. 051101. <https://doi.org/10.1063/1.4892424>
 11. Nagar G.C., Dempsey D., Shim B. Wavelength scaling of electron collision time in plasma for strong field laser-matter interactions in solids. *Communications Physics*, 2021, vol. 4, no. 1, pp. 96. <https://doi.org/10.1038/s42005-021-00600-9>
 12. Petrović V.M., Delibašić H.S., Petrović I.D. Strong-field tunneling ionization rate based on landau-dykhne transition theory. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2021, vol. 133, no. 1, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1134/S1063776121060078>
 13. Nikolaeva I.A., Shipilo D.E., Panov N.A., Liu W., Savel'ev A.B., Kosareva O.G. Scaling law of THz yield from two-color femtosecond filament for fixed pump power. *Photonics*, 2022, vol. 9, no. 12, pp. 974. <https://doi.org/10.3390/photonics9120974>
 14. Keldysh L. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. *Soviet Physics – JETP*, 1965, vol. 20, no. 5, pp. 1307–1314.
 15. Gruzdev V.E. Laser-induced ionization of solids: back to Keldysh. *Proceedings of SPIE*, 2005, vol. 5647. <https://doi.org/10.1117/12.578469>
 16. Bauer J.H. Keldysh theory re-examined. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 2016, vol. 49, no. 14, pp. 145601. <https://doi.org/10.1088/0953-4075/49/14/145601>
 17. Quan W., Lin Z., Wu M., Kang H., Liu H., Liu X., Chen J., Liu J., He X.T., Chen S.G., Xiong H., Guo L., Xu H., Fu Y., Cheng Y., Xu Z.Z. Classical aspects in above-threshold ionization with a midinfrared strong laser field. *Physical Review Letters*, 2009, vol. 103, no. 9, pp. 093001. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.103.093001>
 18. Amini K., Biegert J., Calegari F., Chacón A., Ciappina M.F., Dauphin A., Efimov D.K., de Morisson Faria C.F., Giergiel K., Gniewek P., Landsman A.S., Lesiuk M., Mandrysz M., Maxwell A.S., Moszyński R., Ortmann L., Pérez-Hernández J.A., Picón A., Pisanty E., Prauzner-Bechcicki J., Sacha K., Suárez N., Zaïr A., Zakrzewski J., Lewenstein M. Symphony on strong field approximation. *Reports on Progress in Physics*, 2019, vol. 82, no. 11, pp. 116001. <https://doi.org/10.1088/1361-6633/ab2bb1>
 19. Wang R., Zhang Q., Li D., Xu S., Cao P., Zhou Y., Cao W., Lu P. Identification of tunneling and multiphoton ionization in intermediate Keldysh parameter regime. *Optics Express*, 2019, vol. 27, no. 5, pp. 6471–6482. <https://doi.org/10.1364/OE.27.006471>
 20. Kennedy P.K. A first-order model for computation of laser-induced breakdown thresholds in ocular and aqueous media. I. Theory. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1995, vol. 31, no. 12, pp. 2241–2249. <https://doi.org/10.1109/3.477753>
 21. Noack J., Vogel A. Laser-induced plasma formation in water at nanosecond to femtosecond time scales: calculation of thresholds, absorption coefficients, and energy density. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1999, vol. 35, no. 8, pp. 1156–1167. <https://doi.org/10.1109/3.777215>
 22. Parker J., Clark Ch.W. Study of a plane-wave final-state theory of above-threshold ionization and harmonic generation. *Journal of the Optical Society of America B*, 1996, vol. 13, no. 2, pp. 371–379. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.13.000371>
 - Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz). 2023. P. 1–1. <https://doi.org/10.1109/IRMMW-THz57677.2023.10298975>
 7. Ponomareva E.A. Wavelength dependence of plasma-based THz generation in liquids // *Proc. of the 2022 47th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz)*. 2022. P. 1–2. <https://doi.org/10.1109/IRMMW-THz50927.2022.9896033>
 8. Clerici M., Peccianti M., Schmidt B.E., Caspani L., Shalaby M., Giguère M., Lotti A., Couairon A., Légaré F., Ozaki T., Faccio D., Morandotti R. Wavelength scaling of terahertz generation by gas ionization // *Physical Review Letters*. 2013. V. 110. N 25. P. 253901. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.253901>
 9. Wang T.J., Ju J., Liu Y., Li R., Xu Z., Chin S.L. Waveform control of enhanced THz radiation from femtosecond laser filament in air // *Applied Physics Letters*. 2017. V. 110. N 22. P. 221102. <https://doi.org/10.1063/1.4984599>
 10. Wang T.J., Ju J., Wei Y., Li R., Xu Z., Chin S.L. Longitudinally resolved measurement of plasma density along femtosecond laser filament via terahertz spectroscopy // *Applied Physics Letters*. 2014. V. 105. N 5. P. 051101. <https://doi.org/10.1063/1.4892424>
 11. Nagar G.C., Dempsey D., Shim B. Wavelength scaling of electron collision time in plasma for strong field laser-matter interactions in solids // *Communications Physics*. 2021. V. 4. N 1. P. 96. <https://doi.org/10.1038/s42005-021-00600-9>
 12. Petrović V.M., Delibašić H.S., Petrović I.D. Strong-field tunneling ionization rate based on landau-dykhne transition theory // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2021. V. 133. N 1. P. 1–6. <https://doi.org/10.1134/S1063776121060078>
 13. Nikolaeva I.A., Shipilo D.E., Panov N.A., Liu W., Savel'ev A.B., Kosareva O.G. Scaling law of THz yield from two-color femtosecond filament for fixed pump power // *Photonics*. 2022. V. 9. N 12. P. 974. <https://doi.org/10.3390/photonics9120974>
 14. Keldysh L. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave // *Soviet Physics - JETP*. 1965. V. 20. N 5. P. 1307–1314.
 15. Gruzdev V.E. Laser-induced ionization of solids: back to Keldysh // *Proceedings of SPIE*. 2005. V. 5647. <https://doi.org/10.1117/12.578469>
 16. Bauer J.H. Keldysh theory re-examined // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. 2016. V. 49. N 14. P. 145601. <https://doi.org/10.1088/0953-4075/49/14/145601>
 17. Quan W., Lin Z., Wu M., Kang H., Liu H., Liu X., Chen J., Liu J., He X.T., Chen S.G., Xiong H., Guo L., Xu H., Fu Y., Cheng Y., Xu Z.Z. Classical aspects in above-threshold ionization with a midinfrared strong laser field // *Physical Review Letters*. 2009. V. 103. N 9. P. 093001. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.103.093001>
 18. Amini K., Biegert J., Calegari F., Chacón A., Ciappina M.F., Dauphin A., Efimov D.K., de Morisson Faria C.F., Giergiel K., Gniewek P., Landsman A.S., Lesiuk M., Mandrysz M., Maxwell A.S., Moszyński R., Ortmann L., Pérez-Hernández J.A., Picón A., Pisanty E., Prauzner-Bechcicki J., Sacha K., Suárez N., Zaïr A., Zakrzewski J., Lewenstein M. Symphony on strong field approximation // *Reports on Progress in Physics*. 2019. V. 82. N 11. P. 116001. <https://doi.org/10.1088/1361-6633/ab2bb1>
 19. Wang R., Zhang Q., Li D., Xu S., Cao P., Zhou Y., Cao W., Lu P. Identification of tunneling and multiphoton ionization in intermediate Keldysh parameter regime // *Optics Express*. 2019. V. 27. N 5. P. 6471–6482. <https://doi.org/10.1364/OE.27.006471>
 20. Kennedy P.K. A first-order model for computation of laser-induced breakdown thresholds in ocular and aqueous media. I. Theory // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1995. V. 31. N 12. P. 2241–2249. <https://doi.org/10.1109/3.477753>
 21. Noack J., Vogel A. Laser-induced plasma formation in water at nanosecond to femtosecond time scales: calculation of thresholds, absorption coefficients, and energy density // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1999. V. 35, no. 8. P. 1156–1167. <https://doi.org/10.1109/3.777215>
 22. Parker J., Clark Ch.W. Study of a plane-wave final-state theory of above-threshold ionization and harmonic generation // *Journal of the Optical Society of America B*. 1996. V. 13. N 2. P. 371–379. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.13.000371>

Authors

Shireen Hilal — PhD Student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, <https://orcid.org/0009-0005-2820-5379>, shirenhilal@itmo.ru

Azat O. Ismagilov — PhD (Physics & Mathematics), Scientific Researcher, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 57195673891](https://orcid.org/0000-0002-5844-2966), <https://orcid.org/0000-0002-5844-2966>, ismagilov.azat@itmo.ru

Anton N. Tsyarkin — D.Sc (Physics & Mathematics), Associate Professor, Senior Researcher, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 56366230300](https://orcid.org/0000-0002-9254-1116), <https://orcid.org/0000-0002-9254-1116>, tsyarkin@itmo.ru

Maksim V. Melnik — PhD (Physics & Mathematics), Associate Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 57191410349](https://orcid.org/0000-0002-0796-0659), <https://orcid.org/0000-0002-0796-0659>, mmelnik@itmo.ru

Авторы

Хилал Ширин — аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, <https://orcid.org/0009-0005-2820-5379>, shirenhilal@itmo.ru

Исмагилов Азат Олфатович — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 57195673891](https://orcid.org/0000-0002-5844-2966), <https://orcid.org/0000-0002-5844-2966>, ismagilov.azat@itmo.ru

Цыпкин Антон Николаевич — доктор физико-математических наук, доцент, старший научный руководитель, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 56366230300](https://orcid.org/0000-0002-9254-1116), <https://orcid.org/0000-0002-9254-1116>, tsyarkin@itmo.ru

Мельник Максим Владимирович — кандидат физико-математических наук, доцент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 57191410349](https://orcid.org/0000-0002-0796-0659), <https://orcid.org/0000-0002-0796-0659>, mmelnik@itmo.ru

Received 27.02.2024

Approved after reviewing 26.03.2024

Accepted 16.05.2024

Статья поступила в редакцию 27.02.2024

Одобрена после рецензирования 26.03.2024

Принята к печати 16.05.2024



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-406-414

УДК 538.977

Люминесцентные и колориметрические свойства покрытых оболочкой диоксида кремния сферических нанокристаллов теллурида кадмия во внешнем электрическом поле

Даниил Саюзович Дайбаге^{1✉}, Сергей Александрович Амброзевич²,
Иван Александрович Захарчук³, Анна Владимировна Осадченко⁴,
Александр Сергеевич Селюков⁵

^{1,2,3,4,5} Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Российская Федерация

^{1,2,3,4} Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Российская Федерация

¹ daibagya@mail.ru ✉, <https://orcid.org/0000-0003-1944-1546>

² s.ambrozevich@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3906-0735>

³ zakharchukia@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1502-6460>

⁴ osadchenkoav@student.bmstu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9556-4885>

⁵ selyukov@lebedev.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4007-6291>

Аннотация

Введение. Исследовано поведение оптических и колориметрических свойств покрытых оболочкой диоксида кремния полупроводниковых коллоидных квантовых точек теллурида кадмия (CdTe/SiO₂, ядро/оболочка) во внешнем постоянном электрическом поле. Известно, что внешнее электрическое поле приводит в основном к тушению люминесценции квантовых точек и красному смещению спектров люминесценции. Однако в большинстве исследований рассматривается только люминесценция, обусловленная межзонными переходами. В отличие от известных работ в данном исследовании дополнительно рассмотрена люминесценция с участием ловушек в квантовых точках, покрытых оболочкой, и показано влияние на нее внешнего электрического поля. **Метод.** Полупроводниковые нанокристаллы CdTe/SiO₂ синтезированы методами коллоидной химии. Готовая смесь представляла собой раствор квантовых точек в водной среде. Для исследования оптических свойств наночастиц CdTe/SiO₂ во внешнем постоянном электрическом поле изготовлена серия образцов на основе оптически пассивной целлюлозной пленки, в поры которой были внедрены квантовые точки. Готовый образец представлял собой помещенную между двумя стеклами с прозрачными электродами на основе оксида индия-олова целлюлозную пленку с квантовыми точками. Напряженность постоянного электрического поля, прикладываемого к таким структурам, составила 140 кВ/см. Спектры фотолюминесценции исследуемых наноструктур регистрировались с помощью волоконного ПЗС-спектрометра. **Основные результаты.** Обнаружено, что увеличение внешнего электрического поля приводит к тушению интенсивности люминесценции, обусловленной как межзонными переходами, так и переходами с участием ловушек. Показано, что при значении напряженности поля 60 кВ/см происходит небольшое увеличение интегральной интенсивности фотолюминесценции. Установлена стабильность колориметрических характеристик сферических наночастиц во внешнем электрическом поле. **Обсуждение.** Снижение интенсивности свечения квантовых точек во всем спектре объясняется уменьшением интеграла перекрытия между волновыми функциями электрона и дырки под действием электрического поля. В свою очередь, наличие в зависимости интегральной интенсивности люминесценции от величины внешнего электрического поля локального максимума может быть связано с блокировкой процессов захвата ловушками носителей заряда. Продemonстрированное тушение интенсивности люминесценции также согласуется с результатами подобных работ, показавших снижение поглощения квантовых точек во внешних электрических полях. Результаты работы могут быть использованы при создании оптоэлектронных устройств на основе наночастиц CdTe/SiO₂.

Ключевые слова

фотолюминесценция, теллурид кадмия, диоксид кремния, квантовые точки, электрическое поле, колориметрия

© Дайбаге Д.С., Амброзевич С.А., Захарчук И.А., Осадченко А.В., Селюков А.С., 2024

Благодарности

Авторы выражают благодарность декану Физического факультета Воронежского государственного университета О.В. Овчинникову, а также профессору кафедры Оптики и спектроскопии Воронежского государственного университета М.С. Смирнову за предоставленные коллоидные наночастицы.

Ссылка для цитирования: Дайбаге Д.С., Амброзевич С.А., Захарчук И.А., Осадченко А.В., Селюков А.С. Люминесцентные и колориметрические свойства покрытых оболочкой диоксида кремния сферических нанокристаллов теллурида кадмия во внешнем электрическом поле // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 3. С. 406–414. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-406-414

Luminescent and colorimetric properties of silica-coated spherical cadmium telluride nanocrystals in an external electric field

Daniil S. Daibagya¹✉, Sergey A. Ambrozevich², Ivan A. Zakharchuk³,
Anna V. Osadchenko⁴, Alexandr S. Selyukov⁵

^{1,2,3,4,5} Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation

^{1,2,3,4} Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russian Federation

¹ daibagya@mail.ru✉, <https://orcid.org/0000-0003-1944-1546>

² s.ambrozevich@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3906-0735>

³ zakharchukia@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1502-6460>

⁴ osadchenkoav@student.bmstu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9556-4885>

⁵ selyukov@lebedev.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4007-6291>

Abstract

The study concerns the behavior of optical and colorimetric properties of cadmium telluride semiconductor colloidal quantum dots covered with silica shell (CdTe/SiO₂, core/shell) in an external constant electric field has been studied. To date, the electric field is known to lead mainly to quenching and red shift of the luminescence spectra of quantum dots; however, in most of the corresponding studies only the behavior of band-edge luminescence is considered. In this work, in addition to the luminescence due to interband transitions, the effect of the electric field on the trap-related luminescences of core/shell quantum dots is studied. Semiconductor nanocrystals were synthesized by colloidal chemistry methods. The product mixture was a solution of quantum dots in an aqueous medium. To investigate the optical properties of CdTe/SiO₂ nanoparticles in an external electric field, a series of samples was fabricated on the basis of an optically passive cellulose film, in the pores of which quantum dots were embedded. The final sample was a cellulose film with quantum dots sandwiched between two glasses with transparent indium tin oxide electrodes. The strength of the constant electric field applied to such structures reached 140 kV/cm. Photoluminescence spectra of the investigated nanostructures were recorded using a CCD spectrometer. As a result of the experiments it was found that the presence and subsequent increase of the external electric field leads to quenching of the intensity of both band-edge and trap-related photoluminescence of quantum dots. This fact is associated with a decrease in the overlap between electron and hole wave functions under the action of the electric field. It is also shown that at moderate field strength there is a slight increase in the total photoluminescence intensity. This observation can be related to impeded charge carrier trapping. The demonstrated quenching of luminescence intensity is also consistent with the results of other authors who have shown a decrease in the absorption of quantum dots in external electric fields. The stability of colorimetric characteristics of the spherical nanoparticles in an external electric field has been demonstrated. The results of the study can be used for development of optoelectronic devices based on CdTe/SiO₂ nanoparticles.

Keywords

photoluminescence, cadmium telluride, silicon dioxide, quantum dots, electric field, colorimetry

Acknowledgements

Authors are grateful to the Dean of the Faculty of Physics of Voronezh State University O.V. Ovchinnikov as well as to Associate Professor of the Department of Optics and Spectroscopy of Voronezh State University M.S. Smirnov for providing the nanostructures.

For citation: Daibagya D.S., Ambrozevich S.A., Zakharchuk I.A., Osadchenko A.V., Selyukov A.S. Luminescent and colorimetric properties of silica-coated spherical cadmium telluride nanocrystals in an external electric field. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 406–414 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-406-414

Введение

С момента своего первого успешного синтеза коллоидные нанокристаллы [1, 2] и, в частности, сферические наночастицы (или квантовые точки (КТ)) [3–8] вызывают постоянный интерес благодаря своим исключительным оптическим и нелинейным свойствам, а также химической стабильности [9–13]. Дальнейшие успехи в коллоидной химии привели к появлению частиц с различной морфологией: наностержни [14], на-

нопластины [15, 16], которые могут сворачиваться в наносвитки [17–20]. Наряду с органическими и металлоорганическими люминофорами [21–25], коллоидные нанокристаллы часто используются в светодиодах [26–28], лазерах [29, 30] и фотодетекторах [31]. Интерес к полупроводниковым коллоидным наночастицам также вызван возможностью управления их люминесцентными и, как следствие, колориметрическими свойствами с помощью варьирования среднего размера частиц во время синтеза [32], а также узкими линиями излучения

и высоким квантовым выходом их люминесценции. Квантовый выход коллоидных нанокристаллов, покрытых внешней оболочкой из полупроводникового материала, может достигать 85–95 % [33]. Покрытие оболочкой коллоидных наночастиц способствует увеличению фотостабильности и увеличению квантового выхода за счет эффективной локализации экситона на определенном расстоянии от поверхности нанокристалла [34, 35]. Однако оболочка не всегда позволяет полностью избавиться от различных негативных эффектов в нанокристаллах. Одним из таких эффектов может быть фотодegradация люминесценции коллоидных наночастиц [36]. Также существуют внешние факторы, которые могут влиять на фотолюминесценцию коллоидных нанокристаллов, такие как температура и электрическое поле. Уменьшение (повышение) температуры может привести к синему (красному) смещению спектров фотолюминесценции [37, 38], а внешнее электрическое поле — как к тушению [39, 40], так и к усилению [41, 42] интенсивности фотолюминесценции. Такое поведение фотолюминесценции может быть использовано в качестве инструмента для управления излучением и разработки новых функциональных устройств. Таким образом, исследование поведения люминесценции коллоидных нанокристаллов при внешних воздействиях является перспективным направлением, поскольку понимание физических процессов, протекающих в них, способствует повышению эффективности оптоэлектронных устройств на основе полупроводниковых наночастиц. Цель настоящей работы — исследовать оптические и колориметрические свойства КТ покрытых оболочкой диоксида кремния полупроводниковых коллоидных квантовых точек теллурида кадмия (CdTe/SiO_2 , ядро/оболочка) во внешнем электрическом поле и проанализировать его влияние на колориметрические характеристики КТ.

Техника эксперимента

Полупроводниковые КТ CdTe/SiO_2 были синтезированы методами коллоидной химии следующим образом. В качестве источника кадмия и органического лиганда выступали бромид кадмия (CdBr_2) и 3-меркаптопропионовая кислота (3-MPA). В 50 мл воды растворяли 1 ммоль CdBr_2 и 2,7 ммоль 3-MPA при постоянном перемешивании магнитной мешалкой с частотой 250 мин^{-1} в реакционной колбе при комнатной температуре. Водородный показатель доводился до $\text{pH} = 10$. В результате получался раствор прекурсора кадмия (Cd/3-MPA). Для получения раствора прекурсора теллура 0,25 ммоль порошка оксида теллура (TeO_3) насыпали в термостатируемую стеклянную колбу, в которой находилось 25 мл воды, и перемешивали с помощью магнитной мешалки. Затем в колбу с TeO_3 добавляли порошок борогидрида натрия (NaBH_4) в избытке до тех пор, пока цвет получившегося раствора не приобретал прозрачно-розовый оттенок. После этого раствор прекурсора теллура добавляли в раствор Cd/3-MPA . Полученные КТ осаждали ацетоном и центрифугировали для удаления растворимых продуктов реакции и не взаимодействовавших прекурсоров. Полученный

осадок повторно растворяли в воде. Очистку повторяли три раза. Формирование оболочки SiO_2 на интерфейсе КТ CdTe осуществляли в рамках водного синтеза. Процедура основана на внесении в коллоидный раствор КТ CdTe 1 ммоль 3-меркаптопропил-триметоксисилана, который заменял лиганд 3-MPA и позволял в дальнейшем увеличить толщину оболочки SiO_2 при внесении в коллоидный раствор порции 50 ммоль метасиликата натрия. Внедрение коллоидных КТ CdTe/SiO_2 в целлюлозную матрицу происходило путем выдерживания в течение двух дней в темном помещении раствора КТ в объеме 10 мл, в который помещали пористую мембрану, изготовленную из регенерированной целлюлозы с размером пор порядка 4 нм.

Распределение КТ по размерам определялось с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Использовался микроскоп JEOL JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Спектр пропускания водного раствора КТ CdTe/SiO_2 регистрировался с помощью спектрофотометра Specord M40 в диапазоне областей длин волн 200–900 нм. Для этого раствор нанокристаллов объемом 100 мкл в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 см разбавлялся 1600 мкл дистиллированной воды.

Образцы для исследования спектральных характеристик коллоидных сферических наночастиц CdTe/SiO_2 во внешнем электрическом поле изготовлены в соответствии с технологией, описанной в работе [43]. На первую стеклянную подложку с проводящими электродами из оксида индия и оксида олова методом центрифугирования наносилась диэлектрическая пленка из смеси клея В7000 с толуолом в соотношении 1:2. Вторая стеклянная подложка аналогичным образом покрывалась пленкой из смеси полистирола (0,09 г) и толуола (1000 мкл). Между двумя стеклами помещались КТ CdTe/SiO_2 в целлюлозной матрице. При этом электроды располагались внутри структуры. На электропроводящий клей приклеивались контакты в виде медных проволочек. Толщина активного слоя (пленка из клея– CdTe/SiO_2 –пленка из полистирола) составила 25 мкм.

Спектры фотолюминесценции регистрировались с помощью ПЗС-спектрометра Ocean Optics Maya 2000Pro при комнатной температуре. В качестве источника возбуждения использовался импульсный лазер PicoQuant LDH-C 400 (длина волны излучения 405 нм; частота повторения 40 МГц; длительность импульса 75 пс; средняя мощность излучения 5 мВт). Образец был подключен к источнику постоянного напряжения TESLA TV-2 с диапазоном рабочего напряжения 0–1500 В.

Результаты

В результате эксперимента выявлено, что в спектре пропускания коллоидных КТ CdTe/SiO_2 (рис. 1) присутствует слабовыраженный минимум (456 нм), который обусловлен электронными переходами между валентной зоной и зоной проводимости. С помощью зависимости, представленной в работе [44], рассчитан средний радиус исследуемых коллоидных нанокристаллов — 1,76 нм, что коррелирует с результатами анализа ПЭМ-

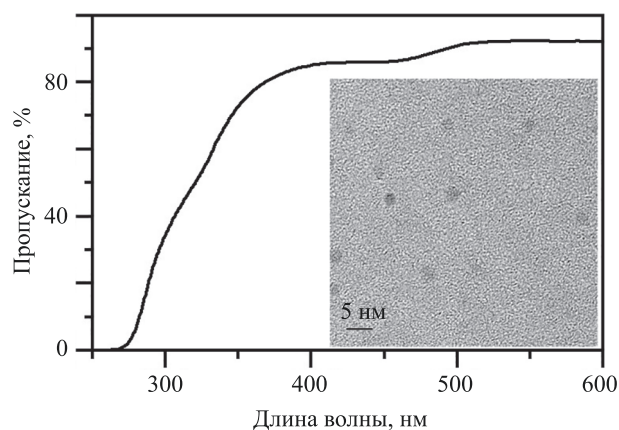


Рис. 1. Спектр пропускания и ПЭМ-изображение (вставка) квантовых точек CdTe/SiO₂

Fig. 1. Transmittance spectrum and TEM-image (inset) of CdTe/SiO₂ quantum dots

изображения (вставка на рис. 1). Край пропускания исследуемых КТ смещен в коротковолновую область спектра относительно края пропускания объемного CdTe, что обусловлено квантово-размерным эффектом [44].

В спектре фотолюминесценции КТ CdTe/SiO₂ (рис. 2) наблюдается полоса с максимумом на длине волны 520 нм и шириной на полувысоте 54 нм, обусловленная межзонными переходами из зоны проводимости в валентную зону. В длинноволновой области наблюдается небольшое уширение спектра фотолюминесценции КТ, которое обусловлено слабой люминесценцией дефектных состояний. Основная часть спектра фотолюминесценции находится в видимом диапазоне, что позволяет рассчитать колориметрические характеристики исследуемых КТ.

Наличие внешнего электрического поля привело к уменьшению интенсивности люминесценции (тушение фотолюминесценции). Дальнейшее увеличение напряженности электрического поля также способствует уменьшению интенсивности люминесценции, обусловленной как межзонными переходами, так и переходами с участием ловушек. Стоит также отметить, что вопреки ожидаемому красному смещению спектров фотолюминесценции из-за эффекта Штарка [40], никаких изменений, кроме тушения интенсивности фотолюминесценции под воздействием внешнего электрического поля, не обнаружено. Отсутствие красного смещения спектров фотолюминесценции исследуемых КТ CdTe/SiO₂ обусловлено тем, что положение пика фотолюминесценции, вызванное межзонными переходами, в рассматриваемом случае нечувствительно к электрическому полю. Это связано с тем, что для КТ малого радиуса изменение штарковского сдвига в зависимости от напряженности поля менее выражено, чем в КТ большего радиуса, из-за сильного пространственного ограничения носителей заряда [45]. Для количественной оценки наблюдаемого тушения интенсивности фотолюминесценции была рассчитана интегральная интенсивность спектра фотолюминесценции (рис. 2, вставка). При увеличении напряженности электрического поля от 0 до 140 кВ/см интенсивность

фотолюминесценции исследуемых КТ падает на 22 %. При значении напряженности внешнего электрического поля 60 кВ/см наблюдается небольшое увеличение интенсивности фотолюминесценции. Это может быть связано с блокировкой процессов захвата носителей заряда ловушками [46, 47]. Если сообщаемая захваченным ловушками носителям заряда электрическим полем энергия достаточно велика, то может произойти освобождение носителей заряда, у которых достаточно низкая энергия активации. Этот механизм может обеспечить наблюдаемое увеличение интегральной интенсивности. При значении напряженности внешнего электрического поля 150 кВ/см происходил электрических пробой образца.

На основе полученных спектров фотолюминесценции были определены колориметрические характеристики излучения КТ CdTe/SiO₂. Цветовые координаты, коррелированная цветовая температура (T_c), доминирующая длина волны и чистота цвета (CP) рассчитаны по методике, описанной в работах [48–50], с использованием источника белого света D65. Из рис. 3 видно, что при увеличении напряженности внешнего электрического поля цветовые координаты практически не изменяются и, как следствие, остаются постоянными доминирующая длина волны, CP и T_c (таблица). Значения колориметрических параметров, соответствующие промежуточным электрическим полям, находятся в диапазоне между значениями, которые соответствуют 0 и 140 кВ/см, и практически не отличаются между собой, поэтому на хроматической диаграмме они не представлены.

Постоянство колориметрических характеристик КТ CdTe/SiO₂ при наличии электрического поля, а также достаточно высокая чистота цвета фотолюминесценции свидетельствуют о потенциальной возможности

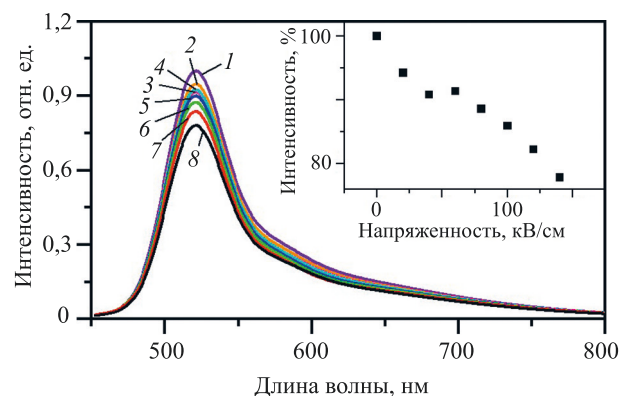


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции квантовых точек CdTe/SiO₂ при значениях напряженности внешнего электрического поля: 0 (кривая 1), 20 (кривая 2), 40 (кривая 3), 60 (кривая 4), 80 (кривая 5), 100 (кривая 6), 120 (кривая 7) и 140 кВ/см (кривая 8) и зависимость интегральной интенсивности фотолюминесценции нанокристаллов CdTe/SiO₂ от внешнего электрического поля (вставка)

Fig. 2. Photoluminescence spectra of CdTe/SiO₂ QDs in external electric field with amplitudes of 0 (curve 1), 20 (curve 2), 40 (curve 3), 60 (curve 4), 80 (curve 5), 100 (curve 6), 120 (curve 7) and 140 kV/cm (curve 8) and the electric field dependence of the total photoluminescence intensity of CdTe/SiO₂ nanocrystals (inset)

Таблица. Колориметрические характеристики фотолюминесценции квантовых точек CdTe/SiO₂ при различных значениях внешнего электрического поля

Table. Colorimetric characteristics of photoluminescence of CdTe/SiO₂ QDs at different values of the external electric field

Напряженность электрического поля, кВ/см	Цветовые координаты		Доминирующая длина волны λ^* , нм	Чистота света CP, %	Цветовая температура T_c , К
	x	y			
0	0,3094	0,5919	551	73,51	5912
140	0,3019	0,5917	549	71,60	6046

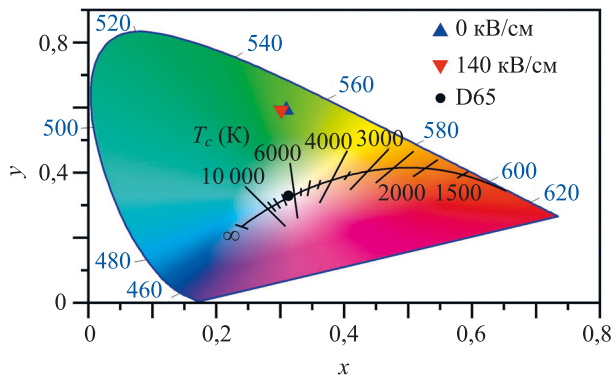


Рис. 3. Хроматическая диаграмма: сплошная линия — линия цветности абсолютно черного тела (кривая Планка); T_c , К — коррелированная цветовая температура; D65 — стандартное излучение

Fig. 3. Chromaticity diagram: solid line is chromaticity line of a black-body radiator (Planck curve); T_c , K is the correlated color temperature; D65 is the standard illuminant

использования данных нанокристаллов в светодиодах в качестве материала излучающего слоя.

Обсуждение

Обсудим механизм тушения интенсивности фотолюминесценции коллоидных полупроводниковых сферических нанокристаллов CdTe/SiO₂, внедренных в целлюлозную матрицу, под действием внешнего электрического поля. Рассмотрим сначала случай фотолюминесценции, обусловленной межзонными переходами. Электрон движется против направления поля, а дырка — по направлению поля. Следовательно, электрон локализуется около одной стенки КТ, а дырка возле другой (рис. 4). При этом стенки КТ препятствуют диссоциации экситона под действием электрического поля, так как носители заряда в электронно-дырочной паре все еще находятся на близком расстоянии, меньшем боровского радиуса. Локализация у противоположных стенок КТ электрона и дырки приводит к уменьшению интеграла перекрытия между волновыми функциями электрона Ψ_e и дырки Ψ_h , что, в свою очередь, уменьшает вероятность излучательной рекомбинации экситона [51, 52]. Аналогичным образом объясняется тушение интенсивности фотолюминесценции с участием ловушек. Во внешнем электрическом поле захваченные ловушками электроны Ψ_e не двигаются, а дырки Ψ_h перемещаются по направлению поля. Это аналогично приводит к уменьшению интеграла перекрытия между волновыми функциями электрона Ψ_e и дырки Ψ_h .

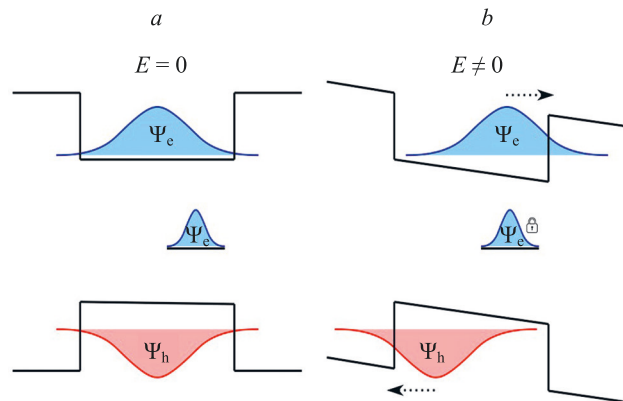


Рис. 4. Локализация носителей заряда в квантовой точке в отсутствии (a) и присутствии (b) внешнего электрического поля (E); Ψ_e — волновая функция электрона (синяя кривая); Ψ_h — волновая функция дырки (красная кривая). Между валентной зоной (снизу) и зоной проводимости (сверху) находится ловушка с захваченным электроном

Fig. 4. Localization of charge carriers in a quantum dot in the absence (a) and presence (b) of an external electric field (E); Ψ_e is the wave function of an electron (blue curve); Ψ_h is the wave function of a hole (red curve). Between the valence zone (bottom) and the conduction zone (top) is a trap with a trapped electron

Продemonстрированное тушение интенсивности люминесценции также согласуется и с результатами подобных исследований, показавших снижение поглощения КТ во внешних электрических полях [53].

Заключение

В работе показано, что на поведение фотолюминесценции, обусловленной межзонными переходами и переходами с участием ловушек, во внешнем электрическом поле оказывают влияние два фактора. Первый фактор — тушение интенсивности люминесценции квантовых точек (примерно на 22 %) за счет уменьшения интеграла перекрытия между волновыми функциями электрона и дырки под воздействием электрического поля. Второй фактор — блокировка процессов захвата ловушками носителей заряда, которая приводит к незначительному увеличению интегральной интенсивности фотолюминесценции, наблюдаемому при 60 кВ/см. Показано, что колориметрические характеристики квантовых точек практически не изменяются во внешнем электрическом поле, что может быть перспективно для создания излучающих устройств со стабильной цветопередачей на основе исследуемых структур.

Литература

1. Ващенко А.А., Витухновский А.Г., Лебедев В.С., Селюков А.С., Васильев Р.Б., Соколик М.С. Органический светоизлучающий диод на основе плоского слоя полупроводниковых нанопластинок CdSe в качестве эмиттера // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2014. Т. 100. № 2. С. 94–98. <https://doi.org/10.7868/S0370274X14140045>
2. Korolev N.V., Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Shatskikh T.S. Energy structure and absorption spectra of colloidal CdS nanocrystals in gelatin matrix // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2015. V. 68. P. 159–163. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2014.10.042>
3. Андрушкин В.В., Драгунова А.С., Комаров С.Д., Надточий А.М., Гладышев А.Г., Бабичев А.В., Уваров А.В., Новиков И.И., Колодезний Е.С., Карачинский Л.Я., Крыжановская Н.В., Неведомский В.Н., Егоров А.Ю., Бугров В.Е. Влияние низких температур и термического отжига на оптические свойства квантовых точек InGaPAs // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2022. Т. 22. № 5. С. 921–928. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2022-22-5-921-928>
4. Дайбаге Д.С., Амброзевич С.А., Перепелица А.С., Захарчук И.А., Осадченко А.В., Безверхняя Д.М., Авраменко А.И., Селюков А.С. Спектральные и кинетические свойства квантовых точек сульфида серебра во внешнем электрическом поле // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2022. Т. 22. № 6. С. 1098–1103. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2022-22-6-1098-1103>
5. Овчинников О.В., Смирнов М.С., Шапиро Б.И., Шатских Т.С., Латышев А.Н., Хай М.Ф.Т., Хохлов В.Ю. Спектральные проявления гибридной ассоциации коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 115. № 3. С. 389–397. <https://doi.org/10.7868/S0030403413090195>
6. Ahmad A.K., Mohammed A.H., Skaptsov A.A. Luminescence technique for studying the growth of AgInS₂ quantum dots // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2022. Т. 22. № 6. С. 1078–1084. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2022-22-6-1078-1084>
7. Ganeev R.A., Boltaev G.S., Kim V.V., Zhang K., Zvyagin A.I., Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Redkin P.V., Wöstmann M., Zacharias H., Guo C. Effective high-order harmonic generation from metal sulfide quantum dots // *Optics Express*. 2018. V. 26. N 26. P. 35013–35025. <https://doi.org/10.1364/OE.26.035013>
8. Derepko V.N., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Grevtseva I.G., Kondratenko T.S., Selyukov A.S., Turishchev S.Y. Plasmon-exciton nanostructures, based on CdS quantum dots with exciton and trap state luminescence // *Journal of Luminescence*. 2022. V. 248. P. 118874. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118874>
9. Кондратенко Т.С., Гревцева И.Г., Звягин А.И., Овчинников О.В., Смирнов М.С. Люминесцентные и нелинейно-оптические свойства гибридных ассоциатов квантовых точек Ag₂S с молекулами тиазиновых красителей // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 124. № 5. С. 640–647. <https://doi.org/10.21883/OS.2018.05.45945.310-17>
10. Norris D.J., Bawendi M.G. Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots // *Physical Review B*. 1996. V. 53. N 24. P. 16338–16346. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.16338>
11. Alivisatos A.P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots // *Science*. 1996. V. 271. N 5251. P. 933–937. <https://doi.org/10.1126/science.271.5251.933>
12. Burda C., Chen X., Narayanan R., El-Sayed M.A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes // *Chemical Reviews*. 2005. V. 105. N 4. P. 1025–1102. <https://doi.org/10.1021/cr030063a>
13. Ganeev R.A., Zvyagin A.I., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S. Peculiarities of the nonlinear optical absorption of Methylene blue and Thionine in different solvents // *Dyes and Pigments*. 2018. V. 149. P. 236–241. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.09.063>
14. Manna L., Scher E.C., Alivisatos A.P. Synthesis of soluble and processable rod-, arrow-, teardrop-, and tetrapod-shaped CdSe nanocrystals // *Journal of the American Chemical Society*. 2000. V. 122. N 51. P. 12700–12706. <https://doi.org/10.1021/ja003055>
15. Ithurria S., Dubertret B. Quasi 2D colloidal CdSe platelets with thicknesses controlled at the atomic level // *Journal of the American Chemical Society*. 2008. V. 130. N 49. P. 16504–16505. <https://doi.org/10.1021/ja807724e>

References

1. Vashchenko A.A., Vitukhnovskii A.G., Lebedev V.S., Selyukov A.S., Vasiliev R.B., Sokolikova M.S. Organic light-emitting diode with an emitter based on a planar layer of CdSe semiconductor nanoplatelets. *JETP Letters*, 2014, vol. 100, no. 2, pp. 86–90. <https://doi.org/10.1134/s0021364014140124>
2. Korolev N.V., Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Shatskikh T.S. Energy structure and absorption spectra of colloidal CdS nanocrystals in gelatin matrix. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2015, vol. 68, pp. 159–163. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2014.10.042>
3. Andryushkin V.V., Dragunova A.S., Komarov S.D., Nadtochiy A.M., Gladyshev A.G., Babichev A.V., Uvarov A.V., Novikov I.I., Kolodeznyi E.S., Karachinsky L.Ya., Kryzhanovskaya N.V., Nevedomskii V.N., Egorov A.Yu., Bougrov V.E. Influence of low temperatures and thermal annealing on the optical properties of InGaPAs quantum dots. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2022, vol. 22, no. 5, pp. 921–928. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2022-22-5-921-928>
4. Daibagya D.S., Ambrozevich S.A., Perepelitsa A.S., Zakharчук I.A., Osadchenko A.V., Bezverkhnyaya D.M., Avramenko A.I., Selyukov A.S. Spectral and kinetic properties of silver sulfide quantum dots in an external electric field. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2022, vol. 22, no. 6, pp. 1098–1103. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2022-22-6-1098-1103>
5. Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Shatskikh T.S., Latyshev A.N., Khokhlov V.Y., Shapiro B.I., Mien P.T.H. Spectral manifestations of hybrid association of cds colloidal quantum dots with methylene blue molecules. *Optics and Spectroscopy*, 2013, vol. 115, no. 3, pp. 340–348. <https://doi.org/10.1134/S0030400X1309018X>
6. Ahmad A.K., Mohammed A.H., Skaptsov A.A. Luminescence technique for studying the growth of AgInS₂ quantum dots. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2022, vol. 22, no. 6, pp. 1078–1084. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2022-22-6-1078-1084>
7. Ganeev R.A., Boltaev G.S., Kim V.V., Zhang K., Zvyagin A.I., Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Redkin P.V., Wöstmann M., Zacharias H., Guo C. Effective high-order harmonic generation from metal sulfide quantum dots. *Optics Express*, 2018, vol. 26, no. 26, pp. 35013–35025. <https://doi.org/10.1364/OE.26.035013>
8. Derepko V.N., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Grevtseva I.G., Kondratenko T.S., Selyukov A.S., Turishchev S.Y. Plasmon-exciton nanostructures, based on CdS quantum dots with exciton and trap state luminescence. *Journal of Luminescence*, 2022, vol. 248, pp. 118874. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118874>
9. Kondratenko T.S., Grevtseva I.G., Zvyagin A.I., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S. Luminescence and nonlinear optical properties of hybrid associates of Ag₂S quantum dots with molecules of thiazine dyes. *Optics and Spectroscopy*, 2018, vol. 124, no. 5, pp. 673–680. <https://doi.org/10.1134/S0030400X18050090>
10. Norris D.J., Bawendi M.G. Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots. *Physical Review B*, 1996, vol. 53, no. 24, pp. 16338–16346. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.16338>
11. Alivisatos A.P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*, 1996, vol. 271, no. 5251, pp. 933–937. <https://doi.org/10.1126/science.271.5251.933>
12. Burda C., Chen X., Narayanan R., El-Sayed M.A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical Reviews*, 2005, vol. 105, no. 4, pp. 1025–1102. <https://doi.org/10.1021/cr030063a>
13. Ganeev R.A., Zvyagin A.I., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S. Peculiarities of the nonlinear optical absorption of Methylene blue and Thionine in different solvents. *Dyes and Pigments*, 2018, vol. 149, pp. 236–241. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.09.063>
14. Manna L., Scher E.C., Alivisatos A.P. Synthesis of soluble and processable rod-, arrow-, teardrop-, and tetrapod-shaped CdSe nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, vol. 122, no. 51, pp. 12700–12706. <https://doi.org/10.1021/ja003055>
15. Ithurria S., Dubertret B. Quasi 2D colloidal CdSe platelets with thicknesses controlled at the atomic level. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, vol. 130, no. 49, pp. 16504–16505. <https://doi.org/10.1021/ja807724e>

16. Селюков А.С., Витухновский А.Г., Лебедев В.С., Ващенко А.А., Васильев Р.Б., Соколик М.С. Электролюминесценция коллоидных квазидвумерных полупроводниковых наноструктур CdSe в гибридном светоизлучающем диоде // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2015. Т. 147. № 4. С. 687–701. <https://doi.org/10.7868/S0044451015040035>
17. Bouet C., Mahler B., Nadal B., Abecassis B., Tessier M.D., Ithurria S., Xu X., Dubertret B. Two-dimensional growth of CdSe nanocrystals, from nanoplatelets to nanosheets // *Chemistry of Materials*. 2013. V. 25. N 4. P. 639–645. <https://doi.org/10.1021/cm304080q>
18. Hutter E.M., Bladt E., Goris B., Pietra F., Van Der Bok J.C., Boneschanscher M.P., de Mello Donegá C., Bals S., Vanmaekelbergh D. Conformal and atomic characterization of ultrathin CdSe platelets with a helical shape // *Nano Letters*. 2014. V. 14. N 11. P. 6257–6262. <https://doi.org/10.1021/nl5025744>
19. Daibagya D.S., Zakharchuk I.A., Osadchenko A.V., Selyukov A.S., Ambrozevich S.A., Skorikov M.L., Vasiliev R.B. Luminescence and colorimetric properties of ultrathin cadmium selenide nanoscrolls // *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*. 2023. V. 50. N 11. P. 510–514. <https://doi.org/10.3103/S1068335623110118>
20. Васильев Р.Б., Соколик М.С., Витухновский А.Г., Амброзевич С.А., Селюков А.С., Лебедев В.С. Оптика свёрнутых в виде свитков коллоидных квантоворазмерных наноструктур CdSe // Квантовая электроника. 2015. Т. 45. № 9. С. 853–857.
21. Corrêa Santos D., Vieira Marques M.F. Blue light polymeric emitters for the development of OLED devices // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2022. V. 33. N 16. P. 12529–12565. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08333-3>
22. Vashchenko A.A., Osadchenko A.V., Selyukov A.S., Ambrozevich S.A., Zakharchuk I.A., Daibagya D.S., Shliakhtun O., Volodin N.Yu., Cheptsov D.A., Dolotov S.M., Traven V.F. Electroluminescence of coumarin-based dyes // *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*. 2022. V. 49. N 3. P. 74–77. <https://doi.org/10.3103/S106833562203006X>
23. Luo J., Rong X.-F., Ye Y.-Y., Li W.-Z., Wang X.-Q., Wang W. Research progress on triarylmethyl radical-based high-efficiency OLED // *Molecules*. 2022. V. 27. N 5. P. 1632. <https://doi.org/10.3390/molecules27051632>
24. Ho C.-L., Li H., Wong W.-Y. Red to near-infrared organometallic phosphorescent dyes for OLED applications // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2014. V. 751. P. 261–285. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.09.035>
25. Осадченко А.В., Ващенко А.А., Захарчук И.А., Дайбаре Д.С., Амброзевич С.А., Володин Н.Ю., Чепцов Д.А., Долотов С.М., Травень В.Ф., Авраменко А.И., Семенова С.Л., Селюков А.С. Органические светоизлучающие диоды с новыми красителями на основе кумарина // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2022. Т. 22. № 6. С. 1112–1118. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2022-22-6-1112-1118>
26. Chen Z., Nadal B., Mahler B., Aubin H., Dubertret B. Quasi-2D colloidal semiconductor nanoplatelets for narrow electroluminescence // *Advanced Functional Materials*. 2014. V. 24. N 3. P. 295–302. <https://doi.org/10.1002/adfm.201301711>
27. Vitukhnovsky A.G., Lebedev V.S., Selyukov A.S., Vashchenko A.A., Vasiliev R.B., Sokolikova M.S. Electroluminescence from colloidal semiconductor CdSe nanoplatelets in hybrid organic–inorganic light emitting diode // *Chemical Physics Letters*. 2015. V. 619. P. 185–188. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.12.002>
28. Fan F., Kanjanaboos P., Saravanapavanantham M., Beauregard E., Ingram G., Yassitepe E., Adachi M., Voznyy O., Johnston A., Walters G., Kim G., Lu Z., Sargent E.H. Colloidal CdSe1–xSx nanoplatelets with narrow and continuously-tunable electroluminescence // *Nano Letters*. 2015. V. 15. N 7. P. 4611–4615. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01233>
29. Grim J.Q., Christodoulou S., Di Stasio F., Krahne R., Cingolani R., Manna L., Moreels I. Continuous-wave biexciton lasing at room temperature using solution-processed quantum wells // *Nature Nanotechnology*. 2014. V. 9. N 11. P. 891–895. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.213>
30. Guzelurk B., Kelestemur Y., Olutas M., Delikanli S., Demir H.V. Amplified spontaneous emission and lasing in colloidal nanoplatelets // *ACS Nano*. 2014. V. 8. N 7. P. 6599–6605. <https://doi.org/10.1021/nn5022296>
31. Lhuillier E., Dayen J.F., Thomas D.O., Robin A., Doudin B., Dubertret B. Nanoplatelets bridging a nanotrench: a new architecture
16. Selyukov A.S., Vitukhnovskii A.G., Lebedev V.S., Vashchenko A.A., Vasiliev R.B., Sokolikova M.S. Electroluminescence of colloidal quasi-two-dimensional semiconducting cdse nanostructures in a hybrid light-emitting diode. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2015, vol. 120, no. 4, pp. 595–606. <https://doi.org/10.1134/S1063776115040238>
17. Bouet C., Mahler B., Nadal B., Abecassis B., Tessier M.D., Ithurria S., Xu X., Dubertret B. Two-dimensional growth of CdSe nanocrystals, from nanoplatelets to nanosheets. *Chemistry of Materials*, 2013, vol. 25, no. 4, pp. 639–645. <https://doi.org/10.1021/cm304080q>
18. Hutter E.M., Bladt E., Goris B., Pietra F., Van Der Bok J.C., Boneschanscher M.P., de Mello Donegá C., Bals S., Vanmaekelbergh D. Conformal and atomic characterization of ultrathin CdSe platelets with a helical shape. *Nano Letters*, 2014, vol. 14, no. 11, pp. 6257–6262. <https://doi.org/10.1021/nl5025744>
19. Daibagya D.S., Zakharchuk I.A., Osadchenko A.V., Selyukov A.S., Ambrozevich S.A., Skorikov M.L., Vasiliev R.B. Luminescence and colorimetric properties of ultrathin cadmium selenide nanoscrolls. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, 2023, vol. 50, no. 11, pp. 510–514. <https://doi.org/10.3103/S1068335623110118>
20. Vasiliev R.B., Sokolikova M.S., Vitukhnovskii A.G., Ambrozevich S.A., Selyukov A.S., Lebedev V.S. Optics of colloidal quantum-confined CdSe quantum nanoscrolls. *Quantum Electronics*, 2015, vol. 45, no. 9, pp. 853–857. <https://doi.org/10.1070/QE2015v045n09ABEH015827>
21. Corrêa Santos D., Vieira Marques M.F. Blue light polymeric emitters for the development of OLED devices. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, vol. 33, no. 16, pp. 12529–12565. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08333-3>
22. Vashchenko A.A., Osadchenko A.V., Selyukov A.S., Ambrozevich S.A., Zakharchuk I.A., Daibagya D.S., Shliakhtun O., Volodin N.Yu., Cheptsov D.A., Dolotov S.M., Traven V.F. Electroluminescence of coumarin-based dyes. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, 2022, vol. 49, no. 3, pp. 74–77. <https://doi.org/10.3103/S106833562203006X>
23. Luo J., Rong X.-F., Ye Y.-Y., Li W.-Z., Wang X.-Q., Wang W. Research progress on triarylmethyl radical-based high-efficiency OLED. *Molecules*, 2022, vol. 27, no. 5, pp. 1632. <https://doi.org/10.3390/molecules27051632>
24. Ho C.-L., Li H., Wong W.-Y. Red to near-infrared organometallic phosphorescent dyes for OLED applications. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2014, vol. 751, pp. 261–285. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.09.035>
25. Osadchenko A.V., Vashchenko A.A., Zakharchuk I.A., Daibagya D.S., Ambrozevich S.A., Volodin N.Yu., Cheptsov D.A., Dolotov S.M., Traven V.F., Avramenko A.I., Semenova S.L., Selyukov A.S. Organic light-emitting diodes with new dyes based on coumarin. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2022, vol. 22, no. 6, pp. 1112–1118. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2022-22-6-1112-1118>
26. Chen Z., Nadal B., Mahler B., Aubin H., Dubertret B. Quasi-2D colloidal semiconductor nanoplatelets for narrow electroluminescence. *Advanced Functional Materials*. 2014, vol. 24, no. 3, pp. 295–302. <https://doi.org/10.1002/adfm.201301711>
27. Vitukhnovsky A.G., Lebedev V.S., Selyukov A.S., Vashchenko A.A., Vasiliev R.B., Sokolikova M.S. Electroluminescence from colloidal semiconductor CdSe nanoplatelets in hybrid organic–inorganic light emitting diode. *Chemical Physics Letters*, 2015, vol. 619, pp. 185–188. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.12.002>
28. Fan F., Kanjanaboos P., Saravanapavanantham M., Beauregard E., Ingram G., Yassitepe E., Adachi M., Voznyy O., Johnston A., Walters G., Kim G., Lu Z., Sargent E.H. Colloidal CdSe1–xSx nanoplatelets with narrow and continuously-tunable electroluminescence. *Nano Letters*, 2015, vol. 15, no. 7, pp. 4611–4615. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01233>
29. Grim J.Q., Christodoulou S., Di Stasio F., Krahne R., Cingolani R., Manna L., Moreels I. Continuous-wave biexciton lasing at room temperature using solution-processed quantum wells. *Nature Nanotechnology*, 2014, vol. 9, no. 11, pp. 891–895. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.213>
30. Guzelurk B., Kelestemur Y., Olutas M., Delikanli S., Demir H.V. Amplified spontaneous emission and lasing in colloidal nanoplatelets. *ACS Nano*, 2014, vol. 8, no. 7, pp. 6599–6605. <https://doi.org/10.1021/nn5022296>
31. Lhuillier E., Dayen J.F., Thomas D.O., Robin A., Doudin B., Dubertret B. Nanoplatelets bridging a nanotrench: a new architecture

- for photodetectors with increased sensitivity // *Nano Letters*. 2015. V. 15. N 3. P. 1736–1742. <https://doi.org/10.1021/nl504414g>
32. Hohng S., Ha T. Near-complete suppression of quantum dot blinking in ambient conditions // *Journal of the American Chemical Society*. 2004. V. 126. N 5. P. 1324–1325. <https://doi.org/10.1021/ja039686w>
 33. Shim H.S., Ko M., Nam S., Oh J.H., Jeong S., Yang Y., Park S.M., Do Y.R., Song J.K. InP/ZnSeS/ZnS quantum dots with high quantum yield and color purity for display devices // *ACS Applied Nano Materials*. 2023. V. 6. N 2. P. 1285–1294. <https://doi.org/10.1021/acsnm.2c04936>
 34. Dabbousi B.O., Rodriguez-Viejo J., Mikulec F.V., Heine J.R., Mattoussi H., Ober R., Jensen K.F., Bawendi M.G. (CdSe)ZnS core-shell quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites // *The Journal of Physical Chemistry B*. 1997. V. 101. N 46. P. 9463–9475. <https://doi.org/10.1021/jp971091y>
 35. Ovchinnikov O., Aslanov S., Smirnov M., Perepelitsa A., Kondratenko T., Selyukov A., Grevtseva I. Colloidal Ag₂S/SiO₂ core/shell quantum dots with IR luminescence // *Optical Materials Express*. 2021. V. 11. N 1. P. 89–104. <https://doi.org/10.1364/OME.411432>
 36. Malashin I.P., Daibagya D.S., Tynchenko V.S., Nelyub V.A., Borodulin A.S., Gantimurov A.P., Ambrozevich S.A., Selyukov A.S. ML-based forecasting of temporal dynamics in luminescence spectra of Ag₂S colloidal quantum dots // *IEEE Access*. 2024. V. 12. P. 53320–53334. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2024.3387024>
 37. Achtstein A.W., Schliwa A., Prudnikau A., Hardzei M., Artemyev M.V., Thomsen C., Woggon U. Electronic structure and exciton-phonon interaction in two-dimensional colloidal CdSe nanosheets // *Nano Letters*. 2012. V. 12. N 6. P. 3151–3157. <https://doi.org/10.1021/nl301071n>
 38. Wuister S.F., de Mello Donegá C., Meijerink A. Luminescence temperature anti-quenching of water-soluble CdTe quantum dots: role of the solvent // *Journal of the American Chemical Society*. 2004. V. 126. N 33. P. 10397–10402. <https://doi.org/10.1021/ja048222a>
 39. Bozyigit D., Yarema O., Wood V. Origins of low quantum efficiencies in quantum dot LEDs // *Advanced Functional Materials*. 2013. V. 23. N 24. P. 3024–3029. <https://doi.org/10.1002/adfm.201203191>
 40. Гуринович Л.И., Лютич А.А., Ступак А.П., Прислопский С.Я., Русаков Е.К., Артемьев М.В., Гапоненко С.В., Демир Х.В. Люминесценция квантово-размерных нанокристаллов и наностержней селенида кадмия во внешнем электрическом поле // *Физика и техника полупроводников*. 2009. Т. 43. № 8. С. 1045–1053.
 41. Wang Z., Huang Z., Liu G., Cai B., Zhang S., Wang Y. In-situ and reversible enhancement of photoluminescence from CsPbBr₃ nanoplatelets by electrical bias // *Advanced Optical Materials*. 2021. V. 9. N 15. P. 2100346. <https://doi.org/10.1002/adom.202100346>
 42. Гуляев Д.В., Журавлев К.С. Механизм воздействия электрического поля поверхностной акустической волны на кинетику низкотемпературной фотолуминесценции сверхрешеток второго рода GaAs/AlAs // *Физика и техника полупроводников*. 2007. Т. 41. № 2. С. 211–216.
 43. Дайбаге Д.С., Амброзович С.А., Перепелица А.С., Захарчук И.А., Сминов М.С., Овчинников О.В., Асланов С.В., Осадченко А.В., Селюков А.С. Влияние электрического поля на рекомбинационную люминесценцию коллоидных квантовых точек сульфида серебра // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*. 2023. № 3(108). С. 100–117. <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-3-100-117>
 44. Badawi A., Al-Hosiny N., Abdallah S., Negm S., Talaat H. Tuning photocurrent response through size control of CdTe quantum dots sensitized solar cells // *Solar Energy*. 2013. V. 88. P. 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2012.11.005>
 45. Wu S., Xia W. Exciton polarizability and absorption spectra in CdSe/ZnS nanocrystal quantum dots in electric fields // *Journal of Applied Physics*. 2013. V. 114. N 4. P. 043709. <https://doi.org/10.1063/1.4816559>
 46. Rabouw F.T., Van Der Bok J.C., Spinicelli P., Mahler B., Nasilowski M., Pedetti S., Dubertret B., Vanmaekelbergh D. Temporary charge carrier separation dominates the photoluminescence decay dynamics of colloidal CdSe nanoplatelets // *Nano Letters*. 2016. V. 16. N 3. P. 2047–2053. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00053>
 47. Rabouw F.T., Kamp M., van Dijk-Moes R.J., Gamelin D.R., Koenderink A.F., Meijerink A., Vanmaekelbergh D. Delayed exciton emission and its relation to blinking in CdSe quantum dots // *Nano Letters*. 2015. V. 15. N 3. P. 1736–1742. <https://doi.org/10.1021/nl504414g>
 32. Hohng S., Ha T. Near-complete suppression of quantum dot blinking in ambient conditions. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, vol. 126, no. 5, pp. 1324–1325. <https://doi.org/10.1021/ja039686w>
 33. Shim H.S., Ko M., Nam S., Oh J.H., Jeong S., Yang Y., Park S.M., Do Y.R., Song J.K. InP/ZnSeS/ZnS quantum dots with high quantum yield and color purity for display devices. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, vol. 6, no. 2, pp. 1285–1294. <https://doi.org/10.1021/acsnm.2c04936>
 34. Dabbousi B.O., Rodriguez-Viejo J., Mikulec F.V., Heine J.R., Mattoussi H., Ober R., Jensen K.F., Bawendi M.G. (CdSe)ZnS core-shell quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, vol. 101, no. 46, pp. 9463–9475. <https://doi.org/10.1021/jp971091y>
 35. Ovchinnikov O., Aslanov S., Smirnov M., Perepelitsa A., Kondratenko T., Selyukov A., Grevtseva I. Colloidal Ag₂S/SiO₂ core/shell quantum dots with IR luminescence. *Optical Materials Express*, 2021, vol. 11, no. 1, pp. 89–104. <https://doi.org/10.1364/OME.411432>
 36. Malashin I.P., Daibagya D.S., Tynchenko V.S., Nelyub V.A., Borodulin A.S., Gantimurov A.P., Ambrozevich S.A., Selyukov A.S. ML-based forecasting of temporal dynamics in luminescence spectra of Ag₂S colloidal quantum dots. *IEEE Access*, 2024, vol. 12, pp. 53320–53334. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2024.3387024>
 37. Achtstein A.W., Schliwa A., Prudnikau A., Hardzei M., Artemyev M.V., Thomsen C., Woggon U. Electronic structure and exciton-phonon interaction in two-dimensional colloidal CdSe nanosheets. *Nano Letters*, 2012, vol. 12, no. 6, pp. 3151–3157. <https://doi.org/10.1021/nl301071n>
 38. Wuister S.F., de Mello Donegá C., Meijerink A. Luminescence temperature anti-quenching of water-soluble CdTe quantum dots: role of the solvent. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, vol. 126, no. 33, pp. 10397–10402. <https://doi.org/10.1021/ja048222a>
 39. Bozyigit D., Yarema O., Wood V. Origins of low quantum efficiencies in quantum dot LEDs. *Advanced Functional Materials*, 2013, vol. 23, no. 24, pp. 3024–3029. <https://doi.org/10.1002/adfm.201203191>
 40. Gurinovich L.I., Lutch A.A., Stupak A.P., Prislowsky S.Y., Gaponenko S.V., Rusakov E.K., Artemyev M.V., Demir H.V. Luminescence in quantum-confined cadmium selenide nanocrystals and nanorods in external electric fields. *Semiconductors*, 2009, vol. 43, no. 8, pp. 1008–1016. <https://doi.org/10.1134/S1063782609080090>
 41. Wang Z., Huang Z., Liu G., Cai B., Zhang S., Wang Y. In-situ and reversible enhancement of photoluminescence from CsPbBr₃ nanoplatelets by electrical bias. *Advanced Optical Materials*, 2021, vol. 9, no. 15, pp. 2100346. <https://doi.org/10.1002/adom.202100346>
 42. Gulyaev D.V., Zhuravlev K.S. Mechanism of the effect of the electric field of a surface acoustic wave on the low-temperature photoluminescence kinetics in type-II GaAs/AlAs superlattices. *Semiconductors*, 2007, vol. 41, no. 2, pp. 205–210. <https://doi.org/10.1134/S1063782607020170>
 43. Daibagya D.S., Ambrozevich S.A., Perepelitsa A.S., Zakharchuk I.A., Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Aslanov S.V., Osadchenko A.V., Selyukov A.S. Electric field influence on the recombination luminescence of the colloidal silver sulfide quantum dots. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2023, no. 3(108), pp. 100–117. (in Russian). <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-3-100-117>
 44. Badawi A., Al-Hosiny N., Abdallah S., Negm S., Talaat H. Tuning photocurrent response through size control of CdTe quantum dots sensitized solar cells. *Solar Energy*, 2013, vol. 88, pp. 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2012.11.005>
 45. Wu S., Xia W. Exciton polarizability and absorption spectra in CdSe/ZnS nanocrystal quantum dots in electric fields. *Journal of Applied Physics*, 2013, vol. 114, no. 4, pp. 043709. <https://doi.org/10.1063/1.4816559>
 46. Rabouw F.T., Van Der Bok J.C., Spinicelli P., Mahler B., Nasilowski M., Pedetti S., Dubertret B., Vanmaekelbergh D. Temporary charge carrier separation dominates the photoluminescence decay dynamics of colloidal CdSe nanoplatelets. *Nano Letters*, 2016, vol. 16, no. 3, pp. 2047–2053. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00053>
 47. Rabouw F.T., Kamp M., van Dijk-Moes R.J., Gamelin D.R., Koenderink A.F., Meijerink A., Vanmaekelbergh D. Delayed exciton

- Letters. 2015. V. 15. N 11. P. 7718–7725. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03818>
48. McCamy C.S. Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates // *Color Research & Application*. 1992. V. 17. N 2. P. 142–144. <https://doi.org/10.1002/col.5080170211>
 49. Дайбаге Д.С. Спектральные и кинетические характеристики свернутых в виде свитков ультратонких нанопластин селенида кадмия // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2023. Т. 23. № 5. С. 920–926. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2023-23-5-920-926>
 50. Жбанова В.Л. Система цветоделения на основе цветового треугольника для колориметрических исследований в микроскопии // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2023. Т. 23. № 2. С. 236–244. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2023-23-2-236-244>
 51. Miller D.A.B., Chemla D.S., Damen T.C., Gossard A.C., Wiegmann W., Wood T.H., Burrus C.A. Electric field dependence of optical absorption near the band gap of quantum-well structures // *Physical Review B*. 1985. V. 32. N 2. P. 1043–1060. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.32.1043>
 52. Xie Y., Cui Y., Zhang L., Yang M. Effect of electron–hole separation on the spectral diffusion of small-sized CdSe quantum dots under an external electric field // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2023. V. 127. N 5. P. 2603–2611. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c07402>
 53. Achtstein A.W., Prudnikau A.V., Ermolenko M.V., Gurinovich L.I., Gaponenko S.V., Woggon U., Baranov A.V., Leonov M.Y., Rukhlenko I.D., Fedorov A.V., Artemyev M.V. Electroabsorption by 0D, 1D, and 2D nanocrystals: A comparative study of CdSe colloidal quantum dots, nanorods, and nanoplatelets // *ACS Nano*. 2014. V. 8. N 8. P. 7678–7686. <https://doi.org/10.1021/nn503745u>
 - emission and its relation to blinking in CdSe quantum dots. *Nano Letters*, 2015, vol. 15, no. 11, pp. 7718–7725. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03818>
 48. McCamy C.S. Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates. *Color Research & Application*, 1992, vol. 17, no. 2, pp. 142–144. <https://doi.org/10.1002/col.5080170211>
 49. Daibagya D.S. Spectral and kinetic characteristics of ultrathin cadmium selenide nanoscrolls. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2023, vol. 23, no. 5, pp. 920–926. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2023-23-5-920-926>
 50. Zhanbana V.L. Color triangle color separation system for colorimetric research in microscopy. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2023, vol. 23, no. 2, pp. 236–244. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2023-23-2-236-244>
 51. Miller D.A.B., Chemla D.S., Damen T.C., Gossard A.C., Wiegmann W., Wood T.H., Burrus C.A. Electric field dependence of optical absorption near the band gap of quantum-well structures. *Physical Review B*, 1985, vol. 32, no. 2, pp. 1043–1060. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.32.1043>
 52. Xie Y., Cui Y., Zhang L., Yang M. Effect of electron–hole separation on the spectral diffusion of small-sized CdSe quantum dots under an external electric field. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2023, vol. 127, no. 5, pp. 2603–2611. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c07402>
 53. Achtstein A.W., Prudnikau A.V., Ermolenko M.V., Gurinovich L.I., Gaponenko S.V., Woggon U., Baranov A.V., Leonov M.Y., Rukhlenko I.D., Fedorov A.V., Artemyev M.V. Electroabsorption by 0D, 1D, and 2D nanocrystals: A comparative study of CdSe colloidal quantum dots, nanorods, and nanoplatelets. *ACS Nano*, 2014, vol. 8, no. 8, pp. 7678–7686. <https://doi.org/10.1021/nn503745u>

Авторы

Дайбаге Даниил Саюзович — младший научный сотрудник, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Российская Федерация; ассистент, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Российская Федерация, [sc 57673090900](https://orcid.org/0000-0003-1944-1546), <https://orcid.org/0000-0003-1944-1546>, daibagya@mail.ru

Амброзевич Сергей Александрович — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Российская Федерация; доцент, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Российская Федерация, [sc 12789274600](https://orcid.org/0000-0002-3906-0735), <https://orcid.org/0000-0002-3906-0735>, s.ambrozevich@mail.ru

Захарчук Иван Александрович — младший научный сотрудник, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Российская Федерация, [sc 57672815700](https://orcid.org/0000-0002-1502-6460), <https://orcid.org/0000-0002-1502-6460>, zakharchukia@yandex.ru

Осадченко Анна Владимировна — ассистент, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Российская Федерация; младший научный сотрудник, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Российская Федерация, [sc 57439684100](https://orcid.org/0000-0001-9556-4885), <https://orcid.org/0000-0001-9556-4885>, osadchenkoav@student.bmstu.ru

Селюков Александр Сергеевич — кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Российская Федерация, [sc 55787344500](https://orcid.org/0000-0002-4007-6291), <https://orcid.org/0000-0002-4007-6291>, selyukov@lebedev.ru

Authors

Daniil S. Daibagya — Junior Researcher, Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation; Assistant, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russian Federation, [sc 57673090900](https://orcid.org/0000-0003-1944-1546), <https://orcid.org/0000-0003-1944-1546>, daibagya@mail.ru

Sergey A. Ambrozevich — PhD (Physics & Mathematics), Senior Researcher, Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation; Associate Professor, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russian Federation, [sc 12789274600](https://orcid.org/0000-0002-3906-0735), <https://orcid.org/0000-0002-3906-0735>, s.ambrozevich@mail.ru

Ivan A. Zakharchuk — Junior Researcher, Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation, [sc 57672815700](https://orcid.org/0000-0002-1502-6460), <https://orcid.org/0000-0002-1502-6460>, zakharchukia@yandex.ru

Anna V. Osadchenko — Assistant, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russian Federation; Junior Researcher, Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation, [sc 57439684100](https://orcid.org/0000-0001-9556-4885), <https://orcid.org/0000-0001-9556-4885>, osadchenkoav@student.bmstu.ru

Alexandr S. Selyukov — PhD (Physics & Mathematics), Junior Researcher, Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation, [sc 55787344500](https://orcid.org/0000-0002-4007-6291), <https://orcid.org/0000-0002-4007-6291>, selyukov@lebedev.ru

Статья поступила в редакцию 27.02.2024

Одобрена после рецензирования 22.04.2024

Принята к печати 28.05.2024

Received 27.02.2024

Approved after reviewing 22.04.2024

Accepted 28.05.2024



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»

АВТОМАТИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ И РОБОТОТЕХНИКА AUTOMATIC CONTROL AND ROBOTICS

10.17586/2226-1494-2024-24-3-415-423

УДК 62-503.57

Синтез наблюдателя электродвижущей силы вращения синхронного двигателя с возбуждением от постоянных магнитов с переключаемой структурой и самонастраивающимися подсистемами фильтрации и оценки углового положения

Олег Викторович Нос¹, Тамара Валерьевна Пудкова², Наталья Ивановна Нос³

¹ Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, 630073, Российская Федерация

² Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, 199106, Российская Федерация

³ Новосибирский государственный университет экономики и управления «НИНХ», Новосибирск, 630099, Российская Федерация

¹ nos@corp.nstu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5737-5354>

² pudkova_tv@pers.spmi.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0192-9490>

³ nnatalyanos@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3981-4082>

Аннотация

Введение. В качестве основного источника механического движения часто применяются синхронные двигатели с возбуждением от постоянных магнитов. Они находят применение в составе высокоточных прецизионных систем слежения, автономных средствах передвижения, промышленных роботах, силовых тяговых установках морского применения, беспилотных летательных аппаратах. Это объясняется преимуществами данного класса электрических машин по сравнению с другими типами электромеханических преобразователей энергии, включая асинхронные двигатели с короткозамкнутым ротором. С целью снижения стоимостных показателей электромеханических систем переменного тока желательно отказаться от установки на валу каких-либо датчиков. В этом случае формирование управляющих воздействий на объект осуществляется на основании измерения только электрических величин — трехфазных токов и напряжений. **Метод.** В работе предлагается решение задачи синтеза бездатчикового алгоритма векторного управления неявнополусным синхронным двигателем с магнитоэлектрической системой возбуждения. Система построена на основе наблюдателя состояния полного порядка с преднамеренной организацией скользящего режима. В результате обеспечивается малая чувствительность выхода к негативному действию внешних сигнальных и внутренних параметрических возмущений. Для исключения влияния высокочастотных гармоник в оценках электродвижущей силы вращения статора на качество и точность вычисления углового положения вала предложено использовать полосовой фильтр с автоматическим слежением резонансной частоты за задающим воздействием на угловую скорость вала. С целью получения текущей информации о неизмеряемых механических координатах синхронной электрической машины применяется специальная динамическая подсистема восстановления текущей информации с самонастраивающейся структурой последовательного пропорционально-интегрального корректирующего устройства. **Основные результаты.** Эффективность и работоспособность метода подтверждена результатами моделирования в программном приложении MATLAB/Simulink. Моделирование выполнено в режиме пуска синхронной электрической машины с нулевых начальных условий под нагрузкой «вентиляторного» типа. Результаты моделирования показали, что синтезированный закон бездатчикового векторного управления обеспечивает высокое быстродействие в совокупности с малым отклонением оценки угла поворота ротора от текущего значения как в переходном, так и в установившемся процессах. **Обсуждение.** Предложенное решение в рамках бездатчикового векторного управления синхронным двигателем с постоянными магнитами позволяет расширить диапазон регулирования механических координат электрической машины. Гарантируется малая чувствительность процессов оценки углового положения ротора к интервальному изменению параметров системы. Обеспечивается высококачественное подавление пульсаций вследствие разрывного характера процессов. Таким образом расширяются области практического применения частотно-регулируемого синхронного электропривода без установки датчика на валу.

Ключевые слова

синхронный двигатель с постоянными магнитами, бездатчиковое векторное управление, наблюдатель ЭДС вращения, скользящий режим, самонастраивающийся полосовой фильтр

Ссылка для цитирования: Нос О.В., Пудкова Т.В., Нос Н.И. Синтез наблюдателя электродвижущей силы вращения синхронного двигателя с возбуждением от постоянных магнитов с переключаемой структурой и самонастраивающимися подсистемами фильтрации и оценки углового положения // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 3. С. 415–423. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-415-423

The sliding-mode observer for PMSM field-oriented sensorless control with adaptive filter and PLL

Oleg V. Nos¹✉, Tamara V. Pudkova², Natalya I. Nos³

¹ Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, 630073, Russian Federation

² Saint Petersburg mining university, Saint Petersburg, 199106, Russian Federation

³ Novosibirsk State University of Economics and Management, Novosibirsk, 630099, Russian Federation

¹ nos@corp.nstu.ru✉, <https://orcid.org/0000-0001-5737-5354>

² pudkova_tv@pers.spmi.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0192-9490>

³ nnatalyanos@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3981-4082>

Abstract

More recently, permanent magnet synchronous motors (PMSM) have been widely applied to power source for different applications, such as high precision tracking systems, standalone electric and unmanned aerial vehicles, industrial robotics, marine propulsions, etc., due to their advantages to conventional competitors for example induction motor with squirrel-cage rotor. In order to reduce the cost of AC drive, the removal of the mechanical sensors is required. Hence, the sensorless motor control is more preferable and is based on electrical measurements, namely, three-phase currents and voltages. The paper is devoted to sensorless field-oriented control design procedure for a non-salient PMSM. The proposed control strategy is employed on full order sliding-mode observer which provides the output insensitivity to parameter changes and disturbances. In order to reduce the high-frequency chattering and enhance the rotor position estimation quality and accuracy, the band-pass filter with tracking of the central frequency to the speed reference is applied. To obtain actual information about the unmeasurable rotor position and speed, the phase-locked loop with cascade connection of adaptive proportional-integral controller is employed. A simulation of the dynamic starting mode of a PMSM under zero initial conditions has been performed by MATLAB/Simulink environment. As can be concluded from the simulation results, proposed sensorless field-oriented control strategy provides quick response as well as low rotor position estimation error both transient and steady-state behavior. The research significance of proposed PMSM sensorless field-oriented control strategy is to provide the wide range of motor speed operation, strong robustness of estimated rotor position to parameter perturbations as well as quality suppression of high frequency chattering effect owing to the switching attribute and the internal control discontinuity of sliding mode, whereby the practical application of a sensorless variable-frequency synchronous electric drive is expanding.

Keywords

permanent magnet synchronous motor, sensorless field-oriented control, observer of back electromotive force, sliding mode, adaptive band-pass filter

For citation: Nos O.V., Pudkova T.V., Nos N.I. The sliding-mode observer for PMSM field-oriented sensorless control with adaptive filter and PLL. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 415–423 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-415-423

Введение

Как отмечено в работах [1–5], все большее количество современных электроприводов переменного тока реализуются на базе синхронного двигателя с возбуждением от постоянных магнитов (СДПМ). Это объясняется высоким коэффициентом полезного действия процесса преобразования энергии за счет исключения активных потерь на намагничивание, быстрой отработкой внешних возмущающих воздействий со стороны нагрузки, вследствие отсутствия какой-либо доминирующей инерционности при формировании магнитного потока, и т. д. [6, 7].

Глубокие диапазоны изменения частоты вращения СДПМ в совокупности с желаемым качеством переходных процессов и статической ошибкой регулирования достигаются в рамках принципа векторного управления [3]. Техническая реализация данного подхода осуществ-

ляется, если известны сведения о текущем положении ротора и его угловой скорости, получаемые при помощи соответствующего датчика или организации специальной динамической подсистемы оценки неизмеряемых переменных. Применение первого подхода увеличивает суммарный момент инерции и массогабаритные показатели всей электромеханической системы [1, 2, 8–10], а также приводит к снижению ее надежности вследствие высокой чувствительности измерительных устройств к вибрации и влиянию внешней среды. По этой причине в большинстве реальных частотно-регулируемых синхронных электроприводов применяются вычислительные алгоритмы восстановления информации о механических координатах [7, 11, 12], которые подразделяются на две укрупненные группы. Первая группа использует высокочастотные сигналы гармонической или прямоугольной мгновенной формы, добавляемые к заданиям на напряжения статора в неподвижной α, β

или синхронно-вращающейся d, q системах координат, с последующим анализом отклика в частотной области [13]. Вторая группа базируется на наблюдателях магнитного потока [14] или электродвижущей силы (ЭДС) вращения статора [2, 6, 7, 15].

Присутствие высокочастотных гармоник в фазных токах СДПМ приводит к увеличению активных потерь, повышенным пульсациям электромагнитного момента и снижению помехозащищенности микропроцессорной системы управления. В свою очередь, динамические подсистемы оценки, лишенные данных недостатков, строятся в рамках адаптивного управления с эталонной моделью (Model Reference Adaptive System, MRAS) [16], расширенного фильтра Р. Калмана [17] или на основе преднамеренной организации скользящих режимов [13, 15, 18]. Алгоритмическая реализация фильтра Р. Калмана требует высокопроизводительных программно-аппаратных средств вследствие большого объема вычислений, а качество процессов наблюдения в MRAS-системах существенно зависит от априорных и текущих сведений о параметрах СДПМ [1]. В свою очередь, наблюдатель состояния на основе скользящих режимов (НСР) достаточно прост, обладает малой чувствительностью к действию внешних возмущающих факторов и проявлению нестационарности, а также имеет высокое быстродействие [6].

На основании математической модели электромагнитных процессов неявнополюсного СДПМ, в настоящей работе представлены результаты синтеза НСР с самонастраивающейся подсистемой фильтрации выхода и вычисления оценок углового положения и скорости ротора. Эффективность и работоспособность модели подтверждена результатами моделирования в программном приложении MATLAB/Simulink в режиме пуска синхронной электрической машины с нулевых начальных условий под нагрузкой «вентиляторного» типа.

Математическая модель электромагнитных процессов статора СДПМ

При общепринятых допущениях векторно-матричное дифференциальное уравнение электрического равновесия трехфазных обмоток статора неявнополюсного СДПМ в α, β координатах состояния имеет следующий вид [1, 9, 19]

$$\mathbf{U}_s = R_s \mathbf{I}_s + L_s \frac{d\mathbf{I}_s}{dt} + \mathbf{E}_s, \quad (1)$$

где R_s и L_s — активное сопротивление и индуктивность фазной обмотки; \mathbf{U}_s и \mathbf{I}_s — двумерные алгебраические векторы напряжений и токов статора вида

$$\mathbf{X}_s = [x_\alpha \quad x_\beta]^T,$$

здесь T — символ транспонирования; \mathbf{E}_s — алгебраический вектор ЭДС вращения статора [8, 10, 15]

$$\mathbf{E}_s = [e_\alpha \quad e_\beta]^T = \frac{d\gamma_e}{dt} \psi_r [-\sin\gamma_e \quad \cos\gamma_e]^T, \quad (2)$$

где $\psi_r = \text{const}$ — потокосцепление ротора от действия постоянных магнитов; γ_e — электрический угол, пред-

ставляющий собой произведение углового положения вала γ на число пар полюсов z_p .

Наблюдатель ЭДС вращения статора на основе скользящих режимов. Для построения бездатчиковой системы векторного управления частотой вращения ротора неявнополюсного СДПМ воспользуемся математической моделью вида (1). На основании модели организуем наблюдатель Люенбергера полного порядка для оценки текущих значений координат алгебраического вектора токов статора [20]

$$\frac{d\hat{\mathbf{I}}_s}{dt} = L_s^{-1}(\mathbf{U}_s - R_s \hat{\mathbf{I}}_s - \mathbf{E}_s) + \mathbf{G}(\boldsymbol{\varepsilon}), \quad (3)$$

где « $\hat{\cdot}$ » — верхний индекс, указывающий на оценку неизмеряемой переменной; $\mathbf{G}(\boldsymbol{\varepsilon})$ — стабилизирующая добавка в функции ошибки наблюдения [1, 7, 9, 19]

$$\boldsymbol{\varepsilon}(t) = \mathbf{I}_s - \hat{\mathbf{I}}_s.$$

Полученная добавка предназначена для отработки ненулевых начальных условий с желаемым качеством переходных процессов.

Учтем, что преднамеренная организация скользящего режима позволит обеспечить малую чувствительность выхода $\hat{\mathbf{I}}_s$ к влиянию параметрических и сигнальных возмущающих воздействий. При этом последний член в правой части (3) сформируем в следующем виде [7, 8]

$$\mathbf{G}(\boldsymbol{\varepsilon}) = \mathbf{H} \text{sign}(\mathbf{I}_s - \hat{\mathbf{I}}_s), \quad (4)$$

где $\mathbf{H} = \text{diag}(k_i = \text{const})_{i=1}^2$ — диагональная матрица размерностью $\dim \mathbf{H} = 2 \times 2$, состоящая из постоянных коэффициентов k_1 и k_2 ; $\text{sign}(\cdot)$ — кусочно-постоянная функция знака вещественного аргумента, принимающая дискретные значения ± 1 .

Предположим, что алгебраический вектор \mathbf{E}_s выступает в качестве внешнего неконтролируемого возмущения в совокупности с полной информацией о фазных токах статора СДПМ. Тогда, после подстановки $\mathbf{G}(\boldsymbol{\varepsilon})$ вида (4) в выражение (3), получим [2, 19]

$$\frac{d\hat{\mathbf{I}}_s}{dt} = L_s^{-1}(\mathbf{U}_s - R_s \hat{\mathbf{I}}_s) + \mathbf{H} \text{sign}(\mathbf{I}_s - \hat{\mathbf{I}}_s). \quad (5)$$

На основании (4) и (5) можно заключить, что участок скольжения наблюдателя Люенбергера по каждому из двух каналов в отдельности представляет собой прямую, ограниченную по абсолютному значению ресурсом преобразователя частоты. Полученная прямая при равенстве масштабов по продольной и поперечной осям двумерного фазового пространства, образованного соответствующим измеренным значением гармонического тока статора и его оценкой в координатах состояния α, β , проходит через начало координат и располагается под углом 45° в I и III квадрантах плоскости.

Для конкретного выбора параметров стабилизирующей добавки воспользуемся динамической моделью ошибки наблюдения $\boldsymbol{\varepsilon}(t)$, получаемой путем вычитания из (1) векторно-матричного дифференциального уравнения наблюдателя (5) [15]

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}(t) = -L_s^{-1} R_s \boldsymbol{\varepsilon}(t) + \mathbf{E}_s - \mathbf{H} \text{sign} \boldsymbol{\varepsilon}(t). \quad (6)$$

Заметим, что из уравнения (6), для асимптотической устойчивости НСР и достижения конечной цели наблюдения вида [20]

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{\varepsilon}(t) = 0,$$

требуется, чтобы ошибка $\mathbf{\varepsilon}(t)$ и ее первая производная $\dot{\mathbf{\varepsilon}}(t)$ имели противоположные знаки. Данное условие получим при пренебрежении первым членом $-L_s^{-1}R_s\mathbf{\varepsilon}(t)$ в (6) путем выбора элементов матрицы \mathbf{H} из условия [15]

$$k_1 = k_2 = \max(|e_\alpha|, |e_\beta|) > 0,$$

где $|e_\alpha|, |e_\beta|$ — абсолютные значения координат алгебраического вектора \mathbf{E}_s .

В итоге диагональная матрица стабилизирующей добавки окончательно примет вид:

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} k_1 & 0 \\ 0 & k_2 \end{bmatrix}.$$

Более подробный анализ устойчивости НСР на основе прямого метода А.М. Ляпунова приведен в работе [7].

При попадании изображающей точки на участок скольжения выполняется равенство $\dot{\mathbf{\varepsilon}}(t) = \mathbf{\varepsilon}(t) = 0$ по средним значениям [18]. В результате справедливо соотношение [19]

$$\mathbf{E}_s = -\mathbf{H}\text{sign}\mathbf{\varepsilon}(t) = \mathbf{H}\text{sign}(\hat{\mathbf{I}}_s - \mathbf{I}_s),$$

которое может выступать в качестве базового для вычисления $\hat{\mathbf{E}}_s$ вида (2).

Для исключения влияния разрывного характера процессов наблюдения на точность оценки алгебраического вектора ЭДС вращения статора СДПМ, на выходе НСР устанавливается апериодический фильтр низких частот (ФНЧ) с единичным коэффициентом передачи и передаточной функцией вида [6, 10, 11]

$$W_{\text{ФНЧ}}(p) = \frac{1}{T_f p + 1}, \quad (7)$$

где p — оператор дифференцирования; T_f — постоянная времени.

На основании выражения (7) получим

$$\hat{\mathbf{E}}_s = W_{\text{ФНЧ}}(p)\mathbf{H}\text{sign}(\hat{\mathbf{I}}_s - \mathbf{I}_s).$$

Рис. 1 демонстрирует полученную структурную схему НСР [15].

Фильтрация пульсационной составляющей при помощи ФНЧ вызывает амплитудные искажения и угловое смещение в сигналах оценок \hat{e}_α и \hat{e}_β относительно гармонического входа $\mathbf{H}\text{sign}\mathbf{\varepsilon}(t)$, что приводит к наличию конечной ошибки наблюдения [2, 16]. Для исключения данного недостатка в реальных системах векторного управления СДПМ применим полосовой фильтр, который получается путем замены в (7) оператора дифференцирования p на $p - j\omega_0$ [7]. В результате передаточная функция $W_{\text{ФНЧ}}(p)$ примет вид

$$W_{\text{ПФ}}(p - j\omega_0) = \frac{1}{T_f p - j\omega_0 T_f + 1}, \quad (8)$$

где $\omega_0 = (k_f T_f)^{-1}$ — резонансная частота ω_0 , $k_f = 0,5 - 5,0$ — коэффициент разделения, от конкретной величины которого зависят как динамические показатели, так и качество процессов фильтрации.

Как отмечено в работе [19], при больших значениях k_f ухудшаются фильтрационные свойства полосового фильтра, однако при этом имеет место высокое быстродействие, по причине чего данный параметр, как правило, принимается равным 2.

Выполним переход от вещественных координат алгебраических векторов НСР к функции комплексной переменной

$$\tilde{\mathbf{X}}_s = \text{Re}x_\alpha + j\text{Im}x_\beta.$$

Тогда становится справедливым [15] выражение:

$$\hat{\tilde{\mathbf{E}}}_s = \hat{e}_\alpha + j\hat{e}_\beta = -\frac{1}{T_f p - jk_f^{-1} + 1}\mathbf{H}\text{sign}\tilde{\mathbf{\varepsilon}}(t).$$

После несложных математических преобразований получим выражение для отфильтрованных оценок алгебраического вектора $\hat{\mathbf{E}}_s$ в α, β координатах состояния

$$p\hat{\mathbf{E}}_s = T_f^{-1}(k_1 \text{sign}\varepsilon_\alpha - \hat{e}_\alpha - k_f^{-1}\hat{e}_\beta) + jT_f^{-1}(k_2 \text{sign}\varepsilon_\beta - \hat{e}_\alpha + k_f^{-1}\hat{e}_\alpha),$$

или окончательно при обратном переходе к векторно-матричной форме записи [7]

$$\hat{\mathbf{E}}_s = W_{\text{ФНЧ}}(p)\mathbf{H}\text{sign}(\hat{\mathbf{I}}_s - \mathbf{I}_s) + k_f^{-1}W_{\text{ФНЧ}}(p)\mathbf{D}\hat{\mathbf{E}}_s,$$

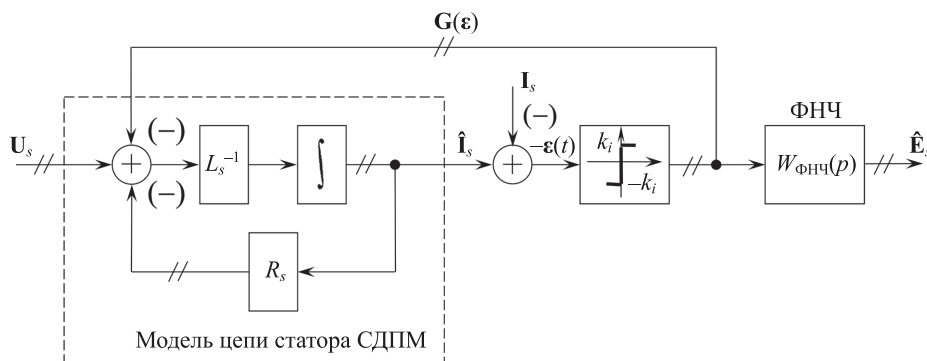


Рис. 1. Структурная схема наблюдателя состояния на основе скользящих режимов

Fig. 1. Schematic of the sliding-mode observer

где ε_α и ε_β — ошибки наблюдения; $\mathbf{D} = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$ — ортогональная кососимметрическая матрица поворота вектора на плоскости против часовой стрелки на угол $\pi/2$ [3].

Отметим, что кроме ФНЧ и полосового фильтра, снижение пульсационной составляющей в гармонических сигналах \hat{e}_α и \hat{e}_β может быть достигнуто при помощи скользящих режимов с конечным временем процессов [8, 10], а также заменой $\text{sign}(\cdot)$ гладкой монотонно-возрастающей нелинейной функцией «сигмоид» [2, 9] или гиперболическим тангенсом [1].

Самонастраивающиеся подсистемы фильтрации и оценки. Для улучшения качества процессов фильтрации выхода НСР осуществим автоматическую подстройку резонансной частоты ω_0 полосового фильтра вида (8) в соответствии со следующим равенством

$$\omega_0 = z_p \omega^*,$$

где ω^* — задающее воздействие на угловую скорость ротора СДПМ (рис. 2). В результате будет обеспечено высокое качество фильтрации мультigarмонических пульсаций в оценках ЭДС вращения статора СДПМ в совокупности с высоким быстродействием [15].

На основании двумерного вектора $\hat{\mathbf{E}}_s$ на выходе НСР с фильтром, оценку электрического угла поворота ротора СДПМ с учетом нечетности тригонометрической функции арктангенс выполним в виде [6, 11]:

$$\hat{\gamma}_e = -\text{tg}^{-1}(\hat{e}_\beta^{-1} \hat{e}_\alpha),$$

откуда после дифференцирования угловая скорость определяется по формуле

$$\hat{\omega} = z_p^{-1} \frac{d\hat{\gamma}_e}{dt} = \frac{d\hat{\gamma}}{dt}.$$

Подчеркнем, что информацию о текущих значениях механических координат синхронной электрической машины также можно получить при помощи организации специальной динамической подсистемы фазовой автоподстройки частоты (ФАПЧ) [7], которая широко используется в трехфазных системах переменного тока различного функционального назначения. При линеаризации тригонометрической функции синуса разности двух углов с помощью ряда Б. Тейлора, корректирующее устройство в составе подсистемы оценки примет

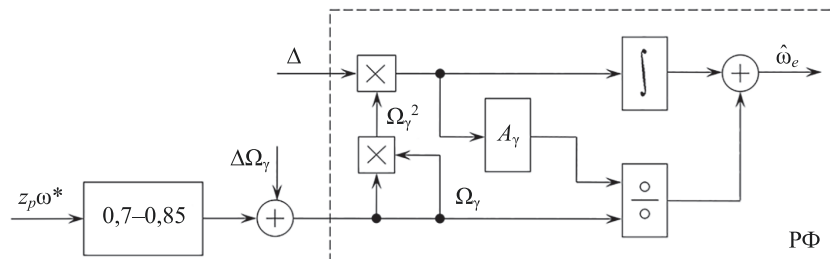


Рис. 3. Функциональная схема самонастраивающегося пропорционально-интегрального регулятора фазовой автоподстройки частоты $\Delta \Omega_\gamma$ — начальное смещение для исключения деления на ноль; Δ — ошибка по углу; РФ — регулятор фазовой автоподстройки частоты

Fig. 3. Schematic of the adaptive PLL proportional-integral controller

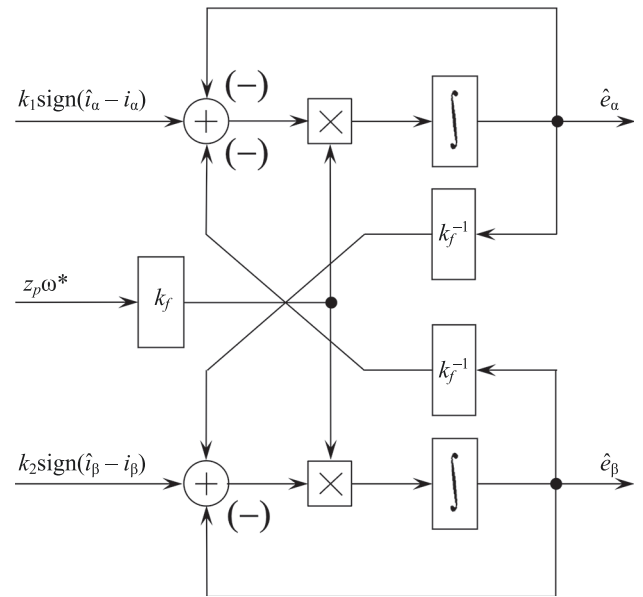


Рис. 2. Функциональная схема самонастраивающегося полосового фильтра

Fig. 2. Schematic of the adaptive band-pass filter

вид пропорционально-интегрального (ПИ)-регулятора с передаточной функцией [21]

$$W_{\text{РФ}}(p) = k_p + \frac{k_I}{p} = \frac{k_p p + k_I}{p},$$

где k_p и k_I — коэффициенты передачи пропорциональной и интегральной составляющих. Численные значения коэффициентов передачи определим из требования желаемого распределения корней характеристического уравнения ФАПЧ в замкнутом состоянии

$$k_I = \Omega_\gamma^2, k_p = A_\gamma \Omega_\gamma,$$

где Ω_γ и A_γ — среднегеометрический корень и коэффициент формы [20].

Аналогично определим близкое к минимальному время обработки ненулевых начальных условий в случае слежения Ω_γ за уставкой $z_p \omega^*$. Практическая реализация получения данного параметра осуществляется путем соответствующей коррекции коэффициентов передачи k_p и k_I (рис. 3) [15].

Отметим, что в отличие от адаптивной структуры полосового фильтра, описанной в [7], где автоподстройка резонансной частоты ω_0 выполняется в функции текущей оценки угловой скорости ротора СДПМ $\hat{\omega}$, переход к номинальному задающему воздействию ω^* понижает порядок динамической подсистемы фильтрации выхода НСР. Таким образом, выполнено упрощение программной реализации подсистемы, а также увеличены запасы устойчивости по модулю и фазе в разомкнутом состоянии.

Цифровое моделирование бездатчиковой системы векторного управления СДПМ

Для подтверждения работоспособности и высокой эффективности предложенных алгоритмических решений, в программном приложении MATLAB/Simulink выполним цифровое моделирование режимов работы частотно-регулируемого синхронного электропривода с НСР и самонастраивающимися полосовым фильтром и ФАПЧ (рис. 4).

В ходе верификации проведено исследование двухконтурной бездатчиковой системы векторного управления неявнополусным СДПМ с пятью парами полюсов типа СДМ7,5 номинальной мощностью 7,5 кВт, частотой вращения 3000 об/мин, действующим значением фазного тока статора 19 А и электромагнитной постоянной времени (t) статора 8 мс в режиме пуска под «вентиляторной» нагрузкой из состояния покоя с приведенным к валу суммарным моментом инерции электропривода, равным 0,0025 кг·м². В качестве силового преобразовательного устройства выступал трехфазный мостовой автономный инвертор с идеальным звеном постоянного тока и полупроводниковыми ключами, функционирующими с частотой переключе-

ния широтно-импульсной модуляции (ШИМ) 10 кГц. Продольная составляющая вектора токов статора по оси d стабилизировалась на нулевом значении [3]. Внешний контур регулирования скорости с апериодическим фильтром на входе для компенсации «левого» нуля передаточной функции в замкнутом состоянии и отрицательной обратной связи по оценке $\hat{\omega}$ настраивался на полосу пропускания 30 Гц при ограничении интегральной составляющей и выхода ПИ-регулятора из условия двукратной перегрузочной способности по моментобразующему току.

Как видно из рис. 5, обработка ступенчатого номинального задающего воздействия ω^* во внешнем контуре частоты вращения ротора СДПМ протекает без какого-либо перерегулирования в соответствии с желаемой настройкой. При этом динамическое рассогласование (рис. 6) между прямыми измерениями механических координат и их оценками в переходном процессе является незначительным, а в статике практически отсутствует.

Приведем графическую иллюстрацию принципа функционирования алгоритмов автоподстройки, реализованных в соответствии с рис. 2 и 3. На рис. 7 показаны графические зависимости динамического изменения резонансной частоты полосового фильтра и коэффициентов передачи последовательного ПИ-корректора ФАПЧ в режиме пуска СДПМ.

Из рис. 7 видно, что самонастраивающиеся параметры, являющиеся функцией времени, подвергаются плавному динамическому изменению, формируемому на выходе (рис. 4) входного апериодического фильтра Prefilter, обеспечивается высокое качество фильтрации высокочастотных составляющих в гармоническом составе оценок ЭДС вращения статора в совокупности с желаемым быстрым действием процессов восстановления

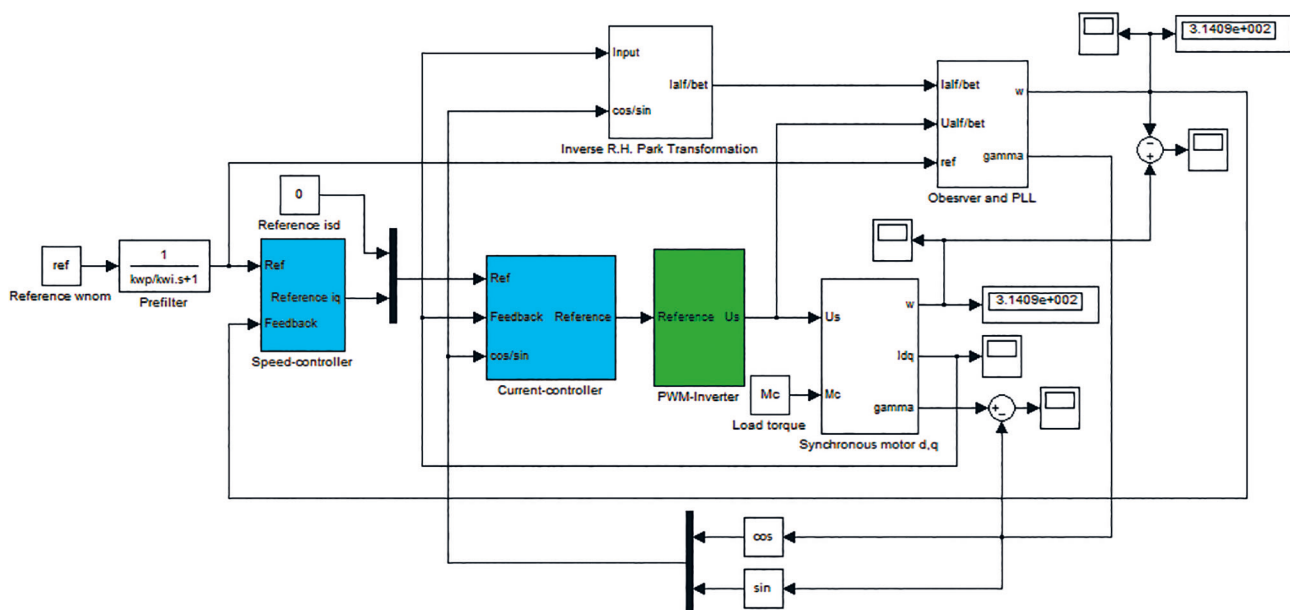


Рис. 4. Схема набора в MATLAB/Simulink бездатчикового частотно-регулируемого электропривода на базе синхронного двигателя с возбуждением от постоянных магнитов

Fig. 4. Simulation model of variable-frequency synchronous motor drive based on sensorless field-oriented control

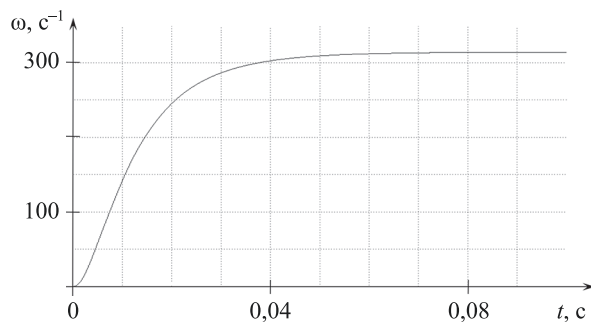


Рис. 5. Переходной процесс по угловой скорости ротора в бездатчиковой системе векторного управления синхронным двигателем с постоянными магнитами

Fig. 5. Speed instantaneous waveform of permanent magnet synchronous motor

текущей информации о механических координатах ротора СДПМ. По этой причине синтезированный бездатчиковый алгоритм векторного управления целесообразно применять в электромеханических системах переменного тока, функционирующих большую часть временного цикла в статическом режиме работы с медленно изменяющейся нагрузкой при полосе пропускания внешнего контура частоты вращения в десятки герц.

На основании полученных в результате исследования временных зависимостей можно заключить, что предложенные в работе алгоритмы векторного управления СДПМ в бездатчиковом исполнении позволяют достичь малого времени отработки задающих воздействий с учетом имеющихся ограничений. Также возможно добиться высокого качества фильтрации высокочастотных составляющих в гармоническом составе оценок ЭДС вращения статора.

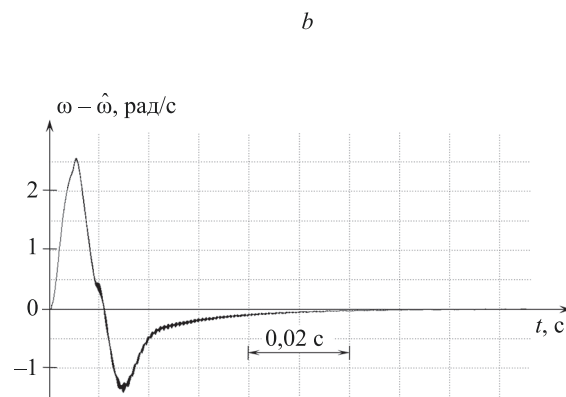
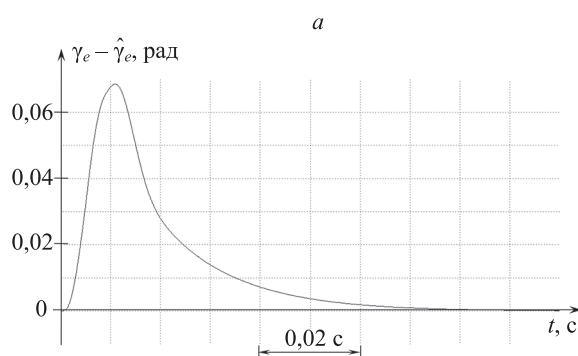


Рис. 6. Временная зависимость рассогласования между текущим значением и оценкой электрического угла поворота ротора (а) и угловой скорости вала (b) в процессе пуска под «вентиляторной» нагрузкой с нулевых начальных условий

Fig. 6. Time-domain curves of rotor angle error (a) and rotor speed error (b)

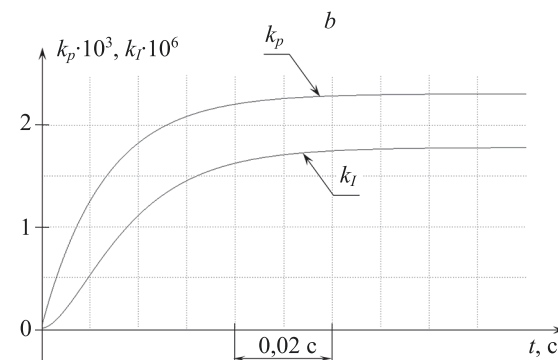
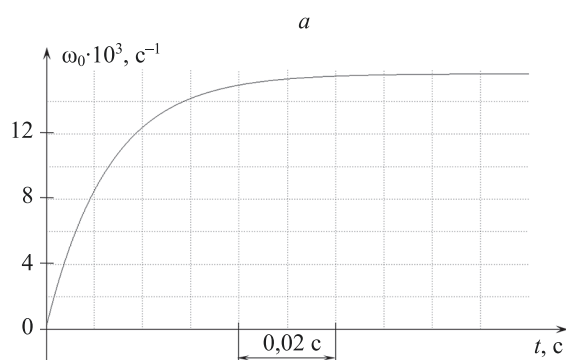


Рис. 7. Графики изменения резонансной частоты полосового фильтра (а) и коэффициентов передачи пропорционально-интегрального корректора подсистемы фазовой автоподстройки частоты (b) в процессе автоподстройки к задающему воздействию на угловую скорость ротора синхронного двигателя с постоянными магнитами

Fig. 7. Instantaneous waveforms of adaptive band-pass filter central frequency ω_0 (a). Instantaneous waveforms of PLL proportional gain k_p and PLL integral gain k_I (b)

Закключение

В работе представлены результаты анализа и синтеза динамической подсистемы восстановления текущей информации о неизмеряемых механических координатах синхронного двигателя с возбуждением от постоянных магнитов в составе частотно-регулируемого электропривода с векторным управлением на основе наблюдателя состояния с преднамеренной организацией скользящего режима, а также самонастраивающихся полосового фильтра и контура фазовой автоподстройки частоты. Результаты цифрового моделирования показали, что практическое применение описанных в работе технических решений позволит обеспечить малую чувствительность процессов

наблюдения к проявлению нестационарных свойств синхронной электрической машины за счет переключаемой структуры стабилизирующей добавки $G(\epsilon)$. Слежение резонансной частоты полосового фильтра и среднегеометрического корня подсистемы фазовой автоподстройки частоты за задающим воздействием во внешнем контуре угловой скорости ротора может повысить быстродействие и исключить амплитудные и фазовые искажения в гармонических сигналах оценок двумерного вектора электродвижущей силы вращения статора. Полученные результаты позволяют добиться высокоэффективного управления синхронным двигателем с возбуждением от постоянных магнитов без датчика на валу с расширенным диапазоном регулирования выходных переменных.

Литература

1. Xu W., Qu S., Zhao L., Zhang H. An improved adaptive sliding mode observer for middle- and high-speed rotor tracking // *IEEE Transactions on Power Electronics*. 2021. V. 36. N 1. P. 1043–1053. <https://doi.org/10.1109/TPEL.2020.3000785>
2. Qiao Z., Shi T., Wang Y., Yan Y., Xia C., He X. New sliding-mode observer for position sensorless control of permanent-magnet synchronous motor // *IEEE Transactions on Industrial Electronics*. 2013. V. 60. N 2. P. 710–719. <https://doi.org/10.1109/TIE.2012.2206359>
3. Nos O.V., Shtein D.A., Leus G.S., Nos N.I., Abramushkina E.E., Ignatev E.A. The simplified control technique for PMSM torque ripple reduction // *Proc. of the 21st International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices. (EDM)*. 2020. P. 475–481. <https://doi.org/10.1109/EDM49804.2020.9153527>
4. Zhukovskiy Y.L., Korolev N.A., Malkova Y.M. Monitoring of grinding condition in drum mills based on resulting shaft torque // *Journal of Mining Institute*. 2022. V. 256. P. 686–700. <https://doi.org/10.31897/PMI.2022.91>
5. Shklyarskiy Y.E., Shklyarskiy A.Y., Lutonin A.S. Sizing parameters of interior permanent magnet synchronous motor based on torque-speed characteristics // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. V. 1753. N 1. P. 012026. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1753/1/012026>
6. Chen F., Jiang X., Ding X., Lin C. FPGA-based sensorless PMSM speed control using adaptive sliding mode observer // *Proc. of the 43rd Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society (IECON)*. 2017. P. 4150–4154. <https://doi.org/10.1109/IECON.2017.8216711>
7. An Q., Zhang J., An Q., Liu X., Shamekov A., Bi K. Frequency-adaptive complex-coefficient filter-based enhanced sliding mode observer for sensorless control of permanent magnet synchronous motor drives // *IEEE Transactions on Industry Applications*. 2020. V. 56. N 1. P. 335–343. <https://doi.org/10.1109/TIA.2019.2951760>
8. Wu S., Zhang J., Chai B. Adaptive super-twisting sliding mode observer based robust backstepping sensorless speed control for IPMSM // *ISA Transactions*. 2019. V. 92. P. 155–165. <https://doi.org/10.1016/j.isatra.2019.02.007>
9. Kim H., Son J., Lee J. A high-speed sliding-mode observer for the sensorless speed control of a PMSM // *IEEE Transactions on Industrial Electronics*. 2011. V. 58. N 9. P. 4069–4077. <https://doi.org/10.1109/TIE.2010.2098357>
10. Sreejith R., Singh B. Sensorless predictive control of SPMSM-driven light EV drive using modified speed adaptive super twisting sliding mode observer with MAF-PLL // *IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Industrial Electronics*. 2021. V. 2. N 1. P. 42–52. <https://doi.org/10.1109/JESTIE.2020.3014866>
11. Chi S., Zhang Z., Xu L. Sliding-mode sensorless control of direct-drive PM synchronous motors for washing machine applications // *IEEE Transactions on Industry Applications*. 2009. V. 45. N 2. P. 582–590. <https://doi.org/10.1109/TIA.2009.2013545>
12. Skamynin A., Shklyarskiy Y., Dobush V., Dobush I. Experimental determination of parameters of nonlinear electrical load // *Energies*. 2021. V. 14. N 22. P. 7762. <https://doi.org/10.3390/en14227762>

References

1. Xu W., Qu S., Zhao L., Zhang H. An improved adaptive sliding mode observer for middle- and high-speed rotor tracking. *IEEE Transactions on Power Electronic*, 2021, vol. 36, no. 1, pp. 1043–1053. <https://doi.org/10.1109/TPEL.2020.3000785>
2. Qiao Z., Shi T., Wang Y., Yan Y., Xia C., He X. New sliding-mode observer for position sensorless control of permanent-magnet synchronous motor. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2013, vol. 60, no. 2, pp. 710–719. <https://doi.org/10.1109/TIE.2012.2206359>
3. Nos O.V., Shtein D.A., Leus G.S., Nos N.I., Abramushkina E.E., Ignatev E.A. The simplified control technique for PMSM torque ripple reduction. *Proc. of the 21st International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices. (EDM)*, 2020, pp. 475–481. <https://doi.org/10.1109/EDM49804.2020.9153527>
4. Zhukovskiy Y.L., Korolev N.A., Malkova Y.M. Monitoring of grinding condition in drum mills based on resulting shaft torque. *Journal of Mining Institute*, 2022, vol. 256, pp. 686–700. <https://doi.org/10.31897/PMI.2022.91>
5. Shklyarskiy Y.E., Shklyarskiy A.Y., Lutonin A.S. Sizing parameters of interior permanent magnet synchronous motor based on torque-speed characteristics. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 1753, no. 1, pp. 012026. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1753/1/012026>
6. Chen F., Jiang X., Ding X., Lin C. FPGA-based sensorless PMSM speed control using adaptive sliding mode observer. *Proc. of the 43rd Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society (IECON)*, 2017, pp. 4150–4154. <https://doi.org/10.1109/IECON.2017.8216711>
7. An Q., Zhang J., An Q., Liu X., Shamekov A., Bi K. Frequency-adaptive complex-coefficient filter-based enhanced sliding mode observer for sensorless control of permanent magnet synchronous motor drives. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2020, vol. 56, no. 1, pp. 335–343. <https://doi.org/10.1109/TIA.2019.2951760>
8. Wu S., Zhang J., Chai B. Adaptive super-twisting sliding mode observer based robust backstepping sensorless speed control for IPMSM. *ISA Transactions*, 2019, vol. 92, pp. 155–165. <https://doi.org/10.1016/j.isatra.2019.02.007>
9. Kim H., Son J., Lee J. A high-speed sliding-mode observer for the sensorless speed control of a PMSM. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2011, vol. 58, no. 9, pp. 4069–4077. <https://doi.org/10.1109/TIE.2010.2098357>
10. Sreejith R., Singh B. Sensorless predictive control of SPMSM-driven light EV drive using modified speed adaptive super twisting sliding mode observer with MAF-PLL. *IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Industrial Electronics*, 2021, vol. 2, no. 1, pp. 42–52. <https://doi.org/10.1109/JESTIE.2020.3014866>
11. Chi S., Zhang Z., Xu L. Sliding-mode sensorless control of direct-drive PM synchronous motors for washing machine applications. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2009, vol. 45, no. 2, pp. 582–590. <https://doi.org/10.1109/TIA.2009.2013545>
12. Skamynin A., Shklyarskiy Y., Dobush V., Dobush I. Experimental determination of parameters of nonlinear electrical load. *Energies*, 2021, vol. 14, no. 22, pp. 7762. <https://doi.org/10.3390/en14227762>

13. Wang G., Valla M., Solsona J. Position sensorless permanent magnet synchronous machine drives — A review // *IEEE Transactions on Industrial Electronics*. 2020. V. 67. N 7. P. 5830–5842. <https://doi.org/10.1109/TIE.2019.2955409>
14. Yuan Q., Yang Z., Lin F., Sun H. Sensorless control of permanent magnet synchronous motor with stator flux estimation // *Journal of Computers*. 2013. V. 8. N 1. P. 108–112. <https://doi.org/10.4304/jcp.8.1.108-112>
15. Nos O.V., Pudkova T.V., Kharitonov S.A. The sliding-mode observer for PMSM sensorless control with adaptive complex-coefficient filter and PLL // *Proc. of the XX Technical Scientific Conference on Aviation Dedicated to the Memory of N.E. Zhukovsky (TSCZh)*. 2023. P. 44–49. <https://doi.org/10.1109/TSCZh58792.2023.10233364>
16. Wu J.X., Wei H.P., Zhang Y., Wei H. Sensorless vector control of permanent magnet synchronous motor based on model reference adaptive system // *Proc. of the IEEE International Conference on Computer and Communications (ICCC)*. 2017. P. 2879–2883. <https://doi.org/10.1109/CompComm.2017.8323058>
17. Bolognani S., Tubiana L., Zigliotto M. Extended Kalman filter tuning in sensorless PMSM drives // *IEEE Transactions on Industry Applications*. 2003. V. 39. N 6. P. 1741–1747. <https://doi.org/10.1109/TIA.2003.818991>
18. Utkin V., Guldner J., Shi J. *Sliding mode control in electromechanical system*. London, Taylor & Francis, 1999. 338 p.
19. An Q., An Q., Liu X., Zhang J., Bi K. Improved sliding mode observer for position sensorless control of permanent magnet synchronous motor // *Proc. of the IEEE Transportation Electrification Conference and Expo, Asia-Pacific (ITEC Asia-Pacific)*. 2018. P. 1–7. <https://doi.org/10.1109/ITEC-AP.2018.8433265>
20. Панкратов В.В., Нос О.В. Специальные разделы теории автоматического управления. Т. 1. Модальное управление и наблюдатели. Новосибирск, 2001. 47 с.
21. Nos O.V. Synchronization algorithm for three-phase voltages of an inverter and a grid // *Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing*. 2017. V. 53. N 4. P. 364–370. <https://doi.org/10.3103/S8756699017040082>
13. Wang G., Valla M., Solsona J. Position sensorless permanent magnet synchronous machine drives — A review. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2020, vol. 67, no. 7, pp. 5830–5842. <https://doi.org/10.1109/TIE.2019.2955409>
14. Yuan Q., Yang Z., Lin F., Sun H. Sensorless control of permanent magnet synchronous motor with stator flux estimation. *Journal of Computers*, 2013, vol. 8, no. 1, pp. 108–112. <https://doi.org/10.4304/jcp.8.1.108-112>
15. Nos O.V., Pudkova T.V., Kharitonov S.A. The sliding-mode observer for PMSM sensorless control with adaptive complex-coefficient filter and PLL. *Proc. of the XX Technical Scientific Conference on Aviation Dedicated to the Memory of N.E. Zhukovsky (TSCZh)*, 2023, pp. 44–49. <https://doi.org/10.1109/TSCZh58792.2023.10233364>
16. Wu J.X., Wei H.P., Zhang Y., Wei H. Sensorless vector control of permanent magnet synchronous motor based on model reference adaptive system. *Proc. of the IEEE International Conference on Computer and Communications (ICCC)*, 2017, pp. 2879–2883. <https://doi.org/10.1109/CompComm.2017.8323058>
17. Bolognani S., Tubiana L., Zigliotto M. Extended Kalman filter tuning in sensorless PMSM drives. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2003, vol. 39, no. 6, pp. 1741–1747. <https://doi.org/10.1109/TIA.2003.818991>
18. Utkin V., Guldner J., Shi J. *Sliding mode control in electromechanical system*. London, Taylor & Francis, 1999, 338 p.
19. An Q., An Q., Liu X., Zhang J., Bi K. Improved sliding mode observer for position sensorless control of permanent magnet synchronous motor. *Proc. of the IEEE Transportation Electrification Conference and Expo, Asia-Pacific (ITEC Asia-Pacific)*, 2018, pp. 1–7. <https://doi.org/10.1109/ITEC-AP.2018.8433265>
20. Pankratov V.V., Nos O.V. *Special sections of automatic control theory. V. 1. Modal control and observers*. Novosibirsk, 2001, 47 p. (in Russian)
21. Nos O.V. Synchronization algorithm for three-phase voltages of an inverter and a grid. *Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing*, 2017, vol. 53, no. 4, pp. 364–370. <https://doi.org/10.3103/S8756699017040082>

Авторы

Нос Олег Викторович — доктор технических наук, доцент, профессор, Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, 630073, Российская Федерация, [sc 25031690800](https://orcid.org/0000-0001-5737-5354), <https://orcid.org/0000-0001-5737-5354>, nos@corp.nstu.ru

Пудкова Тамара Валерьевна — кандидат технических наук, ассистент, Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, 199106, Российская Федерация, [sc 57207987284](https://orcid.org/0000-0002-0192-9490), <https://orcid.org/0000-0002-0192-9490>, pudkova_tv@pers.spmi.ru

Нос Наталья Ивановна — кандидат педагогических наук, старший преподаватель, Новосибирский государственный университет экономики и управления «НИНХ», Новосибирск, 630099, Российская Федерация, [sc 57218933516](https://orcid.org/0000-0002-3981-4082), <https://orcid.org/0000-0002-3981-4082>, nnatalyanos@yandex.ru

Authors

Oleg V. Nos — D.Sc., Associate Professor, Professor, Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, 630073, Russian Federation, [sc 25031690800](https://orcid.org/0000-0001-5737-5354), <https://orcid.org/0000-0001-5737-5354>, nos@corp.nstu.ru

Tamara V. Pudkova — PhD, Assistant, Saint Petersburg mining university, Saint Petersburg, 199106, Russian Federation, [sc 57207987284](https://orcid.org/0000-0002-0192-9490), <https://orcid.org/0000-0002-0192-9490>, pudkova_tv@pers.spmi.ru

Natalya I. Nos — PhD (Education), Senior Lecturer, Novosibirsk State University of Economics and Management, Novosibirsk, 630099, Russian Federation, [sc 57218933516](https://orcid.org/0000-0002-3981-4082), <https://orcid.org/0000-0002-3981-4082>, nnatalyanos@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 06.12.2023
Одобрена после рецензирования 09.04.2024
Принята к печати 28.05.2024

Received 06.12.2023
Approved after reviewing 09.04.2024
Accepted 28.05.2024



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ MATERIAL SCIENCE AND NANOTECHNOLOGIES

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-424-430

Improving the algorithm for processing data from multisensor system in tasks of determining quality parameters in vegetable oils

Viktor V. Semenov✉

St. Petersburg Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 199178, Russian Federation

v.semenov@spcras.ru✉, <https://orcid.org/0000-0002-7216-769X>

Abstract

The effective functioning of modern production systems is impossible without using of methods for processing and analyzing data continuously generated during operation. Limitations imposed on the speed and precision of determining the required indicators lead to the need of optimizing the algorithms used. Multisensor systems, as a rule, have an excessive number of cross-sensitive sensors, and their signals can be used to determine various indicators of a similar physical nature. The purpose of the study is to improve the algorithm for processing multidimensional data from multisensor systems. Principal component analysis was applied as part of the developed algorithm for the formation of informative features. Partial least squares regression was used to build regression models. The data set for approbation of proposed approach was obtained through potentiometric measurements using a digital mV-meter. An experiment is described using a multisensor system called “electronic tongue”, consisting of 12 cross-sensitive potentiometric sensors. In the experiment, real samples of vegetable oils acted as analyzed objects. Regression models were built to determine three quality indicators of vegetable oils: peroxide value, para-anisidine value and total tocopherol concentrations. The results of the study were compared with known scientific works. A comparative analysis allowed us to conclude that using of the most informative sources selected according to the proposed algorithm can significantly reduce the root mean square error of prediction. The results obtained can be used both in systems for identifying deviations in production processes in “Industry 4.0” enterprises, and for expressly identifying counterfeit products.

Keywords

quantitative analysis, quality control, vegetable oils, potentiometric sensors, multisensor system, time series, principal component analysis

For citation: Semenov V.V. Improving the algorithm for processing data from multisensor system in tasks of determining quality parameters in vegetable oils. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 424–430. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-424-430

УДК 004.021

Совершенствование алгоритма обработки данных от мультисенсорной системы в задачах определения показателей качества растительных масел

Виктор Викторович Семенов✉

Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр Российской академии наук, Санкт-Петербург, 199178, Российская Федерация

v.semenov@spcras.ru✉, <https://orcid.org/0000-0002-7216-769X>

Аннотация

Введение. Эффективное функционирование современных производственных систем невозможно без применения методов обработки и анализа, непрерывно формируемых в процессе эксплуатации данных. Ограничения, накладываемые на скорость и точность определения искомых показателей, приводят к необходимости оптимизации применяемых алгоритмов. Мультисенсорные системы, как правило, обладают избыточным количеством перекрестно-чувствительных сенсоров, при этом их сигналы могут применяться для определения

© Semenov V.V., 2024

различных схожих по физической природе показателей. Целью исследования является совершенствование алгоритма обработки многомерных данных от мультисенсорных систем. **Метод.** В составе разработанного алгоритма формирования информативных признаков применен метод главных компонент. Для построения регрессионных моделей использован метод регрессии частичных наименьших квадратов. Массив данных для проверки предложенного подхода получен в ходе потенциометрических измерений с использованием цифрового милливольтметра. Проведен эксперимент с использованием мультисенсорной системы типа «электронный язык», состоящей из 12 перекрестно-чувствительных потенциометрических сенсоров. В эксперименте в качестве анализируемых объектов выступали реальные образцы растительных масел. **Основные результаты.** Построены регрессионные модели для определения трех показателей качества растительных масел: перекисного числа, пара-анизидинового числа и общего содержания токоферолов. Результаты исследования сопоставлены с известными научными работами. **Обсуждение.** Сравнительный анализ позволил сделать вывод о том, что использование отобранных по предложенному алгоритму наиболее информативных источников позволяет значительно снизить среднеквадратичную ошибку прогнозирования. Полученные результаты могут применяться как в системах выявления отклонений производственных процессов на предприятиях «Индустрии 4.0», так и для экспресс-выявления фальсификатов продукции.

Ключевые слова

количественный анализ, контроль качества, растительные масла, потенциометрические сенсоры, мультисенсорная система, временные ряды, метод главных компонент

Ссылка для цитирования: Семенов В.В. Совершенствование алгоритма обработки данных от мультисенсорной системы в задачах определения показателей качества растительных масел // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 3. С. 424–430 (на англ. яз.). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-424-430

Introduction

“Industry 4.0” involves a new approach based on the mass introduction of information technology into industry [1]. Cyber-physical systems (CPS), in turn, are the basis for the implementation of many modern innovative solutions [2].

Monitoring and control components [3] connect the CPS with the physical world through sensors and transducers for monitoring physical components and actuators for controlling them [4]. Fig. 1 shows the general model of the CPS which includes monitoring and control units.

The data array from the monitoring system characterizes a specific production process or analyzed object. In both cases, from the entire set of sensors, it is important to select a fixed set for the required monitoring or analysis purposes, which determines the relevance of the problem being solved. The improvement of multisensor systems, in particular systems such as “electronic tongue” and “electronic nose”, makes it possible to effectively use them as an array of sensors for CPS.

The modern development of sensor technologies, the emergence of new and improvement of existing methods

and measuring instruments leads to increased precision and sensitivity of object analysis. At the same time, the growing amount of signal information coming from monitoring systems requires modernization of methods for processing multidimensional data in order to optimize computational costs and increase the speed of their processing. In this regard, the development of models and methods that make it possible to select the most informative ones for the goals and objectives of analysis from the available number of sensors is of particular relevance.

Problem statement

The initial feature space H represents the entire set of sensors (mechanical, electrical, acoustic, optical, physicochemical, and others) available for a given CPS configuration that record certain system parameters. Obviously, it is extremely important to identify features that allow achieving maximum precision and recall of the analysis at acceptable computational costs. In the case of large industrial productions implementing “Industry 4.0” technologies, the number of such sensors can reach hundreds and even thousands for each link of the system.

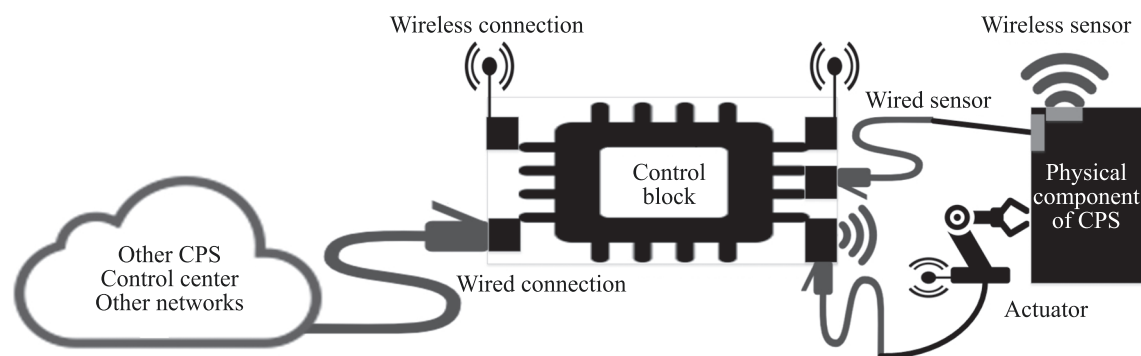


Fig. 1. General model of CPS

It is required to transform the original feature space $H = (f_1, f_2, \dots, f_n)$ into the space:

$$H^* = (f_1, f_2, \dots, f_s), \text{ wherein } I_{f1} \geq I_{f2} \geq \dots \geq I_{fs},$$

where n is the number of gradations of the attribute (dimension of the original data space); s — number of selected most informative features; f_1, f_2, \dots, f_s — selected most informative features; I_{fi} — informativeness of the i -th feature.

Proposed approach

This research continues the implementation of the approach proposed in [5] and shows the possibility of its application in other types of CPSs.

Principal Component Analysis (PCA) is widely used to reduce the dimensionality of source data [6]. In most studies, PCA is used as preprocessing [7], in these cases the original multidimensional feature space is transformed into the space of principal components (PC). In this study, in contrast to well-known works, PCA is proposed to be used to calculate the informativeness of each feature (source of information about the analyzed objects).

Data matrix \mathbf{X} represents the results of measuring some object parameters over time:

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} x_{1,1} & x_{1,2} & \dots & x_{1,n} \\ x_{2,1} & x_{2,2} & \dots & x_{2,n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{m,1} & x_{m,2} & \dots & x_{m,n} \end{pmatrix},$$

where m is the number of data vectors (number of rows); n — initial dimension of the data space (number of columns).

Before using PCA to analyze the training sample, it is necessary to perform autoscaling (centering and normalizing) of the data [8]. Each line of the matrix X in this case — are the values of preprocessed data, composed of parameters obtained from the system sensors at a discrete point in time.

The decomposition of the matrix \mathbf{X} in the form of a matrix equation using the principal component analysis method can be represented as follows:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E},$$

where index “ T ” is a transposition operation, as a result of which the matrix is rotated relative to its main diagonal, \mathbf{T} is the matrix of scores:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} t_{1,1} & t_{1,2} & \dots & t_{1,k} \\ t_{2,1} & t_{2,2} & \dots & t_{2,k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ t_{m,1} & t_{m,2} & \dots & t_{m,k} \end{pmatrix}.$$

Each row of the matrix \mathbf{T} is a projection of the preprocessed data vector onto k principal components, number of rows — m (number of time series), number of columns — k (number of PC vectors selected for projection) [9]. \mathbf{P} — loadings matrix:

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} p_{1,1} & p_{1,2} & \dots & p_{1,k} \\ p_{2,1} & p_{2,2} & \dots & p_{2,k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ p_{n,1} & p_{n,2} & \dots & p_{n,k} \end{pmatrix}.$$

Each column of the matrix \mathbf{P} is a vector of principal components, the number of rows is n (the dimension of the original data space), the number of columns is k (the number of PC vectors selected for projection) [9]. The loadings values p belong to the range $[-1; +1]$ and reflect the influence of a specific source variable on a given PC. \mathbf{E} — errors of residuals matrix: $\mathbf{E} = \mathbf{X} - \mathbf{TP}^T$.

Before calculating the informativeness of features, it is necessary to solve the problem of choosing the number of PC (k). To do this, sequentially, starting from unity, the values of explained residual variance (ERV) are calculated for each value of k using the formula:

$$ERV = 1 - \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n e_{ij}^2 / \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n x_{ij}^2,$$

where e_{ij} are elements of the matrix \mathbf{E} ; x_{ij} — elements of matrix \mathbf{X} .

Decision rule for choosing k : $ERV_k \geq \varepsilon$, where ε is chosen empirically depending on the specific CPS. Then the informativeness of the i -th feature with k principal components is calculated using the matrix \mathbf{P} according to the formula:

$$I_{fi} = \sqrt{\sum_{j=1}^k p_{ij}^2}. \quad (1)$$

Source identifiers are ordered by informativeness $I_{f1} \geq I_{f2} \geq \dots \geq I_{fn}$, and according to Guttman-Kaiser criterion [10], s sources are selected whose informativeness is bigger than the average informativeness:

$$I_{fi} > \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_{fi},$$

where I_{fi} is the informativeness of the i -th source; $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_{fi}$ — average informativeness of all sources under consideration; $i = 1, \dots, n$.

The scheme of the algorithm for the formation of informative features in problems of quantitative analysis of objects is presented in Fig. 2.

Experiment

In the experiment, real samples of vegetable oils were used as analyzed objects. Using the methods described in [11], an array of twelve cross-sensitive potentiometric sensors was manufactured. The composition of the sensors is given in Table 1.

Fig. 3 shows the appearance of the sensor array.

Potentiometric measurements were carried out in the following galvanic cell:



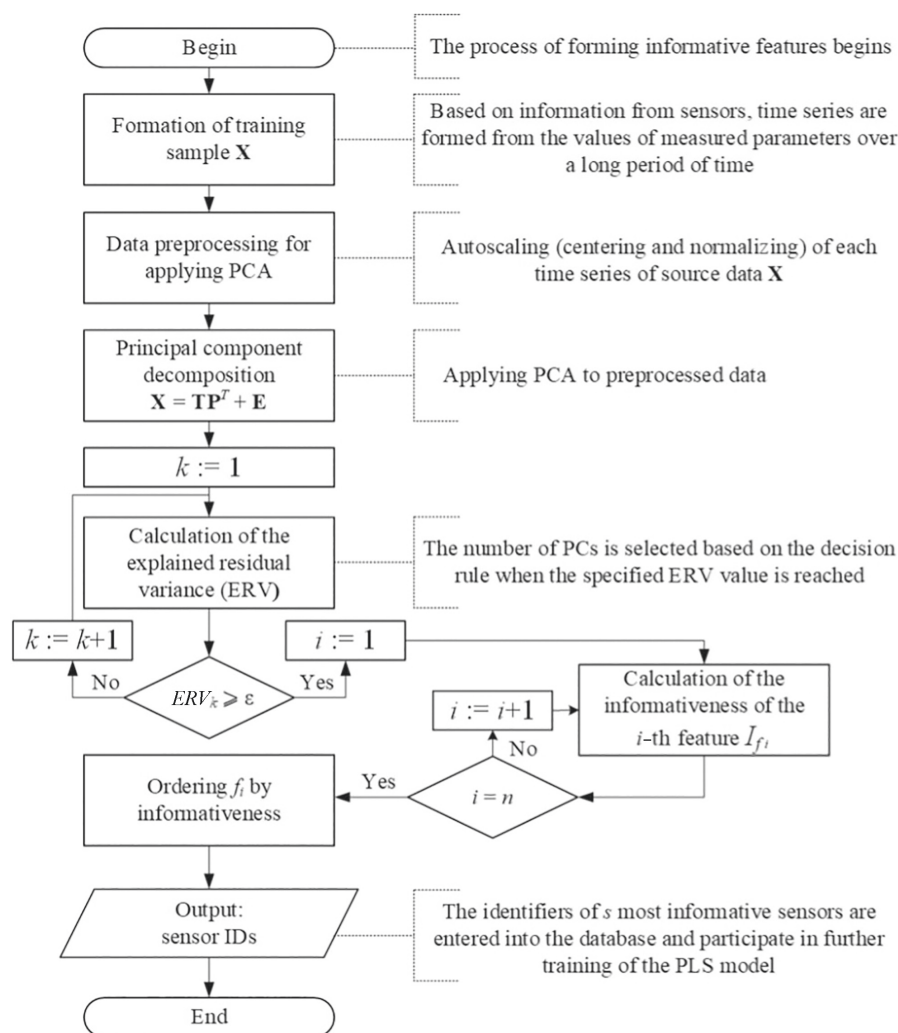


Fig. 2. Algorithm for the formation of informative features

The reference electrode was an ESr-10101 (Izmeritel'naya tekhnika, LLC, Moscow, Russia) silver chloride electrode filled with a saturated solution of

potassium chloride. Electrode responses were recorded after 3 min of equilibration in each analyzed emulsion on high input impedance multi-channel digital mV-meter KHAN-11 (Sensor Systems, LLC, St. Petersburg, Russia) connected to the personal computer for data acquisition and processing. Between measurements, the electrodes were stored in air.

Table 1. Composition of the array of sensors used in the experiment

Sensor identifier	Membrane material
A7	Polycrystalline mixture AgCl-Ag ₂ S
A14	LaF ₃ ceramic membrane doped with Eu
A25	Polycrystalline mixture AgI-Ag ₂ S
A26	Polycrystalline mixture AgBr-Ag ₂ S
A27	Polycrystalline mixture Ag ₂ S
G1	Metal electrode Au
G2	Metal electrode Sb
G4	Chalcogenide glass membrane Cu-Ag-As-Se
G5	Chalcogenide glass membrane Cu-Ag-As-Se-Te
G10	Chalcogenide glass membrane CdI ₂ -AgI-As ₂ S ₃
G11	Chalcogenide glass membrane PbS-AgI-As ₂ S ₃
G13	Chalcogenide glass membrane Ag ₂ S-As ₂ S ₃



Fig. 3. Appearance of sensors

The composition of the analyzed objects and the measurement technique are described in detail in [12]. The analyzed parameters were peroxide values, para-anisidine values and total tocopherols concentrations. Knowledge of these parameters can serve as an important indicator of the quality of vegetable oils and their possible falsification [13, 14]. For all samples, reference data were obtained for each of the above parameters based on standard methods. Multivariate data processing was performed using MATLAB R2023b (The MathWorks, Inc., USA) software.

Results and discussion

The model for the formation of informative features was applied to time series consisting of sensor responses immersed in vegetable oil samples of different compositions. The specified ERV value corresponded to the number of PCs $k = 5$. For clarity, Fig. 4 shows a graph of loadings for PC1 and PC2, which have a large impact on the final value of informativeness. As the absolute values of the coordinates of a point increase, the informativeness of the corresponding sensor increases.

The informativeness of the features according to the developed algorithm is calculated using formula (1) and is presented in Fig. 5. The average informativeness (\bar{I}) was 0.611. The most informative features are highlighted in blue on the histogram. Red-ox sensitive sensors carry the most information about the composition of the analyzed samples, which is consistent with the operating principles of the above sensors.

Of the twelve sensors in the array, the informativeness of five turned out to be higher than the average informativeness, which made it possible to significantly reduce the number of features used to build a classification and regression model. Reducing the computational costs of processing a data array has made it possible to increase the speed of response to production incidents.

Interpretation of multisensor system response was performed using partial least squares regression (PLS) [15]. The root mean square error (RMSECV) [16] was calculated according to the following formula, full cross-validation was used to calculate the indicator:

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{o=1}^w (y_{o,pred} - y_{o,real})^2}{w}},$$

where $y_{o,pred}$ — predicted value for the o -th oil sample; $y_{o,real}$ — values for the o -th oil sample obtained based on the reference methods; w — total number of samples.

Table 2. Results of applying PLS models with and without the developed method

Parameter (it range)	Method	Slope	Offset	RMSECV	R ²
Peroxide value (0–4), mEq/kg	Developed method	0.99	0.01	0.1	0.99
	Result from [12]	0.97	0.05	0.5	0.89
Para-anisidine value (0.5–3.8)	Developed method	0.97	0.17	0.2	0.91
	Result from [12]	0.76	0.43	0.8	0.67
Total tocopherols content (37–100.7), mg/100 g	Developed method	0.96	3.71	4.7	0.95
	Result from [12]	0.80	11.50	10.0	0.83

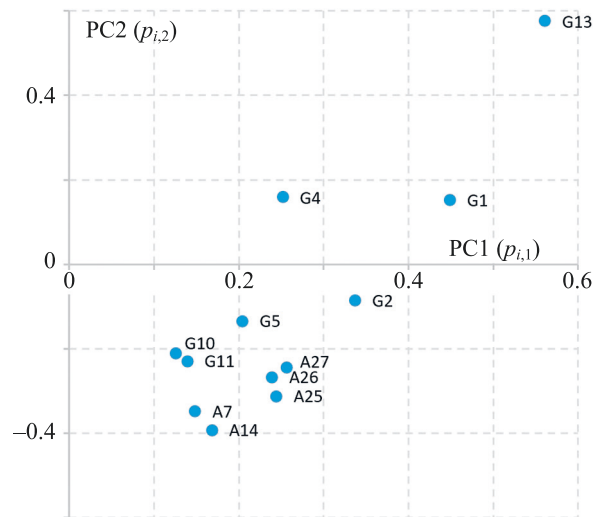


Fig. 4. Principal component analysis loadings plot for sensors used in the experiment

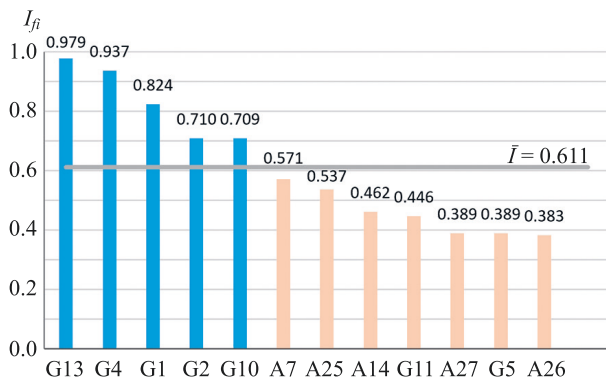


Fig. 5. Informativeness values for each sensor. \bar{I} — average informativeness

Table 2 provides a comparative analysis of PLS models obtained using the developed algorithm for generating a list of the most informative features and without it.

Thus, when using the developed method, due to the removal of noise sources of information, the root mean square error is noticeably reduced. The values of the R² metric tell us that the predictor variables in the model (sensor signals) after applying the method are able to explain 91–99 % of the fluctuations in the measured technological indicators.

Conclusion

This research proposes a method and describes an algorithm for the formation of informative features in problems of quantitative analysis of objects using vegetable oils as an example. The developed method makes it possible to increase the precision, recall and speed of multiclass classification and regression at subsequent stages. The proposed method is invariant to the dimensions and orders of magnitude from which the time series fed to the input of the algorithm are composed.

The method was tested on a data set obtained during an experiment with real samples of vegetable oils. The paper describes the composition of the sensors of the multisensor system used and the potentiometric measurement technique.

References

1. Caruana L., Francalanza E. A Safety 4.0 approach for collaborative robotics in the factories of the future. *Procedia Computer Science*, 2023, vol. 217, pp. 17847–1793. <https://doi.org/10.1016/j.procs.2022.12.378>
2. Zegzhda D.P., Vasilev U.S., Poltavtseva M.A., Kefelev I.F., Borovkov A.I. Advanced production technologies security in the era of digital transformation. *Voprosy kiberbezopasnosti*, 2018, no. 2(26), pp. 2–15. (in Russian). <https://doi.org/10.21681/2311-3456-2018-2-2-15>
3. Alulema D., Criado J., Iribarne L., Fernández-García A.J., Ayala R. SI4IoT: A methodology based on models and services for the integration of IoT systems. *Future Generation Computer Systems*, 2023, vol. 143, pp. 132–151. <https://doi.org/10.1016/j.future.2023.01.023>
4. Kivrak H., Karakusak M.Z., Watson S., Lennox B. Cyber-physical system architecture of autonomous robot ecosystem for industrial asset monitoring. *Computer Communications*, 2024, vol. 218, pp. 72–84. <https://doi.org/10.1016/j.comcom.2024.02.013>
5. Semenov V.V. Method for monitoring the state of elements of cyber-physical systems based on time series analysis. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2022, vol. 22, no. 6, pp. 1150–1158. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2022-22-6-1150-1158>
6. Wold S., Esbensen K., Geladi P. Principal component analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1987, vol. 2, no. 1–3, pp. 37–52. [https://doi.org/10.1016/0169-7439\(87\)80084-9](https://doi.org/10.1016/0169-7439(87)80084-9)
7. Yuan S., Yang M., Reniers G. Integrated process safety and process security risk assessment of industrial cyber-physical systems in chemical plants. *Computers in Industry*, 2024, vol. 155, pp. 104056. <https://doi.org/10.1016/j.compind.2023.104056>
8. Tonin F., Tao Q., Patrinos P., Suykens J. Deep Kernel Principal Component Analysis for multi-level feature learning. *Neural Networks*, 2024, vol. 170, pp. 578–595. <https://doi.org/10.1016/j.neunet.2023.11.045>
9. Yamaguchi T., Yamashita Y. Multi-target regression via target combinations using principal component analysis. *Computers & Chemical Engineering*, 2024, vol. 181, pp. 108510. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2023.108510>
10. Cangelosi R., Goriely A. Component retention in principal component analysis with application to cDNA microarray data. *Biology Direct*, 2007, vol. 2, pp. 2. <https://doi.org/10.1186/1745-6150-2-2>
11. Vlasov Yu.G., Bychkov E.A., Legin A.V. Chalcogenide glass chemical sensors: Research and analytical applications. *Talanta*, 1994, vol. 41, no. 6, pp. 1059–1063. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(94\)00124-3](https://doi.org/10.1016/0039-9140(94)00124-3)
12. Semenov V., Volkov S., Khaydukova M., Fedorov A., Lisitsyna I., Kirsanov D., Legin A. Determination of three quality parameters in vegetable oils using potentiometric e-tongue. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2019, vol. 75, pp. 75–80. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2018.09.015>
13. Gromadzka J., Wardencki W. Trends in edible vegetable oils analysis. Part A. Determination of different components of edible oils — a

The obtained results were compared with previously known ones. Comparison allows us to conclude that removing noise information from individual sources can significantly reduce the root mean square error, which will allow the developed method to be used both in systems for detecting deviations in production processes and for the purpose of expressly identifying counterfeits.

During the research, an interdisciplinary approach was used to expand the capabilities of modern methods of quantitative analysis of objects at “Industry 4.0” facilities, where there is a colossal number of sensors and it is necessary to determine a set of signals that make it possible to obtain useful information about the analyzed object or processes.

Литература

1. Caruana L., Francalanza E. A Safety 4.0 approach for collaborative robotics in the factories of the future // *Procedia Computer Science*. 2023. V. 217. P. 17847–1793. <https://doi.org/10.1016/j.procs.2022.12.378>
2. Зегжда Д.П., Васильев Ю.С., Полтавцева М.А., Кефели И.Ф., Боровков А.И. Кибербезопасность прогрессивных производственных технологий в эпоху цифровой трансформации // *Вопросы кибербезопасности*. 2018. № 2(26). С. 2–15. <https://doi.org/10.21681/2311-3456-2018-2-2-15>
3. Alulema D., Criado J., Iribarne L., Fernández-García A.J., Ayala R. SI4IoT: A methodology based on models and services for the integration of IoT systems // *Future Generation Computer Systems*. 2023. V. 143. P. 132–151. <https://doi.org/10.1016/j.future.2023.01.023>
4. Kivrak H., Karakusak M.Z., Watson S., Lennox B. Cyber-physical system architecture of autonomous robot ecosystem for industrial asset monitoring // *Computer Communications*. 2024. V. 218. P. 72–84. <https://doi.org/10.1016/j.comcom.2024.02.013>
5. Семенов В.В. Метод мониторинга состояния элементов киберфизических систем на основе анализа временных рядов // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2022. Т. 22. № 6. С. 1150–1158. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2022-22-6-1150-1158>
6. Wold S., Esbensen K., Geladi P. Principal component analysis // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 1987. V. 2. N 1–3. P. 37–52. [https://doi.org/10.1016/0169-7439\(87\)80084-9](https://doi.org/10.1016/0169-7439(87)80084-9)
7. Yuan S., Yang M., Reniers G. Integrated process safety and process security risk assessment of industrial cyber-physical systems in chemical plants // *Computers in Industry*. 2024. V. 155. P. 104056. <https://doi.org/10.1016/j.compind.2023.104056>
8. Tonin F., Tao Q., Patrinos P., Suykens J. Deep Kernel Principal Component Analysis for multi-level feature learning // *Neural Networks*. 2024. V. 170. P. 578–595. <https://doi.org/10.1016/j.neunet.2023.11.045>
9. Yamaguchi T., Yamashita Y. Multi-target regression via target combinations using principal component analysis // *Computers & Chemical Engineering*. 2024. V. 181. P. 108510. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2023.108510>
10. Cangelosi R., Goriely A. Component retention in principal component analysis with application to cDNA microarray data // *Biology Direct*. 2007. V. 2. P. 2. <https://doi.org/10.1186/1745-6150-2-2>
11. Vlasov Yu.G., Bychkov E.A., Legin A.V. Chalcogenide glass chemical sensors: Research and analytical applications // *Talanta*. 1994. V. 41. N 6. P. 1059–1063. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(94\)00124-3](https://doi.org/10.1016/0039-9140(94)00124-3)
12. Semenov V., Volkov S., Khaydukova M., Fedorov A., Lisitsyna I., Kirsanov D., Legin A. Determination of three quality parameters in vegetable oils using potentiometric e-tongue // *Journal of Food Composition and Analysis*. 2019. V. 75. P. 75–80. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2018.09.015>
13. Gromadzka J., Wardencki W. Trends in edible vegetable oils analysis. Part A. Determination of different components of edible oils — a

- review. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 2011, vol. 61, no. 1, pp. 33–43. <https://doi.org/10.2478/v10222-011-0002-z>
14. Martinez-Velasco J.D., Filomena-Ambrosio A., Garzon-Castro C.L. Technological tools for the measurement of sensory characteristics in food: A review. *F1000Research*, 2024, no. 12, pp. 340. <https://doi.org/10.12688/f1000research.131914.2>
 15. Geladi P., Kowalski B.R. Partial least-squares regression: a tutorial. *Analytica Chimica Acta*, 1986, vol. 185, pp. 1–17. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(86\)80028-9](https://doi.org/10.1016/0003-2670(86)80028-9)
 16. *Pattern Recognition and Machine Learning*. Ed. by C.M. Bishop. Springer-Verlag New York, 2006, XX, 778 p. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-45528-0>

Author

Viktor V. Semenov — PhD, Senior Researcher, St. Petersburg Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 199178, Russian Federation, [sc 57204123255](https://orcid.org/0000-0002-7216-769X), <https://orcid.org/0000-0002-7216-769X>, v.semenov@spcras.ru

Received 26.02.2024

Approved after reviewing 26.03.2024

Accepted 16.05.2024

- review // *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*. 2011. V. 61. N 1. P. 33–43. <https://doi.org/10.2478/v10222-011-0002-z>
14. Martinez-Velasco J.D., Filomena-Ambrosio A., Garzon-Castro C.L. Technological tools for the measurement of sensory characteristics in food: A review // *F1000Research*. 2024. N 12. P. 340. <https://doi.org/10.12688/f1000research.131914.2>
 15. Geladi P., Kowalski B.R. Partial least-squares regression: a tutorial // *Analytica Chimica Acta*. 1986. V. 185. P. 1–17. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(86\)80028-9](https://doi.org/10.1016/0003-2670(86)80028-9)
 16. *Pattern Recognition and Machine Learning* / ed. by C.M. Bishop. Springer-Verlag New York, 2006. XX, 778 p. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-45528-0>

Автор

Семенов Виктор Викторович — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр Российской академии наук, Санкт-Петербург, 199178, Российская Федерация, [sc 57204123255](https://orcid.org/0000-0002-7216-769X), <https://orcid.org/0000-0002-7216-769X>, v.semenov@spcras.ru

Статья поступила в редакцию 26.02.2024

Одобрена после рецензирования 26.03.2024

Принята к печати 16.05.2024



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-431-437

УДК 538.958

Совместное легирование тетрабората лития переходными и щелочными металлами

Иван Александрович Захарчук^{1✉}, Даниил Саюзович Дайбаге²,
Анна Владимировна Осадченко³, Михаил Игоревич Данилкин⁴,
Сергей Александрович Амброзевич⁵, Александр Сергеевич Селюков⁶

^{1,2,3,4,5,6} Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Российская Федерация

^{1,6} Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Российская Федерация

⁶ Московский политехнический университет, Москва, 107023, Российская Федерация

¹ zakharchukwork@mail.ru✉, <https://orcid.org/0000-0002-1502-6460>

² daibagya@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1944-1546>

³ osadchenkoav@student.bmstu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9556-4885>

⁴ mihhail.danilkin@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9540-1728>

⁵ s.ambrozovich@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3906-0735>

⁶ selyukov@lebedev.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4007-6291>

Аннотация

Введение. Выполнено исследование люминесцентных свойств тканеэквивалентных детекторов, изготовленных на основе тетрабората лития, легированного магнием, марганцем и оловом. Анализ полученных результатов позволяет подтвердить комплексность центров свечения в тетраборате лития без использования методов структурного анализа. Впервые продемонстрировано и объяснено влияние способа и порядка введения примесей на запасающие свойства исследованных материалов. **Метод.** Синтез основы тетрабората лития выполнен при реакции борной кислоты и карбоната лития. Связующим материалом являлся оксид кремния. Добавление магния, марганца и олово происходило как при синтезе самой основы, так и методом вторичного легирования. Конечной стадией синтеза стало спрессовывание порошка в таблетки и спекание при 1158 К в атмосфере аргона. Регистрация сигнала фотолюминесценции и катодолюминесценции осуществлена с помощью спектрометров с ПЗС-матрицами. Для возбуждения катодолюминесценции применялся портативный импульсный ускоритель электронов. Термически стимулированная люминесценция регистрировалась после предварительного возбуждения электронным пучком с помощью термолюминесцентного дозиметрического считывателя с нагревателем и фотоэлектронным умножителем. **Основные результаты.** Получены спектры фотолюминесценции, катодолюминесценции и кривые термически стимулированной люминесценции для пяти образцов тетрабората лития с различными примесями в виде магния, марганца и олова. Выполнено сравнение полученных результатов с целью выявления закономерностей зависимости интенсивности люминесценции от состава легирующих компонент и порядка их добавления. Установлено, что методика синтеза и порядок вхождения примеси в основу тетрабората лития влияет на люминесцентные свойства вещества. Выдвинуто предположение, что одна из примесей встраивается в борокислородный каркас, а вторая располагается на позиции катиона. Существующая конкуренция примесей за катионную позицию приводит к следующему результату. Легирование олова обеспечивает увеличение количества центров свечения марганца и в значительной мере сенситбилизирует его люминесценцию, в то время как легирование магния приводит к обратному результату. **Обсуждение.** На основе исследованных материалов возможно создание перспективных тканеэквивалентных детекторов с кардинально различными люминесцентными свойствами: в зависимости от доз ионизирующего излучения требуется использование материала с разной чувствительностью и радиационной стойкостью. Таким образом, изготовление детекторов на основе тетрабората лития и описанных примесей в будущем позволит создать перспективную группу детекторов ионизирующего излучения с различными свойствами.

Ключевые слова

фотолюминесценция, катодолюминесценция, термически стимулированная люминесценция, тетраборат лития, легирование, тканеэквивалентность

© Захарчук И.А., Дайбаге Д.С., Осадченко А.В., Данилкин М.И., Амброзевич С.А., Селюков А.С., 2024

Ссылка для цитирования: Захарчук И.А., Дайбаге Д.С., Осадченко А.В., Данилкин М.И., Амброзевич С.А., Селюков А.С. Совместное легирование тетрабората лития переходными и щелочными металлами // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 3. С. 431–437. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-431-437

Lithium tetraborate co-doping with transition and alkali metals

Ivan A. Zakharchuk¹✉, Daniil S. Daibagya², Anna V. Osadchenko³, Mihail I. Danilkin⁴,
Sergei A. Ambrozevich⁵, Aleksandr S. Selyukov⁶

^{1,2,3,4,5,6} Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation

^{1,6} Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russian Federation

⁶ Moscow Polytechnic University, Moscow, 107023, Russian Federation

¹ zakharchukwork@mail.ru✉, <https://orcid.org/0000-0002-1502-6460>

² daibagya@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1944-1546>

³ osadchenkoav@student.bmstu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9556-4885>

⁴ mihail.danilkin@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9540-1728>

⁵ s.ambrozevich@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3906-0735>

⁶ selyukov@lebedev.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4007-6291>

Abstract

Luminescent properties of tissue-equivalent detectors have been studied. The detectors are made of lithium tetraborate and doped with magnesium, manganese, or tin. Analysis of the results obtained makes it possible to confirm the complexity of luminescence centers in lithium tetraborate without using structural analysis methods. For the first time, the effect of the method and order of introducing impurities on the storage properties of the studied materials was demonstrated and explained. The synthesis of the lithium tetraborate host occurred through the reaction of H_3BO_3 and Li_2CO_3 . The binding agent was SiO_2 . Magnesium, manganese, or tin dopants were introduced during the synthesis of the host or later. The final stage of the synthesis was pressing of the powder into tablets and sintering in argon at 1158 K. The photoluminescence and pulsed cathodoluminescence signals were recorded by CCD-spectrometers. Portable pulsed electron accelerator was used for excitation of cathodoluminescence. Thermally stimulated luminescence was recorded by a special dosimetric reader with a heater and photo multiplier tube after exposure of the samples to an electron beam. Photoluminescence spectra, cathodoluminescence spectra, and glow curves were obtained for five samples of lithium tetraborate with various impurities, namely, magnesium, manganese, and tin. A comparison of the results was made to identify how the intensity signals depend on the amount of impurities and order of their introduction. It was found that the synthesis procedure and the order of introducing the dopants affect the luminescent properties of the materials. It has been suggested that the impurities take different positions in the lithium tetraborate structure. Predominant introduction of a particular impurity at a particular site leads to the following result. Doping with tin provides an increase in the number of luminescence centers of manganese and significantly sensitizes its luminescence, while doping with magnesium leads to the opposite result. The results indicate that it is possible to create advanced tissue-equivalent detectors with tailored luminescent. Depending on the dose of ionizing radiation, the use of material with different sensitivity and radiation resistance is required. Thus, the production of detectors based on lithium tetraborate and the described impurities in the future will give an opportunity to create a promising group of ionizing radiation detectors with various properties.

Keywords

photoluminescence, cathodoluminescence, thermally stimulated luminescence, lithium tetraborate, doping, tissue-equivalence

For citation: Zakharchuk I.A., Daibagya D.S., Osadchenko A.V., Danilkin M.I., Ambrozevich S.A., Selyukov A.S. Lithium tetraborate co-doping with transition and alkali metals. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 431–437 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-431-437

Введение

В настоящее время принципы отложенной регистрации люминесценции используются во многих областях: при визуализации биологических процессов в тканях, персональной дозиметрии, изучении пучков частиц в ускорителях, при радиационном упрочнении изоляции проводов и обработке различных полимеров [1–4]. Остается недостаточно изученным вопрос: «Существует ли материал, который будет обладать всеми необходимыми для решения перечисленных задач свойствами, такими как тканеэквивалентность (свойство детектора радиации имитировать человеческую ткань с точки зрения взаимодействия с ионизирующим излучением), радиационная стойкость и одинаковая восприимчивость к дозам ионизирующего излучения

различной величины?» Каждый из уже существующих дозиметрических материалов обладает каким-либо недостатком, который ограничивает его использование в той или иной сфере: детекторы на основе фтористого лития деградируют под воздействием высоких доз излучения [5, 6], Al_2O_3 -детекторы массового производства обладают как тканеэквивалентностью, так и радиационной стойкостью, однако требуют введения множества поправок в области поглощенных доз до 100 Гр, что значительно усложняет процесс считывания [7]. Однако тетраборат лития $Li_2B_4O_7$ (ЛТБ) лишен этих недостатков. Данный материал одновременно имеет высокую радиационную стойкость, линейность дозового отклика в области 1–150 Гр [8], тканеэквивалентность [9], а фединг (потеря дозовой информации, т. е. при ее считывании методом оптической или тер-

мической стимуляции интенсивность люминесценции по прошествии времени и для свежеоблученных образцов будет отличаться) практически отсутствует [10]. Легирование основы ЛТБ различными примесями позволяет получить материалы с отличающимися люминесцентными свойствами. При этом результат зависит от того, на какую позицию встроится примесь: катионную (позицию лития) или в борокислородный каркас [11, 12]. В первом случае материал получится чувствительным, с высокой интенсивностью люминесценции и регистрируемым сигналом электронного парамагнитного резонанса, во втором, результат может быть непредсказуем. В основном ЛТБ подвергается легированию медью, серебром и марганцем [13, 14]. Центрами люминесценции в таком материале являются дефекты кристаллической решетки. Дефекты могут быть как собственными, так и примесными, которые появляются в результате внедрения примеси в борокислородный каркас [12, 15]. Именно этим обусловлена важность грамотного выбора примеси.

Таким образом, несмотря на большое количество научных работ в области изготовления на основе ЛТБ и различных примесей детектирующих материалов, объяснению механизмов встраивания примесей в структуру ЛТБ уделялось мало внимания.

Цель настоящей работы — анализ люминесцентных свойств ЛТБ, легированного магнием (Mg), марганцем (Mn) и оловом (Sn) с различными примесями, что в дальнейшем позволит создать детектирующий материал с эксплуатационно гибкими и настраиваемыми на стадии синтеза свойствами.

Методика эксперимента

Исследуемые образцы ЛТБ изготавливались согласно методике, подробно описанной в работах [16, 17]. Основа ЛТБ — продукт реакции борной кислоты (H_3BO_3) и карбоната лития (Li_2CO_3), в качестве связующего вещества выступает оксид кремния (SiO_2), образуя гидрофобную пленку на поверхности микрокристаллов тетрабората. Легирование и последующие этапы синтеза образцов на основе ЛТБ возможны в двух вариантах. Синтез первого типа (C1) подразумевает непрерывное добавление капель раствора вещества, содержащего примесь, в реакционный сосуд еще во время протекания реакции H_3BO_3 и Li_2CO_3 . Затем образец подвергается сушке при температуре 378 К в течение 12–15 ч и отжигу при 873 К в атмосфере аргона в течение 2 ч. Такие образцы будут далее обозначаться как ЛТБ:А или ЛТБ:А,Б, в случае, если легирующих примесей несколько. Синтез второго типа (C2) отличается тем, что чистый ЛТБ, либо ЛТБ:А легируется после отжига, затем процедура сушки и отжига повторяется. Такие образцы обозначаются ЛТБ + А или ЛТБ:А + Б, в случае, если легирующих примесей несколько. Финальная стадия изготовления образцов одинакова в обоих случаях. Остывший порошок спрессовывается в таблетки и подвергается спеканию в атмосфере аргона при температурах 1153–1173 К в течение продолжительного времени. На основании данного подхода и типов синтеза были изготовлены пять образцов:

ЛТБ:Sn + Mn (C1 + C2), ЛТБ:Mn (C1), ЛТБ:Mn + Mg (C1 + C2), ЛТБ + Mn (C2) и ЛТБ:Mn,Mg (C1).

Спектры фотолюминесценции измерены при комнатной температуре при возбуждении азотным лазером ЛГИ-21. Средняя мощность лазерного излучения составила 2,5 мВт со средней длительностью импульсов 10 нс, частота повторения импульсов — 100 Гц. Излучение лазера было направлено в конденсорную линзу через зеркало, фотолюминесценция образца фокусировалась аналогичной линзой и через светофильтр попадала в приемное окно спектрометра Ocean Optics S2000 с компьютерным управлением. Рабочий диапазон длин волн спектрометра 300–900 нм. С целью подавления шумов было установлено время накопления сигнала 5 мин.

Для возбуждения катодолуминесценции использован импульсный портативный ускоритель электронов «Радан-эксперт» с длительностью импульсов 2 нс и максимальной энергией электронов 260 кэВ [18]. Спектры катодолуминесценции регистрировались с помощью спектрометра Ocean Optics Maya 2000 Pro с рабочим диапазоном длин волн 200–1100 нм, время накопления составило 50 мс [19, 20].

Термически стимулированная люминесценция (ТСЛ) образцов регистрировалась с помощью считывателя ДВГ-2М установки «Доза-ТЛД» при скорости нагрева 1 К/с. Получение сигнала происходило после возбуждения электронным пучком в виде двух импульсов ускорителя «Радан-эксперт» и паузы в 30 с, связанной с ручной загрузкой в барабан считывателя каждого образца после воздействия на него ионизирующего излучения. Средняя поглощенная доза для образца диаметром 4 мм равна 250 Гр.

Результаты и их обсуждение

На основании полученного спектра фотолюминесценции (рис. 1) в области 500–700 нм наблюдается характерный пик свечения двухзарядного Mn [21], соответствующий переходу $^4T_1(^4G) \rightarrow ^6A_1(^6S)$.

Возбуждение на длине волны 337,1 нм находится вне границ иных возбуждений, вызванных процессами

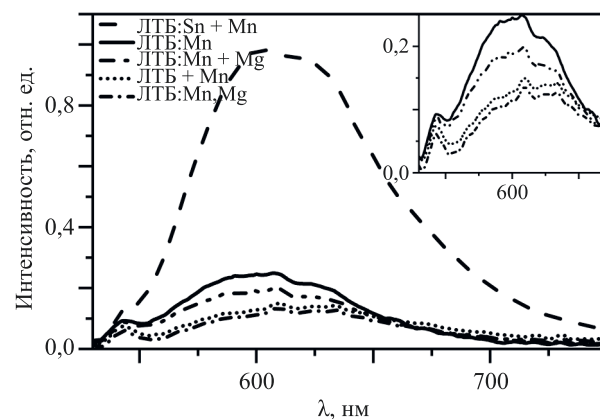


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции для исследуемых образцов

Fig. 1. Photoluminescence spectra for the studied samples

передачи энергии от любого из известных сенсibilизаторов [17]. В таком случае будет справедливым считать, что наблюдаемая интенсивность пропорциональна весовому проценту двухзарядного Mn, вошедшему на позицию катиона в структуре ЛТБ. Видно (рис. 1), что интенсивность фотолюминесценции ЛТБ:Sn + Mn в четыре раза выше, чем у ЛТБ:Mn. Таким образом, можно сделать вывод, что тип синтеза и последовательность легирования вероятно оказывают влияние на количество оптически активного Mn. Однако, сравнивая спектры ЛТБ:Mn и ЛТБ + Mn, можно заметить, что интенсивность фотолюминесценции образца ЛТБ + Mn в два раза меньше, чем у ЛТБ:Mn. В таком случае увеличение количества оптически активного Mn нельзя объяснить методикой синтеза. Вероятно, ключевую роль играет соактиватор в виде Sn, который увеличивает количество центров свечения Mn^{2+} . Отметим, что использование в качестве соактиватора Mg приводит к противоположному результату. Интенсивность фотолюминесценции ЛТБ:Mn + Mg в пять раз ниже интенсивности фотолюминесценции ЛТБ:Sn + Mn, а интенсивность фотолюминесценции ЛТБ:Mn,Mg в 8,5 раз ниже интенсивности фотолюминесценции ЛТБ:Sn + Mn. Таким образом, легирование Mg уменьшает количество центров свечения Mn^{2+} .

При сравнении спектров импульсной катодолуминесценции, наибольшая интенсивность наблюдается у образца ЛТБ:Sn + Mn (рис. 2).

Также заметим, что использование соактиватора в виде Sn оказывает на катодолуминесценцию значительно более сильное влияние. Интенсивность свечения образца ЛТБ:Sn + Mn в 7 раз больше интенсивности образца ЛТБ:Mn. Таким образом, легирование Sn не только увеличивает количество центров свечения, но и обеспечивает передачу энергии возбуждения к центрам свечения Mn^{2+} . Такой результат подтверждает идею о том, что одна из примесей встраивается в борокислородный каркас, а вторая располагается рядом на позиции катиона. Вместе с тем между сенсibilизатором и Mn^{2+} необходимо обеспечить тесный контакт, в противном случае энергия не будет передаваться из-за наличия у Mn запрещенных переходов. Обозначаться

такая структура будет как $Me_7O_4-Me_{Li}$ [11]. Обычно в борокислородный каркас встраивается та примесь, которая способна образовать прочную химическую связь с кислородом в тетраэдрической конфигурации (MeO_4), а щелочные и щелочноземельные металлы выступают в качестве компенсатора заряда. Отметим, что в научных работах имеется информация о случаях встраивания примесей в решетку боратов [22]. В таком случае получается, что Sn выигрывает конкуренцию за позицию в борокислородном каркасе у Mn, тем самым увеличивая количество двухзарядного Mn на позиции катиона. Более того, комплексы $Sn_7O_4-Mn_{Li}$ обеспечивают эффективную передачу энергии возбуждения на двухзарядный Mn, тем самым существенно увеличивая эффективность катодолуминесценции. Mg же действует, наоборот, встраиваясь на позиции катиона и занимая позиции Mn, тем самым значительно снижая интенсивность люминесценции.

Представленные кривые ТСЛ (рис. 3) получены при высокой дозе облучения для одного образца (250 Гр), однако радиационная деградация материала была незначительна.

Можно заметить две группы пиков в областях 310–370 К и 405–550 К. Первая группа стремится к федингу и не используется для получения дозовой информации [23] при считывании материала. Тем не менее между интенсивностями люминесценции этой группы пиков и катодолуминесценции заметно сходство: в обоих случаях образец ЛТБ:Sn + Mn имеет наибольшую интенсивность, а ЛТБ:Mn,Mg — наименьшую. Для остальных образцов наблюдаются схожие закономерности. Такая корреляция интенсивности импульсной катодолуминесценции и ТСЛ ниже 400 К в том числе подтверждает ранее выдвинутые предположения о структуре центра свечения в рассматриваемом материале. Рабочий максимум ТСЛ, находящийся выше 400 К и участвующий в получении дозовой информации с образца (детектора), получается благодаря освобождению дырочных носителей заряда с более глубоких центров захвата. Последующая рекомбинация освобожденной дырки с электроном, находящимся вблизи Mn^{2+} , обеспечивает возбуждение Mn^{2+} при ТСЛ [24].

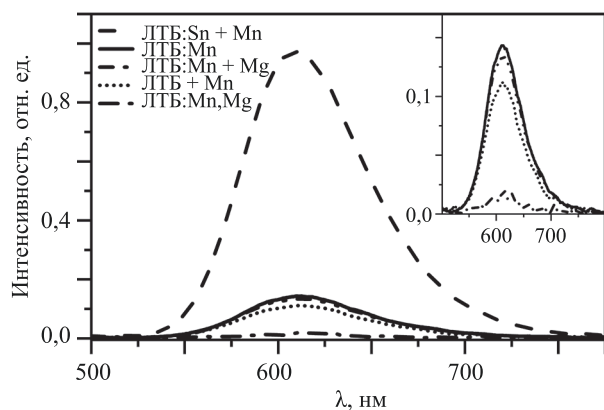


Рис. 2. Спектры импульсной катодолуминесценции для исследуемых образцов

Fig. 2. Pulsed cathodoluminescence spectra for the studied samples

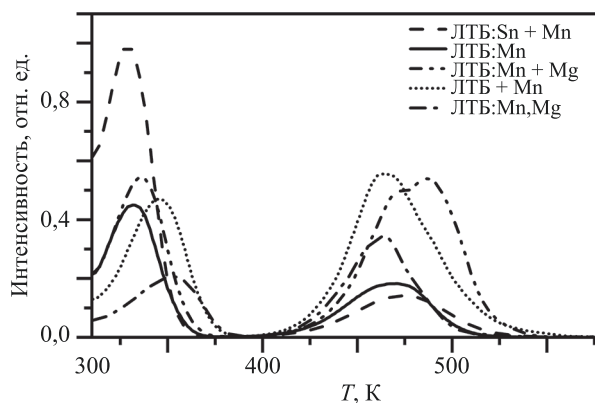


Рис. 3. Кривые термически стимулированной люминесценции для исследуемых образцов

Fig. 3. TSL curves for the studied samples

Важно отметить, что носители заряда, участвовавшие в формировании низкотемпературного пика, не будут участвовать в формировании высокотемпературного, так как перезахват более глубокими по энергиям ловушками невозможен. Таким образом, в случае, когда требуется получить детектирующий материал с высокой чувствительностью, необходимо добиться понижения интенсивности пика ТСЛ ниже 400 К и повышения выше 400 К.

Заключение

Исследованы спектры фотолюминесценции, импульсной катодолюминесценции и кривые термически стимулированной люминесценции. На основании полученных результатов установлено, что совместное легирование тетрабората лития марганцем и оловом, либо марганцем и магнием приводит к совершенно разным результатам. Олово, встраиваясь в каркас тетрабората

лития, вытесняет марганец на катионную позицию. Такая ситуация приводит к генерации дополнительных центров свечения и значительно увеличивает эффективность сенсibilизации. Высокая радиационная стойкость и относительно невысокая интенсивность рабочего пика термически стимулированной люминесценции у такого материала позволит использовать его в качестве детектора больших доз ионизирующих излучений. Магний, выступая в качестве примеси, сам встраивается на позиции катиона, вытесняя марганец в борокислородный каркас. Это объясняется тем фактом, что магний не может выиграть конкуренцию с уже стабилизированным в каркасе марганцем и эффективно взаимодействует лишь с марганцем в катионных позициях. При его введении в уже отожженный тетраборат лития марганца можно добиться повышения интенсивности рабочего пика термически стимулированной люминесценции с целью повышения чувствительности детектирующего материала.

Литература

1. Sun S.K., Wang H.F., Yan X.P. Engineering persistent luminescence nanoparticles for biological applications: from biosensing/bioimaging to theranostics // *Accounts of Chemical Research*. 2018. V. 51. N 5. P. 1131–1143. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00619>
2. McKeever S.W.S., Sholom S., Chandler J.R. Developments in the use of thermoluminescence and optically stimulated luminescence from mobile phones in emergency dosimetry // *Radiation Protection Dosimetry*. 2020. V. 192. N 2. P. 205–235. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncaa208>
3. Christensen J.B., Togno M., Nesteruk K.P., Psoroulas S., Meer D., Weber D.Ch., Lomax T., Yukihara E.G., Safai S. Al₂O₃:C optically stimulated luminescence dosimeters (OSLDs) for ultra-high dose rate proton dosimetry // *Physics in Medicine & Biology*. 2021. V. 66. N 8. P. 085003. <https://doi.org/10.1088/1361-6560/abe554>
4. Степанов В.А., Деменков П.В., Никулина О.В. Радиационное упрочнение и оптические свойства материалов на основе SiO₂ // *Известия высших учебных заведений. Ядерная энергетика*. 2021. № 1. С. 143–153. <https://doi.org/10.26583/npe.2021.1.13>
5. Lin W., Boccard M., Zhong S., Paratte V., Jeangros Q., Antognini L., Dréon J., Cattin J., Thomet J., Liu Z., Chen Z., Liang Z., Gao P., Shen H., Ballif Ch. Degradation mechanism and stability improvement of dopant-free ZnO/LiF/Al electron nanocontacts in silicon heterojunction solar cells // *ACS Applied Nano Materials*. 2020. V. 3. N 11. P. 11391–11398. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02475>
6. Maye F., Turak A. LiF nanoparticles enhance targeted degradation of organic material under low dose X-ray irradiation // *Radiation*. 2021. V. 1. N 2. P. 131–144. <https://doi.org/10.3390/radiation1020012>
7. Liu K., Velasquez B., Schüler E. High-dose and ultra-high dose rate (UHDR) evaluation of Al₂O₃:C optically stimulated luminescent dosimeter nanoDots and powdered LiF:Mg,Ti thermoluminescent dosimeters for radiation therapy applications // *Medical Physics*. 2024. V. 51. N 3. P. 2311–2319. <https://doi.org/10.1002/mp.16832>
8. Ravikumar N., Kumar R.A. Synthesis and thermoluminescence properties of Li₂B₄O₇: Sm phosphor for dosimetry applications // *Materials Today: Proceedings*. 2019. V. 18. Part. 4. P. 1716–1723. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.268>
9. de Oliveira L.S.S., de Souza L.F., Donald G.G., D'Emidio M.F.S., De Lima Ferreira Novais A., Souza D. Challenges in personal and clinical dosimetry using Li₂B₄O₇ and MgB₄O₇ as TLD and OSLD // *Brazilian Journal of Radiation Sciences*. 2022. V. 10. N 2A. <https://doi.org/10.15392/bjrs.v10i2A.2019>
10. Chopra V., Dhoble S.J., Gupta K.K., Singh A., Pandey A. Thermoluminescence of Li₂B₄O₇:Cu phosphor exposed to proton beam for dosimetric application // *Radiation Measurements*. 2018. V. 118. P. 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2018.05.002>
11. Danilkin M.I., Koksharov Yu.A., Romet I., Seeman V.O., Vereschagina N.Yu., Zubov A.I., Selyukov A.S. Manganese

References

1. Sun S.K., Wang H.F., Yan X.P. Engineering persistent luminescence nanoparticles for biological applications: from biosensing/bioimaging to theranostics. *Accounts of Chemical Research*, 2018, vol. 51, no. 5, pp. 1131–1143. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00619>
2. McKeever S.W.S., Sholom S., Chandler J.R. Developments in the use of thermoluminescence and optically stimulated luminescence from mobile phones in emergency dosimetry. *Radiation Protection Dosimetry*, 2020, vol. 192, no. 2, pp. 205–235. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncaa208>
3. Christensen J.B., Togno M., Nesteruk K.P., Psoroulas S., Meer D., Weber D.Ch., Lomax T., Yukihara E.G., Safai S. Al₂O₃:C optically stimulated luminescence dosimeters (OSLDs) for ultra-high dose rate proton dosimetry. *Physics in Medicine & Biology*, 2021, vol. 66, no. 8, pp. 085003. <https://doi.org/10.1088/1361-6560/abe554>
4. Stepanov V.A., Demenkov P.V., Nikulina O.V. Radiation hardening and optical properties of materials based on SiO₂. *Nuclear Energy and Technology*, 2021, vol. 7. no. 2, pp. 145–155. <https://doi.org/10.3897/nucet.7.69926>
5. Lin W., Boccard M., Zhong S., Paratte V., Jeangros Q., Antognini L., Dréon J., Cattin J., Thomet J., Liu Z., Chen Z., Liang Z., Gao P., Shen H., Ballif Ch. Degradation mechanism and stability improvement of dopant-free ZnO/LiF/Al electron nanocontacts in silicon heterojunction solar cells. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, vol. 3, no. 11, pp. 11391–11398. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02475>
6. Maye F., Turak A. LiF Nanoparticles Enhance Targeted Degradation of Organic Material under Low Dose X-ray Irradiation. *Radiation*, 2021, vol. 1, no. 2, pp. 131–144. <https://doi.org/10.3390/radiation1020012>
7. Liu K., Velasquez B., Schüler E. High-dose and ultra-high dose rate (UHDR) evaluation of Al₂O₃:C optically stimulated luminescent dosimeter nanoDots and powdered LiF:Mg,Ti thermoluminescent dosimeters for radiation therapy applications. *Medical Physics*, 2024, vol. 51, no. 3, pp. 2311–2319. <https://doi.org/10.1002/mp.16832>
8. Ravikumar N., Kumar R. A. Synthesis and thermoluminescence properties of Li₂B₄O₇:Sm phosphor for dosimetry applications. *Materials Today: Proceedings*, 2019, vol. 18, part. 4, pp. 1716–1723. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.268>
9. de Oliveira L.S.S., de Souza L.F., Donald G.G., D'Emidio M.F.S., De Lima Ferreira Novais A., Souza D. Challenges in personal and clinical dosimetry using Li₂B₄O₇ and MgB₄O₇ as TLD and OSLD. *Brazilian Journal of Radiation Sciences*, 2022, vol. 10, no. 2A. <https://doi.org/10.15392/bjrs.v10i2A.2019>
10. Chopra V., Dhoble S.J., Gupta K.K., Singh A., Pandey A. Thermoluminescence of Li₂B₄O₇:Cu phosphor exposed to proton beam for dosimetric application. *Radiation Measurements*, 2018, vol. 118, pp. 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2018.05.002>

- agglomeration and radiation damage in doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // *Radiation Measurements*, 2019, V. 126, P. 106134. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2019.106134>
12. Shpotyuk O., Adamiv V., Teslyuk I., Ingram A., Demchenko P. Probing vacancy-type free-volume defects in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystal by positron annihilation lifetime spectroscopy // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018, V. 112, P. 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.08.025>
 13. Mendoza-Anaya D., González-Romero A., Ávila O., González P.R., Escobar-Alarcón L. Thermally stimulated luminescence of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ nanoparticles // *Radiation Protection Dosimetry*, 2018, V. 204, P. 176–181. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.08.025>
 14. Rahimi M., Zahedifar M., Sadeghi E. Synthesis, optical properties and thermoluminescence dosimetry features of manganese doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ nanoparticles // *Radiation Protection Dosimetry*, 2018, V. 181, N 4, P. 360–367. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncy035>
 15. Ding C.C., Duan B. Investigations on the role of doped 3d transition ions in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ glasses: Local structures, spectroscopic properties and optical basicities // *Materials Research Bulletin*, 2022, V. 156, P. 111995. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.111995>
 16. Kerikmäe M., Danilkin M., Lust A., Nagirnyi V., Pung L., Ratas A., Romet I., Seeman V. Hole traps and thermoluminescence in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$:Be // *Radiation Measurements*, 2013, V. 56, P. 147–149. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2013.02.002>
 17. Danilkin M.I., Vereschagina N.Yu., Vainer Yu.G., Kochiev M.V., Ambrozevich S.A., Romet I., Mändar H., Morozov A.N., Repeev Yu.A., Spassky D.A., Shutov A.V., Seleznev L.V., Mokrousova D.V., Selyukov A.S. Ultrafast and slow Mn^{2+} luminescence in lithium tetraborate // *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, V. 883, P. 160852. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160852>
 18. Захарчук И.А., Данилкин М.И., Селюков А.С., Ивкина О.В., Мосягина И.В. О применимости материалов на основе тетрабората магния для считывания дозовой информации при оптической стимуляции // АНРИ (Аппаратура и новости радиационных измерений), 2023, № 3(114), С. 45–55. <https://doi.org/10.37414/2075-1338-2023-114-3-45-55>
 19. Осадченко А.В., Вашенко А.А., Захарчук И.А., Дайбаге Д.С., Амброзевич С.А., Володин Н.Ю., Чепцов Д.А., Долотов С.М., Травень В.Ф., Авраменко А.И., Семенова С.Л., Селюков А.С. Органические светоизлучающие диоды с новыми красителями на основе кумарина // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики, 2022, Т. 22, № 6, С. 1112–1118. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2022-22-6-1112-1118>
 20. Дайбаге Д.С., Амброзевич С.А., Перепелица А.С., Захарчук И.А., Осадченко А.В., Безверхняя Д.М., Авраменко А.И., Селюков А.С. Спектральные и кинетические свойства квантовых точек сульфида серебра во внешнем электрическом поле // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики, 2022, Т. 22, № 6, С. 1098–1103. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2022-22-6-1098-1103>
 21. van Bunningen A.J., Sontakke A.D., van der Vliet R., Spit V.G., Meijerink A. Luminescence temperature quenching in Mn^{2+} phosphors // *Advanced Optical Materials*, 2023, V. 11, N 6, P. 2202794. <https://doi.org/10.1002/adom.202202794>
 22. Ye N. Structure design and crystal growth of UV nonlinear borate materials // *Structure-Property Relationships in Non-Linear Optical Crystals I: The UV-Vis Region*, 2012, C. 181–221. https://doi.org/10.1007/430_2011_69
 23. Benavente J.F., Gómez-Ros J.M., Correcher V. Characterization of the thermoluminescence glow curve of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$:Cu,Ag // *Radiation Measurements*, 2020, V. 137, P. 106427. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2020.106427>
 24. Santos C., Lima A.F., Lalic M.V. First-principles study of structural, electronic, energetic and optical properties of substitutional Cu defect in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ scintillator // *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, V. 735, P. 756–764. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.154>
 11. Danilkin M.I., Koksharov Yu.A., Romet I., Seeman V.O., Vereschagina N.Yu., Zubov A.I., Selyukov A.S. Manganese agglomeration and radiation damage in doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. *Radiation Measurements*, 2019, vol. 126, pp. 106134. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2019.106134>
 12. Shpotyuk O., Adamiv V., Teslyuk I., Ingram A., Demchenko P. Probing vacancy-type free-volume defects in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystal by positron annihilation lifetime spectroscopy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018, vol. 112, pp. 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.08.025>
 13. Mendoza-Anaya D., González-Romero A., Ávila O., González P.R., Escobar-Alarcón L. Thermally stimulated luminescence of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$:Cu,Ag,P + PTFE. *Journal of Luminescence*, 2018, vol. 204, pp. 176–181. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.08.025>
 14. Rahimi M., Zahedifar M., Sadeghi E. Synthesis, optical properties and thermoluminescence dosimetry features of manganese doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ nanoparticles. *Radiation Protection Dosimetry*, 2018, vol. 181, no. 4, pp. 360–367. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncy035>
 15. Ding C.C., Duan B. Investigations on the role of doped 3d transition ions in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ glasses: Local structures, spectroscopic properties and optical basicities. *Materials Research Bulletin*, 2022, vol. 156, pp. 111995. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.111995>
 16. Kerikmäe M., Danilkin M., Lust A., Nagirnyi V., Pung L., Ratas A., Romet I., Seeman V. Hole traps and thermoluminescence in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$:Be. *Radiation Measurements*, 2013, vol. 56, pp. 147–149. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2013.02.002>
 17. Danilkin M.I., Vereschagina N.Yu., Vainer Yu.G., Kochiev M.V., Ambrozevich S.A., Romet I., Mändar H., Morozov A.N., Repeev Yu.A., Spassky D.A., Shutov A.V., Seleznev L.V., Mokrousova D.V., Selyukov A.S. Ultrafast and slow Mn^{2+} luminescence in lithium tetraborate. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, vol. 883, pp. 160852. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160852>
 18. Zakharchuk I.A., Danilkin M., Selyukov A., Ivkina O., Mosyagina I. Luminescent dosimetric materials based on magnesium tetraborate for proton beam metrology. *ANRI (Apparatura i novosti radiacionnyh izmerenij)*, 2023, no. 3(114), pp. 45–55. (in Russian). <https://doi.org/10.37414/2075-1338-2023-114-3-45-55>
 19. Osadchenko A.V., Vashchenko A.A., Zakharchuk I.A., Daibagya D.S., Ambrozevich S.A., Volodin N.Yu., Cheptsov D.A., Dolotov S.M., Traven V.F., Avramenko A.I., Semenova S.L., Selyukov A.S. Organic light-emitting diodes with new dyes based on coumarin. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2022, vol. 22, no. 6, pp. 1112–1118. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2022-22-6-1112-1118>
 20. Daibagya D.S., Ambrozevich S.A., Perepelitsa A.S., Zakharchuk I.A., Osadchenko A.V., Bezverkhnyaya D.M., Avramenko A.I., Selyukov A.S. Spectral and kinetic properties of silver sulfide quantum dots in an external electric field. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2022, vol. 22, no. 6, pp. 1098–1103. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2022-22-6-1098-1103>
 21. van Bunningen A.J., Sontakke A.D., van der Vliet R., Spit V.G., Meijerink A. Luminescence temperature quenching in Mn^{2+} phosphors. *Advanced Optical Materials*, 2023, vol. 11, no. 6, pp. 2202794. <https://doi.org/10.1002/adom.202202794>
 22. Ye N. Structure design and crystal growth of UV nonlinear borate materials. *Structure-Property Relationships in Non-Linear Optical Crystals I: The UV-Vis Region*, 2012, pp. 181–221. https://doi.org/10.1007/430_2011_69
 23. Benavente J. F., Gómez-Ros J. M., Correcher V. Characterization of the thermoluminescence glow curve of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$:Cu,Ag. *Radiation Measurements*, 2020, vol. 137, pp. 106427. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2020.106427>
 24. Santos C., Lima A. F., Lalic M. V. First-principles study of structural, electronic, energetic and optical properties of substitutional Cu defect in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ scintillator. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 735, pp. 756–764. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.154>

Авторы

Захарчук Иван Александрович — младший научный сотрудник, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Российская Федерация; ассистент, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Российская Федерация, [sc 57672815700](https://orcid.org/0000-0002-1502-6460), <https://orcid.org/0000-0002-1502-6460>, zakharchukwork@mail.ru

Дайбаге Даниил Саюзович — младший научный сотрудник, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Российская Федерация, [sc 57673090900](https://orcid.org/0000-0003-1944-1546), <https://orcid.org/0000-0003-1944-1546>, daibagya@mail.ru

Осадченко Анна Владимировна — младший научный сотрудник, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Российская Федерация, [sc 57439684100](https://orcid.org/0000-0001-9556-4885), <https://orcid.org/0000-0001-9556-4885>, osadchenkoav@student.bmstu.ru

Данилкин Михаил Игоревич — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Российская Федерация, [sc 6602696053](https://orcid.org/0000-0001-9540-1728), <https://orcid.org/0000-0001-9540-1728>, mihhail.danilkin@ya.ru

Амброзович Сергей Александрович — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Российская Федерация, [sc 12789274600](https://orcid.org/0000-0002-3906-0735), <https://orcid.org/0000-0002-3906-0735>, s.ambrozevich@mail.ru

Селюков Александр Сергеевич — кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Российская Федерация; доцент, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Российская Федерация; доцент, Московский политехнический университет, Москва, 107023, Российская Федерация, [sc 55787344500](https://orcid.org/0000-0002-4007-6291), <https://orcid.org/0000-0002-4007-6291>, selyukov@lebedev.ru

Authors

Ivan A. Zakharchuk — Junior Researcher, Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation; Assistant, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russian Federation, [sc 57672815700](https://orcid.org/0000-0002-1502-6460), <https://orcid.org/0000-0002-1502-6460>, zakharchukwork@mail.ru

Daniil S. Daibagya — Junior Researcher, Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation, [sc 57673090900](https://orcid.org/0000-0003-1944-1546), <https://orcid.org/0000-0003-1944-1546>, daibagya@mail.ru

Anna V. Osadchenko — Junior Researcher, Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation, [sc 57439684100](https://orcid.org/0000-0001-9556-4885), <https://orcid.org/0000-0001-9556-4885>, osadchenkoav@student.bmstu.ru

Mihail I. Danilkin — PhD (Physics & Mathematics), Senior Researcher, Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation, [sc 6602696053](https://orcid.org/0000-0001-9540-1728), <https://orcid.org/0000-0001-9540-1728>, mihhail.danilkin@ya.ru

Sergei A. Ambrozevich — PhD (Physics & Mathematics), Senior Researcher, Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation, [sc 12789274600](https://orcid.org/0000-0002-3906-0735), <https://orcid.org/0000-0002-3906-0735>, s.ambrozevich@mail.ru

Aleksandr S. Selyukov — PhD (Physics & Mathematics), Junior Researcher, Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation; Associate Professor, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russian Federation; Associate Professor, Moscow Polytechnic University, Moscow, 107023, [sc 55787344500](https://orcid.org/0000-0002-4007-6291), <https://orcid.org/0000-0002-4007-6291>, selyukov@lebedev.ru

Статья поступила в редакцию 27.03.2024

Одобрена после рецензирования 15.04.2024

Принята к печати 19.05.2024

Received 27.03.2024

Approved after reviewing 15.04.2024

Accepted 19.05.2024



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»

10.17586/2226-1494-2024-24-3-438-447

УДК 544.3

Анализ химических взаимодействий при заполнении цезием газовой ячейки квантового магнитометра

Ольга Сергеевна Юльметова¹✉, Александр Григорьевич Щербак²,
Полина Евгеньевна Решетняк³, Александр Сергеевич Завитаев⁴,
Александр Николаевич Шевченко⁵, Ралия Фагимовна Юльметова⁶

^{1,2,4,5} АО «Концерн «ЦНИИ «Электрон», Санкт-Петербург, 197046, Российская Федерация

^{1,3,4,6} Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

¹ olga@yulmetova.ru✉, <https://orcid.org/0000-0001-9899-5939>

² asherbak1946@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8507-7653>

³ pole4ka004@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0008-3973-8201>

⁴ zav.al98@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0009-7035-5783>

⁵ Standw@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6303-0544>

⁶ liya@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-6416-3198>

Аннотация

Введение. Представлены результаты разработки и исследования технологического процесса изготовления сферических газовых ячеек. Подобные ячейки применяются в квантовых приборах, таких как магнитометры, гироскопы и атомные часы. Их работа основана на оптической накачке и детектировании состояния паров щелочных металлов, в частности, цезия. Для увеличения времени жизни спин-поляризации цезия ячейку заполняют буферным инертным газом. Качество изготовления ячейки напрямую влияет на такие характеристики приборов как ширина линий резонансов и достижимое отношение сигнал/шум. Предложенная технология изготовления ячеек позволяет упростить технологический процесс, исключает применение специализированного оборудования, повышает воспроизводимость результатов, связанных с химическими реакциями щелочного металла с посторонними примесями в буферном газе. Это достигается путем детектирования формируемых соединений и их исключения из состава газовой среды ячеек за счет выбора обоснованной последовательности технологических операций в цикле изготовления ячеек. **Метод.** Применение традиционных методов рентгенофазового анализа связано с необходимостью разгерметизации стеклянной капсулы с цезием и неизбежной реакцией цезия с компонентами воздушной среды. В работе предложена двухэтапная аналитическая оценка состава газовой смеси. На первом этапе определяется термодинамическая разрешенность всех возможных реакций в системе цезий-азот-примесный кислород. На втором этапе сопоставляется цветовая гамма спектров экспериментально полученных продуктов реакций с цветом продуктов термодинамически разрешенных взаимодействий. **Основные результаты.** Термодинамический анализ на основе двухэтапного подхода позволил выявить формирование субоксидов цезия в газовой ячейке при нагреве в интервале температур 273–700 К. Для их исключения из состава ячейки предложена последовательность операций. Она включает в себя формообразование стеклотрунвым методом ампулы, имеющей технологическую цилиндрическую часть, и соединенную с ней перетяжкой сферическую ячейку. В технологическую часть ампулы закладывается капсулированный в стеклянную оболочку цезий высокой чистоты, после чего проводится вакуумирование ампулы. После вскрытия капсулы с цезием осуществляется температурная перегонка чистого цезия в сферическую зону. Технологический процесс завершается заполнением ячейки буферным газом, после чего она отпаивается. **Обсуждение.** Отсутствие нагрева при заполнении азотом существенно упрощает технологический процесс и минимизирует в газовой смеси количество посторонних примесей в виде субоксидов цезия.

Ключевые слова

газовая ячейка, цезий, субоксиды цезия, буферный газ, энергия Гиббса, химическая термодинамика, лазерная спектроскопия

Благодарности

Авторы выражают благодарность А.Г. Михелю за изготовление стеклотрунвым методом ампул, использованных в экспериментальных исследованиях, М.М. Дементьеву за помощь в организации работ по вакуумированию и заполнению ампул азотом, а также проведению спектральных измерений.

© Юльметова О.С., Щербак А.Г., Решетняк П.Е., Завитаев А.С., Шевченко А.Н., Юльметова Р.Ф., 2024

Ссылка для цитирования: Юльметова О.С., Щербак А.Г., Решетняк П.Е., Завитаев А.С., Шевченко А.Н., Юльметова Р.Ф. Анализ химических взаимодействий при заполнении цезием газовой ячейки квантового магнитометра // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 3. С. 438–447. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-438-447

Analysis of chemical interactions during filling a cesium vapor cell for a quantum magnetometer

Olga S. Yulmetova^{1✉}, Aleksandr G. Shcherbak², Polina E. Reshetnyak³, Alexander S. Zavitaev⁴, Alexander N. Shevchenko⁵, Raliya F. Yulmetova⁶

^{1,2,4,5} Concern CSRI Elektropribor, JSC, Saint Petersburg, 197046, Russian Federation

^{1,3,4,6} ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

¹ olga@yulmetova.ru✉, <https://orcid.org/0000-0001-9899-5939>

² asherbak1946@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8507-7653>

³ pole4ka004@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0008-3973-8201>

⁴ zav.al98@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0009-7035-5783>

⁵ Standw@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6303-0544>

⁶ liya@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-6416-3198>

Abstract

The results of the development and research of the technological process for manufacturing spherical vapor cells are presented. Such cells are used in quantum devices, such as magnetometers, gyroscopes, and atomic clocks. Their work is based on optical pumping and detection of the state of alkali metal vapors, in particular cesium. To increase the lifetime of cesium spin polarization in the vapor cell, it is filled with a buffer inert gas. The quality of cell manufacturing directly affects such device characteristics as the width of resonance lines and the achievable signal-to-noise ratio. The proposed cell manufacturing technology simplifies the technological process, eliminates the use of specialized equipment, and increases the reproducibility of results associated with chemical reactions of an alkali metal with foreign impurities in a buffer gas. This is achieved by detecting the formed compounds and excluding them from the composition of the gaseous environment of the cells through the selection of a reasonable sequence of technological operations in the cell manufacturing cycle. The use of traditional methods of X-ray diffraction is associated with the need to depressurize the vapor cell with cesium which leads to the inevitable reaction of cesium with components of the air environment. The work proposes a two-stage analytical assessment of the composition of the gas mixture. At the first stage, the thermodynamic resolution of all possible reactions in the cesium-nitrogen-impurity oxygen system is determined. At the second stage, the color spectrum of the spectra of experimentally obtained reaction products is compared with the color of the products of thermodynamically allowed interactions. Thermodynamic analysis based on a two-stage approach made it possible to identify the formation of cesium suboxides in a vapor cell when it was heated in the temperature range of 273–700 K. To exclude them from the composition of the vapor cell, a sequence of operations was proposed. It involves the formation of an ampoule using the glass blowing method which has a technological cylindrical part and a spherical cell connected to it by a constriction. High purity cesium encapsulated in a glass shell is placed into the technological part of the ampoule, after which the ampoule is evacuated. After opening the capsule with cesium, thermal distillation of pure cesium into a spherical zone takes place. The technological process is completed by filling the cell with buffer gas, after which it is sealed off. The absence of heating during filling a vapor cell with nitrogen significantly simplifies the technological process and minimizes the amount of foreign impurities in the form of cesium suboxides in the gas mixture.

Keywords

vapor cell, cesium, cesium suboxides, buffer gas, Gibbs energy, chemical thermodynamics, laser spectroscopy

Acknowledgments

Authors express their gratitude to Michel A.G. for manufacturing ampoules using the glass blowing method, Dementyev M.M. for assistance in vacuumizing and filling ampoules with nitrogen as well as carrying out spectral measurements.

For citation: Yulmetova O.S., Shcherbak A.G., Reshetnyak P.E., Zavitaev A.S., Shevchenko A.N., Yulmetova R.F. Analysis of chemical interactions during filling a cesium vapor cell for a quantum magnetometer. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 438–447 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-438-447

Введение

Стремительное развитие за последние годы квантовых технологий вызывает возрастающий интерес к исследованиям в области взаимодействия фотонов светового излучения и атомов паров щелочных металлов, которые помещаются в прозрачные стеклянные газовые ячейки. Ячейки, содержащие пары щелочных металлов, таких как калий, рубидий и цезий (Cs), ввиду простоты их электронной конфигурации уже сегодня имеют широкий спектр промышленного применения

в атомных гироскопах [1–3], магнитометрах [4, 5] и атомных часах [6] при создании элементов квантовой памяти [7, 8] и каналов квантовой связи [9], а также в фундаментальных физических исследованиях [10]. Все перечисленные применения напрямую зависят от времени жизни спин-поляризации газовой ячейки [11]. В этой области на сегодняшний день прослеживается тенденция развития исследований по двум направлениям [11, 12]: нанесение в процессе изготовления антирелаксационных покрытий на внутренние поверхности ячейки и применение при заполнении ячейки буферных

газов, в качестве которых могут выступать азот (N_2), аргон, неон или смесь газов.

Очевидно, что функциональные параметры ячейки во многом определяются процессами, протекающими в рабочей среде газовой ячейки на стадии ее заполнения парами щелочных металлов и буферными газами, включая комплекс гомогенных и гетерогенных химических взаимодействий между компонентами газовой смеси.

Постановка задачи

В настоящей работе рассматривается процесс изготовления газовой ячейки на примере сферической ячейки магнитометра [13], заполненной парами щелочного металла и буферного газа, в качестве которых выбраны Cs и N_2 .

Цель работы — разработка технологического процесса заполнения газовых ячеек парами Cs и N_2 . Для достижения этой цели необходимо решение таких задач, как определение возможных химических взаимодействий, которые могут протекать в рассматриваемой системе для указанного сочетания компонентов газовой среды; выявление критериев оценки возможности и предпочтительности протекания конкретных реакций; определение методов и средств анализа и объективного контроля процессов, протекающих в рабочей среде газовой ячейки на стадии ее заполнения.

Материалы и методы исследований

При разработке технологии изготовления ячейки для исследования процессов, протекающих в замкнутой и изолированной от внешней среды системе, предложено использовать инструментарий термодинамического анализа химических взаимодействий [14]. Применение аналитических методов обусловлено тем, что прямое использование рентгенофазового анализа или рентгено-электронной спектроскопии затруднительно ввиду высокой реакционной способности Cs. А детальное понимание и выявление механизмов протекающих процессов необходимо для разработки управляемой технологии изготовления ячеек.

В качестве объекта исследований выступают стеклянные ампулы, полученные стеклудвным методом, имеющие две части: технологическую цилиндрическую 1 и соединенную перетяжкой 2 с рабочей сферической зоной 3 (рис. 1).

В цилиндрической части размещается капсула 4 с Cs, далее производится откачка воздуха, заполнение ампулы N_2 , разрушение капсулы и высвобождение капсулированного Cs. Перегонка Cs в сферическую ячейку осуществляется направленным тепловым воздействием на цилиндрическую часть ампулы с перемещением зоны нагрева в сторону ячейки.

Предметом исследования является технология изготовления сферической газовой ячейки, определяемая совокупностью и последовательностью операций ее изготовления, включая процесс заполнения ячейки газовой смесью Cs и N_2 .

Для выявления возможных взаимодействий в представленной системе использован инструментарий хи-

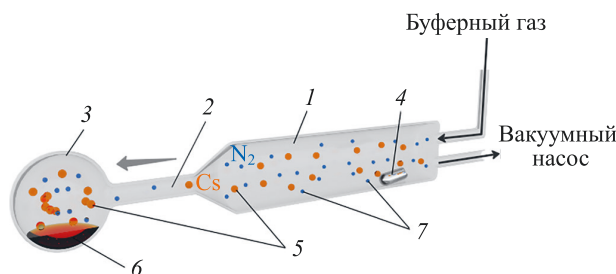


Рис. 1. Стеклянная ампула: 1 — цилиндрическая часть ампулы; 2 — перетяжка; 3 — сферическая часть ампулы (ячейка); 4 — капсула с цезием (Cs); 5 — пары Cs; 6 — конденсированный Cs (жидкая фаза); 7 — азот (N_2)

Fig. 1. Glass ampoule. 1 — cylindrical part of the ampoule; 2 — waist; 3 — spherical part of the ampoule (vapor cell); 4 — capsule with cesium; 5 — cesium vapor; 6 — condensed cesium (liquid phase); 7 — nitrogen

мической термодинамики. Как известно [15], оценка термодинамической вероятности и разрешенности химических реакций при заданной температуре осуществляется на основе расчета изобарно-изотермического потенциала ΔG_T^0 (энергии Гиббса) рассматриваемого взаимодействия.

Расчет ΔG_T^0 , определяющей протекание взаимодействия с учетом газовой среды, выполнен в соответствии с выражением:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T C_p dt - T \int_{298}^T \frac{1}{t} \Delta C_p dt + RT \ln P_g^{-k}, \quad (1)$$

где ΔH_T^0 — тепловой эффект процесса (изменение энтальпии); ΔS_T^0 — изменение энтропии системы; C_p — теплоемкость; T — температура; P_g — относительное парциальное давление участвующего в реакции компонента g газовой среды; R — универсальная газовая постоянная; k — стехиометрический коэффициент.

Для выявления химических соединений, образующихся при заполнении ячейки, необходимо рассмотреть систему «цезий-азот-кислород» ($Cs-N_2-O_2$). Данная система выбрана в связи с тем, что химическая активность Cs настолько высока, что он реагирует с O_2 в условиях глубокого вакуума, и с O_2 , который как примесь присутствует в N_2 , выполняющим роль буферного газа.

Для анализа процесса образования соединений Cs использован метод оценки эволюции цветовой гаммы, апробированный на примере формирования растровых рисунков из оксидов титана [16] и ниобия [17] различной стехиометрии на поверхности сферических роторов электростатического [18] и криогенного [19] гироскопов. Основанием служит то, что соединения Cs с O_2 и N_2 имеют широкую цветовую гамму [20], что позволяет делать предположения о получаемых соединениях.

Процесс исследования заключался в сопоставлении цветовой гаммы, полученной при заполнении ампулы Cs и N_2 , с наиболее вероятным сочетанием химических реакций, протекающих в ампуле и ячейке, и соответствующих указанной цветовой гамме. Дальнейшее вы-

деление из сочетания реакций тех, которые отвечают условию отрицательных значений ΔG_T^0 с учетом ее величины, определит механизм наиболее вероятных процессов, происходящих в замкнутой системе «ампула-ячейка».

Контроль функциональных параметров ячейки позволит выявить нежелательные взаимодействия, а представленная схема обеспечит возможность создания управляемой технологии процесса изготовления ячейки.

Наиболее объективный способ контроля параметров газовых ячеек — регистрация линии поглощения атомов щелочного металла методом лазерной спектроскопии [21]. Для этой цели луч лазерного излучателя с длиной волны 894 нм, соответствующей энергетическим переходам атомов Cs, просвечивает центральную часть исследуемой ячейки. Схема используемой в работе экспериментальной установки представлена на рис. 2.

Как показано на рис. 2, в состав экспериментальной установки входят: лазерный излучатель 1, фотодиод 2, нагреватель 3 для стабилизации температуры лазера и ячейки 4, а также осциллограф 5. В работе прибора для газовых ячеек с Cs можно выделить следующие диапазоны рабочих температур ячеек: 313–333 К [22, 23] и 333–393 К [24, 25].

На осциллограмме наблюдается контур оптического резонансного поглощения 6, ширина и сдвиг которого позволяют оценить качество изготовленной ячейки и давление буферного газа внутри нее. В случае отклонения давления буферного газа от номинального значения контур резонансного поглощения будет значительно расширен или сужен по сравнению с расчетным значением. Присутствие примесей в газовой смеси проявляется в уширении линии поглощения.

Эксперимент и обсуждение

Образование возможных химических соединений при заполнении ячейки Cs и буферным газом оценим, рассмотрев систему Cs-N₂-O₂ и входящие в нее системы Cs-N₂, Cs-O₂ и N₂-O₂. В данном случае при очевидных реагентах — Cs и N₂ — учитывается и O₂, который как примесь присутствует в N₂ особой чистоты, используемом в качестве буферного газа. Например, для давления N₂ порядка 100 торр парциальное давление O₂ составляет порядка — $5 \cdot 10^{-4}$ торр. Поскольку химическая активность Cs высока, он очень быстро реагирует с O₂ и способен поглощать его малейшие следы и в условиях глубокого вакуума. Исходя из этого, даже малые количества O₂, бурно реагирующего с Cs [20] с образованием различного рода оксидов Cs, могут влиять на рабочие параметры ячейки. Необходимость анализа реакций в системе N₂-O₂ обусловлена температурным воздействием при перегонке Cs из цилиндрической части ампулы в сферическую (рис. 1) в условиях, когда сферическая ячейка и ампула предварительно были заполнены N₂.

В табл. 1 приведены реакции и соединения, образование которых возможно в системах Cs-N₂, Cs-O₂ и N₂-O₂.

Для системы N₂-O₂ в интервале температур 298–772 К значения ΔG_T^0 всех реакций образования

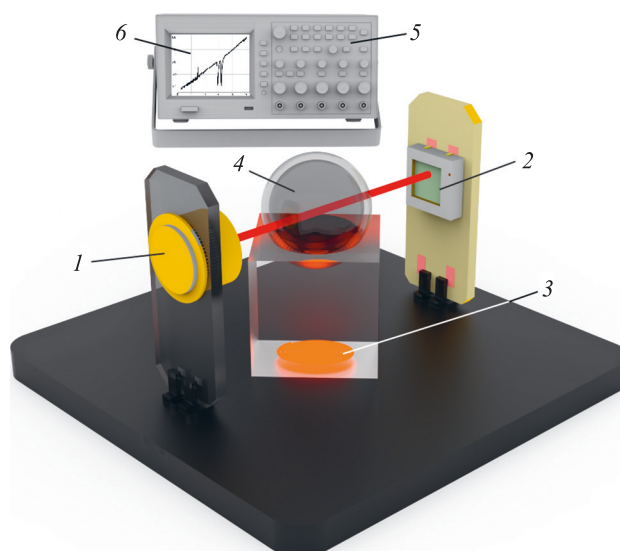


Рис. 2. Модель станда для контроля параметров ячеек: 1 — лазерный излучатель; 2 — фотодиод; 3 — нагреватель; 4 — сферическая ячейка; 5 — осциллограф; 6 — контур оптического резонансного поглощения

Fig. 2. 3D-Model of a stand for monitoring vapor cell parameters: 1 — laser emitter; 2 — photodiode; 3 — heater; 4 — spherical vapor cell; 5 — oscillograph; 6 — optical resonant absorption line

оксидов N₂ (табл. 1) больше нуля: 98 кДж/моль для N₂O, 175 кДж/моль для NO, 105 кДж/моль для NO₂, 143 кДж/моль для N₂O₃ и 116 кДж/моль для N₂O₅.

Таким образом, расчеты показали невозможность образования устойчивых оксидов N₂ в замкнутой ампуле с парами Cs. Для указанной системы с точки зрения термодинамики разрешены реакции Cs с N₂ и O₂ с образованием нитрата, нитрита и оксидов Cs.

Исходя из известных источников [20], Cs не вступает в реакцию с N₂ при обычных условиях, однако отмечается возможность взаимодействия при нагреве, причем указывается на нестабильность соединений Cs с N₂. Реакция CsN₃ термодинамически запрещена, что согласуется с данными работы [26].

Рассмотрим возможность образования нитрита CsNO₂ и нитрата цезия CsNO₃, что осуществляется при участии трех компонентов цезия, азота и кислорода: $2\text{Cs} + 2\text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{CsNO}_2$ и $2\text{Cs} + 3\text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{CsNO}_3$.

Для соединений, приведенных в табл. 1, и реакций образования CsNO₂ и CsNO₃, используя зависимость (1), рассчитаем значения ΔG_T^0 при 727 и 772 К — температуры [27] парообразования Cs при 50 и 100 торр соответственно, при которых осуществляется перегонка Cs из ампулы в ячейку.

Значения $\Delta G_{727\text{ К}}$, $\Delta G_{298\text{ К}}$ и $\Delta G_{772\text{ К}}$ для реакций в системах Cs-O₂ и Cs-O₂-N₂, а также характеристики образующихся оксидов, нитрита и нитрата представлены в табл. 2. Для расчета ΔG_T^0 использованы справочные материалы [20, 26–28] и энциклопедия¹.

На рис. 3 представлены графические зависимости изменения ΔG_T от температуры в интервале 250–750 К

¹ Химическая энциклопедия: в 5 т. Москва: Большая Российская энциклопедия, 1999. Т. 5. 783 с.

Таблица 1. Соединения в системе Cs-N₂-O₂Table 1. Compounds in the system Cs-N₂-O₂

Соединения в системе Cs-N ₂	Соединения в системе Cs-O ₂	Соединения в системе N ₂ -O ₂
азид цезия (CsN ₃) 2Cs + 3N ₂ → 2CsN ₃	надпероксид цезия (CsO ₂) Cs + O ₂ → CsO ₂	оксид азота (N ₂ O) 2N ₂ + O ₂ → 2N ₂ O
нитрид цезия (Cs ₃ N) 6Cs + N ₂ → 2Cs ₃ N	оксид цезия (Cs ₂ O) 4Cs + O ₂ → 2Cs ₂ O	монооксид азота (NO) N ₂ + O ₂ → 2NO
	пероксид цезия (Cs ₂ O ₂) 2Cs + O ₂ → Cs ₂ O ₂	диоксид азота (NO ₂) N ₂ + 2O ₂ → 2NO ₂
	озонид цезия (CsO ₃) 2Cs + 3O ₂ → 2CsO ₃	оксид азота (III) (N ₂ O ₃) 2N ₂ + 3O ₂ → 2N ₂ O ₃
	субоксид цезия (Cs ₄ O) 8Cs + O ₂ → 2Cs ₄ O	пентаоксид азота (N ₂ O ₅) 2N ₂ + 5O ₂ → 2N ₂ O ₅
	субоксид цезия (Cs ₇ O) 14Cs + 7O ₂ → 2Cs ₇ O	
	оксид трицезия (Cs ₃ O) 6Cs + O ₂ → 2Cs ₃ O	

Таблица 2. Значения ΔG_T^0 для систем Cs-O₂ и Cs-O₂-N₂Table 2. ΔG_T^0 values for systems Cs-O₂ and Cs-O₂-N₂

Соединение	Реакция	$\Delta G_{298\text{ К}}$, кДж/моль	$\Delta G_{727\text{ К}}$, кДж/моль	$\Delta G_{772\text{ К}}$, кДж/моль	Описание цвета
Соединения в системе Cs-O ₂					
Cs ₂ O	4Cs + O ₂ → 2Cs ₂ O	-203,6	-137,63	-130,73	Коричнево-красный, при нагревании карминово-красный цвет, затем черный
Cs ₂ O ₂	2Cs + O ₂ → Cs ₂ O ₂	-240,00	-159,36	-150,89	Светло-желтый, коричневый, выше 923 К разлагается
CsO ₂	Cs + O ₂ → CsO ₂	-291,01	-188,63	-177,89	Желтый, оранжевый, золотисто-коричневый, выше 623 К разлагается
CsO ₃	2Cs + 3O ₂ → 2CsO ₃	-259,26	-114,06	-98,83	Оранжево-красный, при 343 К разлагается
Cs ₄ O	8Cs + O ₂ → 2Cs ₄ O	-128,14	-80,87	-75,91	Красновато-коричневый
Cs ₇ O	14Cs + O ₂ → 2Cs ₇ O	-94,64	-51,32	-46,78	Бронзовый
Cs ₃ O	6Cs + O ₂ → 2Cs ₃ O	-153,58	-101,02	-95,51	Черный, температура разложения 439 К
Соединения в системе Cs-O ₂ -N ₂					
CsNO ₂	2Cs + 2O ₂ + N ₂ → 2CsNO ₂	-371,96	-275,64	-265,54	Бледно-желтый
CsNO ₃	2Cs + 3O ₂ + N ₂ → 2CsNO ₃	-451,60	-321,44	-307,79	Бесцветный

для термодинамически разрешенных взаимодействий, приведенных в табл. 2.

Выполним эксперимент, основанный на сопоставлении цветовой гаммы, образованной в ампулах после вскрытия в них капсул с Cs, для различных состояний замкнутой системы, определяемых создаваемой в ампулах средой, и протеканием конкретных термодинамически разрешенных реакций в системе Cs-N₂-O₂, в результате которых образуются соединения соответствующего цвета.

Три стеклянные ампулы, изготовленные традиционным стеклодувным методом (рис. 4), включающие цилиндрическую зону и сферическую часть, представляющую собой ячейку (рис. 1), подвергались химической

промывке, сушке и термообработке [11]. В каждую из трех ампул помещался капсулированный в стеклянную оболочку Cs высокой чистоты (99,999 %) в количестве 5 мг. Далее двухсекционная ампула 1 (рис. 4) вакуумировалась до давления $7,5 \cdot 10^{-9}$ торр, ампула 2 заполнялась N₂ с давлением 50 торр и ампула 3 — N₂ с давлением 100 торр. На следующем этапе производилось вскрытие капсул с Cs, например, ударным воздействием помещенного в технологическую ампулу магнитного металлического шарика-молоточка в стеклянной оболочке [29], и перегонка тепловым воздействием паров Cs в сферическую часть.

На рис. 5 приведены при 15-кратном увеличении фотографии ампул. Порядок размещения ампул

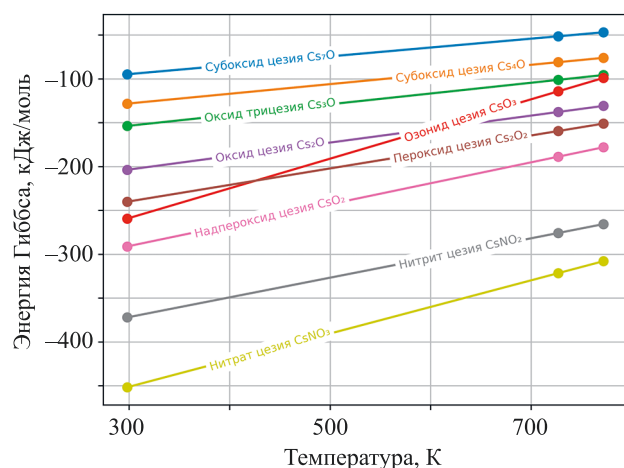


Рис. 3. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для образования соединений в системе Cs-O₂-N₂

Fig. 3. The dependence of the change in Gibbs energy vs. temperature for the formation of compounds in the Cs-O₂-N₂ system



Рис. 4. Ампулы после заполнения цезием: 1 — вакуум $7,5 \cdot 10^{-9}$ торр; 2 — 50 торр азота; 3 — 100 торр азота

Fig. 4. Ampoules after filling with cesium: 1 — vacuum $7.5 \cdot 10^{-9}$ torr; 2 — 50 torr of nitrogen; 3 — 100 torr of nitrogen

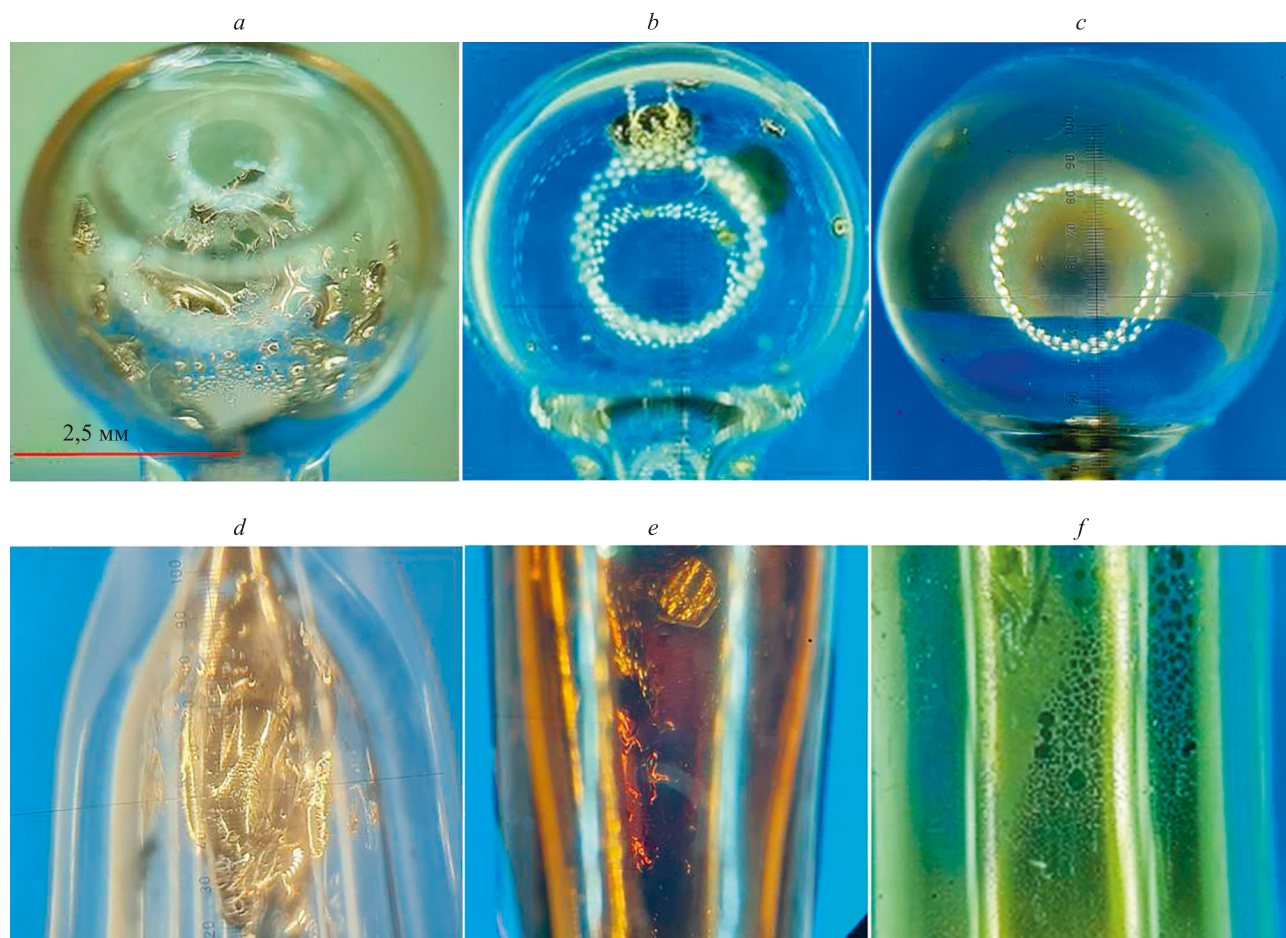


Рис. 5. Сферическая часть ампул: вакуум $7,5 \cdot 10^{-9}$ торр (a); 50 торр азота (b); 100 торр азота (c). Цилиндрическая часть ампул: вакуум $7,5 \cdot 10^{-9}$ торр (d); 50 торр азота (e); 100 торр азота (f)

Fig. 5. Spherical part of ampoules: vacuum $7.5 \cdot 10^{-9}$ torr (a); 50 torr of nitrogen (b); 100 torr of nitrogen (c). Cylindrical part of the ampoules: vacuum $7.5 \cdot 10^{-9}$ torr (d); 50 torr of nitrogen (e); 100 torr of nitrogen (f)

аналогичен рис. 4 (на рис. 5, *a–c* показаны ячейки, рис. 5, *d–f* — цилиндрическая часть ампул).

Очевидно, что ампула 1, в которой предварительно был создан вакуум $7,5 \cdot 10^{-9}$ торр и отсутствовал буферный газ — N_2 , заполнена чистым Cs. Cs в жидком агрегатном состоянии имеет характерный металлический золотистый цвет.

Вскрытие капсул с Cs, заполненных N_2 , привело к формированию соединений Cs в системе Cs- N_2 - O_2 . Причем при парциальном давлении N_2 50 торр (ампула 2) цвет соединений коричнево-золотистый, а при 100 торр ампула с Cs имеет менее выраженный коричневатый оттенок.

Полученную разницу в цвете можно объяснить тем, что при давлении N_2 100 торр парциальное давление O_2 в ампуле составляет $5 \cdot 10^{-4}$ торр, т. е. в два раза больше по сравнению с ампулой, в которой давление N_2 — 50 торр, что влияет на скорость возможных взаимодействий [30]. Количественно зависимость между скоростью реакции и молярными концентрациями реагирующих веществ описывается основным законом химической кинетики — законом действующих масс [31], определяющим, что скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Можно предположить, что для реакций Cs с O_2 , представленных в табл. 1, влияние изменения относительной концентрации O_2 на скорость будет различным.

Поскольку в ампулах, в которых давление N_2 составляло 50 и 100 торр, происходит формирование коричнево-бурых образований, тогда как нитрат цезия $CsNO_3$ — бесцветный, а нитрит $CsNO_2$ — бледно-желтый, по цветовому признаку образование нитритов и нитратов на стадии заполнения ячейки Cs исключается.

Таким образом, различия в цветовой гамме обусловлены парциальными давлениями в ампулах как O_2 , так и N_2 .

По совокупности признаков — цвет и отрицательное значение энергии Гиббса — можно считать, что наиболее вероятно образование Cs_2O , из которых образуемой цветовой гамме соответствуют Cs_2O , Cs_2O_2 , CsO_2 , CsO_3 и субоксиды Cs_4O и Cs_7O . Исключением по цветовому признаку является Cs_3O , имеющий черный цвет. Наибольшую термодинамическую разрешенность образования имеет CsO_2 .

Нагрев ампул до температур парообразования Cs^1 при 50 и 100 торр, составляющих 727 К и 772 К, не выявил разложений находящихся в ампуле соединений, что согласно работе [20], свойственно Cs_2O_2 и CsO_2 . Метод исключений по цветовой гамме, а также оценка реакции соединения, находящегося в ампуле, на условия нагрева показали, что единственно возможными соединениями остаются Cs_4O и Cs_7O , имеющие бронзово-коричневый оттенок (рис. 5, *e*).

На рис. 6 представлены линии поглощения щелочного металла (Cs) для трех экспериментальных образцов ячеек: вакуум, 50 торр и 100 торр N_2 .

Из рис. 6 видно, что во всех трех ячейках наблюдается резонансное поглощение света атомами Cs, что свидетельствует о принципиальной возможности использования данных ячеек в составе квантовых приборов, таких как магнитометры. Однако присутствуют явные различия в форме линий резонансного поглощения.

В вакуумной ячейке вместо ожидаемых четырех узких пиков поглощения, соответствующих четырем компонентам сверхтонкой структуры дублета D1 в атоме Cs, видны только два широких пика. С увеличением давления буферного газа N_2 происходит дальнейшее уширение линий поглощения, и при давлении 100 торр четыре перехода сливаются в одну общую широкую линию.

Этот эффект обусловлен столкновительным уширением, когда атомы Cs испытывают соударения с атомами буферного газа, приводящие к размытию энергетических уровней и соответствующему увеличению спектральных линий поглощения. Чем выше давление буферного газа, тем интенсивнее столкновения и сильнее эффект уширения линий.

Однако степень уширения в экспериментальных ячейках значительно превышает теоретически ожидаемую. Если использовать коэффициент столкновительного уширения для системы Cs- N_2 15,82 МГц/торр, приведенный в работе [32], то получается, что наблюдаемый в эксперименте спектр для ячейки с номинальным давлением N_2 100 торр соответствует фактическому давлению не менее 200 торр.

Причина столь значительного превышения экспериментально наблюдаемого уширения над теоретически

¹ Химическая энциклопедия: в 5 т. Москва: Большая Российская энциклопедия, 1999. Т. 5. 783 с.

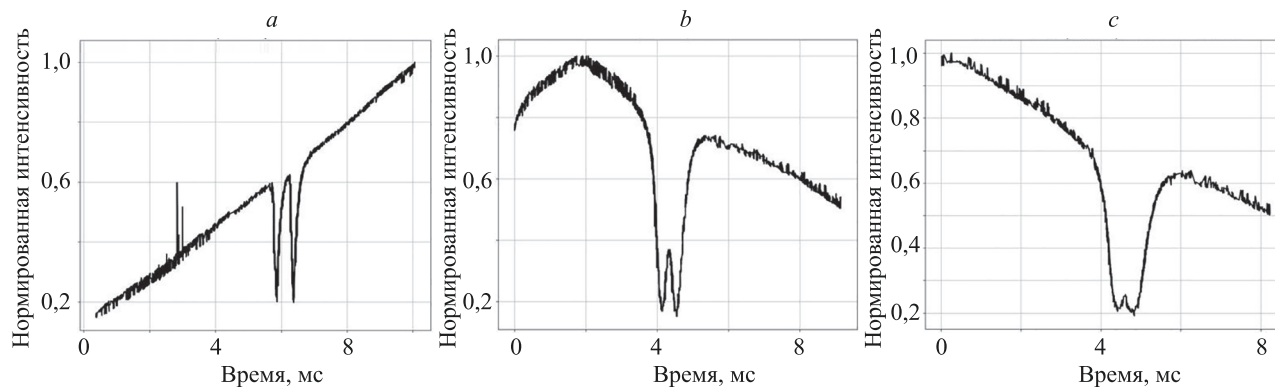


Рис. 6. Линии поглощения цезия: вакуум (*a*); 50 торр азота (*b*); 100 торр азота (*c*)

Fig. 6. Absorption lines of Cs: vacuum (*a*); 50 torr of nitrogen (*b*); 100 torr of nitrogen (*c*)



Рис. 7. Технологическая схема изготовления газовой ячейки

Fig. 7. Technological process for manufacture of a vapor cell

ожидаемым заключается в наличии в газовой смеси других компонентов, кроме буферного газа. Как было показано теоретическим анализом и подтверждено экспериментальными наблюдениями цветовой гаммы, во время заполнения ячейки парами Cs происходит образование примесных субоксидов Cs, которые вносят вклад в столкновительное уширение спектральных линий, усиливая общий эффект уширения.

Таким образом, спрогнозированное теоретически и подтвержденное экспериментально образование примесных Cs_4O , Cs_7O в процессе заполнения ячейки требует учета при формировании технологической схемы изготовления газовой ячейки. Можно предполагать, что образование нежелательных соединений в большей мере происходит в газовой смеси Cs с N_2 на стадии направленного теплового воздействия на цилиндрическую часть ампулы. Техническое решение проблемы заключается в том, что вначале ампулу заполняют Cs и осуществляют его перегонку в ячейку, исключая какие-либо химические взаимодействия в замкнутой системе (ампула 1 на рис. 3). Затем заполняют ампулу и ячейку N_2 , минимизируя возможность взаимодействий.

Предлагаемая усовершенствованная схема технологического процесса с учетом образования Cs_4O , Cs_7O и мер по их минимизации приведена на рис. 7.

Согласно представленной схеме, сначала осуществляется формообразование стеклодувным методом стеклянной ампулы, имеющей цилиндрическую и сферическую зоны. Следующий шаг — промывка и обезгаживание ампулы. Далее следует вакуумирование ампулы с цезиевой капсулой. После чего производится вскрытие капсулы в среде вакуума в цилиндрической зоне ампулы. Следующая операция — температурная

перегонка Cs из цилиндрической части в сферическую. Финишной операцией является заполнение ампулы N_2 и отпайка.

Заключение

Разработана методика анализа процесса заполнения газовых ячеек щелочным металлом и буферным газом на примере цезия и азота, основанная на сопоставлении цветовой гаммы, полученной при заполнении ампулы цезием и азотом и совокупности термодинамически разрешенных химических реакций в системе «цезий-азот-кислород» с последующим выделением реакций, продукты которых соответствуют указанной цветовой гамме.

Для объективного контроля функциональных параметров изготовленных газовых ячеек был использован метод лазерной спектроскопии поглощения, заключающийся в регистрации спектральной линии поглощения света атомами цезия на длине волны 894 нм, оценке ее ширины и сравнении с теоретическим значением. Обнаруженное уширение линии поглощения свидетельствует о присутствии дополнительных соединений цезия в газовой среде ячейки, что согласуется с результатами термодинамического анализа возможных химических реакций в системе «цезий-азот-кислород».

Предложена технологическая схема, включающая последовательность операций при изготовлении ячеек магнитометра, основанная на комплексном анализе и оценке процессов, в том числе термически активируемых, протекающих при заполнении ячейки цезием и азотом.

Литература

1. Вершовский А.К., Литманович Ю.А., Пазгалев А.С., Пешехонов В.Г. Гироскоп на ядерном магнитном резонансе: предельные характеристики // Гироскопия и навигация. 2018. Т. 26. № 1. С. 55–80. <https://doi.org/10.17285/0869-7035.2018.26.1.055-080>
2. Pei H., Duan L., Ma L., Fan S., Cai Z., Wu Z., Fan W., Quan W. Real-time quantum control of spin-coupling damping and application in atomic spin gyroscopes // Cell Reports Physical Science. 2024. V. 5. N 2. P. 101832. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2024.101832>
3. Li R., Quan W., Fan W., Xing L., Fang J. Influence of magnetic fields on the bias stability of atomic gyroscope operated in spin-exchange

References

1. Vershovskii A.K., Litmanovich Yu.A., Pazgalev A.S., Peshekhonov V.G. Nuclear magnetic resonance gyro: ultimate parameters. *Gyroscopy and Navigation*, 2018, vol. 9, no. 3, pp. 162–176. <https://doi.org/10.1134/S2075108718030100>
2. Pei H., Duan L., Ma L., Fan S., Cai Z., Wu Z., Fan W., Quan W. Real-time quantum control of spin-coupling damping and application in atomic spin gyroscopes. *Cell Reports Physical Science*, 2024, vol. 5, no. 2, pp. 101832. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2024.101832>
3. Li R., Quan W., Fan W., Xing L., Fang J. Influence of magnetic fields on the bias stability of atomic gyroscope operated in spin-exchange

- relaxation-free regime // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2017. V. 266. P. 130–134. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.09.023>
4. Jie S., Liu Z., Wang J., Zhang S., Zhao K. Calibration of the coil constants and nonorthogonal angles of triaxial NMR coils based on in-situ EPR magnetometers // *Journal of Magnetic Resonance*. 2024. V. 360. P. 107634. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2024.107634>
5. Ranjbaran M., Tehranchi M.M., Hamidi S.M., Khalkhali S.M.H. Relaxation time dependencies of optically detected magnetic resonance harmonics in highly sensitive Mx magnetometers // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019. V. 469. P. 522–530. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.09.031>
6. Knapkiewicz P. Technological assessment of MEMS alkali vapor cells for atomic references // *Micromachines*. 2019. V. 10. N 1. P. 25. <https://doi.org/10.3390/mi10010025>
7. Wolters J., Buser G., Horsley A., Béguin L., Jöckel A., Jahn J.P., Warburton R.J., Treutlein P. Simple atomic quantum memory suitable for semiconductor quantum dot single photons // *Physical Review Letters*. 2017. V. 119. N 6. P. 060502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.060502>
8. Katz O., Firstenberg O. Light storage for one second in room-temperature alkali vapor // *Nature Communications*. 2018. V. 9. P. 2074. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04458-4>
9. Zugenmaier M., Dideriksen K.B., Sørensen A.S., Albrecht B., Polzik E.S. Long-lived non-classical correlations towards quantum communication at room temperature // *Communications Physics*. 2018. V. 1. P. 76. <https://doi.org/10.1038/s42005-018-0080-x>
10. Kobtsev S., Radnatarov D., Khripunov S., Popkov I., Andryushkov V., Steshchenko T., Lunin V., Zarudnev Y. Feedback-controlled and digitally processed coherent population trapping resonance conversion in ^{87}Rb vapour to high-contrast resonant peak // *New Journal of Physics*. 2017. V. 19. N 4. P. 043016. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/aa68b9>
11. Chi H., Quan W., Zhang J., Zhao L., Fang J. Advances in anti-relaxation coatings of alkali-metal vapor cells // *Applied Surface Science*. 2020. V. 501. P. 143897. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143897>
12. Wang X., Li J., Liu Z., Wu Z., Shao Y. Optimizing ^{129}Xe and ^{131}Xe relaxation in an NMR gyroscope using buffer gas pressure and wall coating // *Journal of Magnetic Resonance*. 2023. V. 352. P. 107430. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2023.107430>
13. Шевченко А.Н., Захарова Е.А. Исследование зависимости качества резонанса от распределения цезия в ячейке квантового датчика вращения // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2019. Т. 19. № 4. С. 567–573. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2019-19-4-567-573>
14. Woetzel S., Talkenberg F., Scholtes T., IJsselsteijn R., Schultze V., Meyer H.-G. Lifetime improvement of micro-fabricated alkali vapor cells by atomic layer deposited wall coatings // *Surface & Coatings Technology*. 2013. V. 221. P. 158–162. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.01.044>
15. Gibbs J.W., Bumstead H.A., Van Name R.G., Longley W.R. *The Collected Works of J. Willard Gibbs: In two volumes*, Longmans, Green and Co., 1928.
16. Scherbak A.G., Yulmetova O.S. Contrast image formation based on thermodynamic approach and surface laser oxidation process for optoelectronic read-out system // *Optics and Laser Technology*. 2018. V. 101. P. 242–247. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.11.030>
17. Tit M.A., Yulmetova O.S., Sisyukov A.N. Analysis of niobium thin film modification based on thermodynamic approach // *Proc. of the 2020 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus)*. 2020. P. 1049–1052. <https://doi.org/10.1109/EIConRus49466.2020.9038932>
18. Yulmetova O.S., Scherbak A.G. Composition analysis of thin films formed on beryllium surfaces under pulsed laser action by the method of chemical thermodynamics // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2018. V. 97. N 9-12. P. 3231–3236. <https://doi.org/10.1007/s00170-018-2216-2>
19. Tit M.A., Yulmetova O.S., Andreeva V.D., Sisyukov A.N., Yulmetova R.F. Application of niobium nitride thin films for improvement of performance characteristics of cryogenic gyroscope // *Proc. of the 2021 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus)*. 2021. P. 1232–1235. <https://doi.org/10.1109/EIConRus51938.2021.9396714>
20. Плющев В.Е., Степин Б.Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М.: Химия, 1970. 408 с.
21. Власова М.А., Чалков В.В., Шевченко А.Н. Особенности применения VCSEL-лазеров в установке по контролю параметров га-
relaxation-free regime. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2017, vol. 266, pp. 130–134. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.09.023>
4. Jie S., Liu Z., Wang J., Zhang S., Zhao K. Calibration of the coil constants and nonorthogonal angles of triaxial NMR coils based on in-situ EPR magnetometers. *Journal of Magnetic Resonance*, 2024, vol. 360, pp. 107634. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2024.107634>
5. Ranjbaran M., Tehranchi M.M., Hamidi S.M., Khalkhali S.M.H. Relaxation time dependencies of optically detected magnetic resonance harmonics in highly sensitive Mx magnetometers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, vol. 469, pp. 522–530. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.09.031>
6. Knapkiewicz P. Technological assessment of MEMS alkali vapor cells for atomic references. *Micromachines*, 2019, vol. 10, no. 1, pp. 25. <https://doi.org/10.3390/mi10010025>
7. Wolters J., Buser G., Horsley A., Béguin L., Jöckel A., Jahn J.P., Warburton R.J., Treutlein P. Simple atomic quantum memory suitable for semiconductor quantum dot single photons. *Physical Review Letters*, 2017, vol. 119, no. 6, pp. 060502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.060502>
8. Katz O., Firstenberg O. Light storage for one second in room-temperature alkali vapor. *Nature Communications*, 2018, vol. 9, pp. 2074. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04458-4>
9. Zugenmaier M., Dideriksen K.B., Sørensen A.S., Albrecht B., Polzik E.S. Long-lived non-classical correlations towards quantum communication at room temperature. *Communications Physics*, 2018, vol. 1, pp. 76. <https://doi.org/10.1038/s42005-018-0080-x>
10. Kobtsev S., Radnatarov D., Khripunov S., Popkov I., Andryushkov V., Steshchenko T., Lunin V., Zarudnev Y. Feedback-controlled and digitally processed coherent population trapping resonance conversion in ^{87}Rb vapour to high-contrast resonant peak. *New Journal of Physics*, 2017, vol. 19, no. 4, pp. 043016. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/aa68b9>
11. Chi H., Quan W., Zhang J., Zhao L., Fang J. Advances in anti-relaxation coatings of alkali-metal vapor cells. *Applied Surface Science*, 2020, vol. 501, pp. 143897. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143897>
12. Wang X., Li J., Liu Z., Wu Z., Shao Y. Optimizing ^{129}Xe and ^{131}Xe relaxation in an NMR gyroscope using buffer gas pressure and wall coating. *Journal of Magnetic Resonance*, 2023, vol. 352, pp. 107430. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2023.107430>
13. Shevchenko A.N., Zakharova E.A. Research of magnetic resonance quality factor dependence on cesium distribution in quantum rotation sensor cell. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2019, vol. 19, no. 4, pp. 567–573. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2019-19-4-567-573>
14. Woetzel S., Talkenberg F., Scholtes T., IJsselsteijn R., Schultze V., Meyer H.-G. Lifetime improvement of micro-fabricated alkali vapor cells by atomic layer deposited wall coatings. *Surface & Coatings Technology*, 2013, vol. 221, pp. 158–162. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.01.044>
15. Gibbs J.W., Bumstead H.A., Van Name R.G., Longley W.R. *The Collected Works of J. Willard Gibbs: In two volumes*, Longmans, Green and Co., 1928.
16. Scherbak A.G., Yulmetova O.S. Contrast image formation based on thermodynamic approach and surface laser oxidation process for optoelectronic read-out system. *Optics and Laser Technology*, 2018, vol. 101, pp. 242–247. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.11.030>
17. Tit M.A., Yulmetova O.S., Sisyukov A.N. Analysis of niobium thin film modification based on thermodynamic approach. *Proc. of the 2020 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus)*, 2020, pp. 1049–1052. <https://doi.org/10.1109/EIConRus49466.2020.9038932>
18. Yulmetova O.S., Scherbak A.G. Composition analysis of thin films formed on beryllium surfaces under pulsed laser action by the method of chemical thermodynamics. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2018, vol. 97, no. 9-12, pp. 3231–3236. <https://doi.org/10.1007/s00170-018-2216-2>
19. Tit M.A., Yulmetova O.S., Andreeva V.D., Sisyukov A.N., Yulmetova R.F. Application of niobium nitride thin films for improvement of performance characteristics of cryogenic gyroscope. *Proc. of the 2021 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus)*, 2021, pp. 1232–1235. <https://doi.org/10.1109/EIConRus51938.2021.9396714>
20. Plushchev V.E., Stepin B.D. *Chemistry and technology of lithium, rubidium and cesium compounds*. Moscow, Himija Publ., 1970, 408 p. (in Russian)

- зовых ячеек квантовых датчиков // XI конгресс молодых ученых: сборник научных трудов. Т. 1. СПб.: Университет ИТМО, 2022. С. 68–71.
22. Lebedev V., Hartwing S., Middelmann T. Fast and robust optically pumped cesium magnetometer // *Advanced Optical Technologies*. 2020. V. 9. N 5. P. 275–286. <https://doi.org/10.1515/aot-2020-0024>
 23. Bison G., Wynands R., Weis A. Optimization and performance of an optical cardiomagnetometer // *Journal of the Optical Society of America B*. 2005. V. 22. N 1. P. 77–85. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.22.000077>
 24. Fabricant A., Novikova I., Bison G. How to build a magnetometer with thermal atomic vapor: a tutorial // *New Journal of Physics*. 2023. V. 25. N 2. P. 025001. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/acb840>
 25. Вершовский А.К., Дмитриев С.П., Козлов Г.Г., Пазгалева А.С., Петренко М.В. Проекционный спиновый шум в оптических квантовых датчиках на тепловых атомах // *Журнал технической физики*. 2020. Т. 90. № 8. С. 1243–1253. <https://doi.org/10.21883/JTF.2020.08.49533.438-19>
 26. Багал Л.И. Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ. М.: Машиностроение, 1975. 456 с.
 27. Heilmel S. Thermodynamic Properties of Cesium up to 1500°K. NASA TN D-2906. 1965. 33 p.
 28. Локшин Э.П., Воскобойников Н.Б. Рубидий и цезий = Rubidium and cesium. Апатиты: Кольский научный центр РАН, 1996. 168 с.
 29. Patton B., Ishikawa K., Jau Y.-Y., Happer W. Intrinsic impurities in glass alkali-vapor cells // *Physical Review Letters*. 2007. V. 99. N 2. P. 027601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.027601>
 30. Соколов А.Н., Шедринский М.З., Бебяков В.М., Воробьев М.Г., Синькова В.А., Сухарев К.Н., Розанов Л.Н. Исследование парциальных давлений газов в вакуумном объеме с применением многофункционального высоковакуумного откачного агрегата // *Известия СПбЭТУ «ЛЭТИ»*. 2021. № 3. С. 5–10.
 31. Коровин Н.В., Масленникова Г.Н., Мингулина Э.И., Филиппов Э.Л. Курс общей химии. М.: Высшая школа, 1990. С. 109–110, 140–141.
 32. Pitz G.A., Wertepny D.E., Perram G.P. Pressure broadening and shift of the cesium D1 transition by the noble gases and N₂, H₂, HD, D₂, CH₄, C₂H₆, CF₄, and ³He // *Physical Review A*. 2009. V. 80. N 6. P. 062718. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVA.80.062718>
 21. Vlasova M.A., Chalkov V.V., Shevchenko A.N. Special aspects of the VCSEL lasers use in an installation for monitoring the parameters of quantum sensors gas cells. *Proc. of the XI Congress of Young Scientists. Vol. 1*, St. Petersburg, ITMO University, 2022, pp. 68–71. (in Russian)
 22. Lebedev V., Hartwing S., Middelmann T. Fast and robust optically pumped cesium magnetometer. *Advanced Optical Technologies*, 2020, vol. 9, no. 5, pp. 275–286. <https://doi.org/10.1515/aot-2020-0024>
 23. Bison G., Wynands R., Weis A. Optimization and performance of an optical cardiomagnetometer. *Journal of the Optical Society of America B*, 2005, vol. 22, no. 1, pp. 77–85. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.22.000077>
 24. Fabricant A., Novikova I., Bison G. How to build a magnetometer with thermal atomic vapor: a tutorial. *New Journal of Physics*, 2023, vol. 25, no. 2, pp. 025001. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/acb840>
 25. Vershovskii A.K., Dmitriev S.P., Pazgalev A.S., Petrenko M.V., Kozlov G.G. Projection spin noise in optical quantum sensors based on thermal atoms. *Technical Physics*, 2020, vol. 65, no. 8, pp. 1193–1203. <https://doi.org/10.1134/S1063784220080204>
 26. Bagal L.I. *Chemistry and technology of primary explosives*. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1975, 456 p. (in Russian)
 27. Heilmel S. *Thermodynamic Properties of Cesium up to 1500°K*. NASA TN D-2906. 1965. 33 p.
 28. Lokshin E.P., Voskoboinikov N.B. *Rubidium and cesium*. Apatity, Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, 1996, 168 p. (in Russian)
 29. Patton B., Ishikawa K., Jau Y.-Y., Happer W. Intrinsic impurities in glass alkali-vapor cells. *Physical Review Letters*, 2007, vol. 99, no. 2, pp. 027601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.027601>
 30. Sokolov A.N., Schedrinsky M.Z., Bebyakov V.M., Vorobev M.G., Sinkova V.A., Sukharev K.N., Rozanov L.N. Study of partial pressures of gases in vacuum chamber using multifunctional high-vacuum plant. *Proceedings of Saint Petersburg Electrotechnical University*, 2021, no. 3, pp. 5–10. (in Russian)
 31. Korovin N.V., Maslennikova G.N., Mingulina E.I., Filippov E.L. *General chemistry course*. Moscow, Vysshaja shkola, 1990, pp. 109–110, 140–141. (in Russian)
 32. Pitz G.A., Wertepny D.E., Perram G.P. Pressure broadening and shift of the cesium D1 transition by the noble gases and N₂, H₂, HD, D₂, CH₄, C₂H₆, CF₄, and ³He. *Physical Review A*, 2009, vol. 80, no. 6, pp. 062718. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVA.80.062718>

Авторы

Юльметова Ольга Сергеевна — доктор технических наук, начальник сектора, АО «Концерн «ЦНИИ «Электроприбор», Санкт-Петербург, 197046, Российская Федерация; профессор-практик, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 37068364500](https://orcid.org/0000-0001-9899-5939), <https://orcid.org/0000-0001-9899-5939>, olga@yulmetova.ru

Щербак Александр Григорьевич — доктор технических наук, начальник сектора, АО «Концерн «ЦНИИ «Электроприбор», Санкт-Петербург, 197046, Российская Федерация, [sc 57197817003](https://orcid.org/0000-0001-8507-7653), <https://orcid.org/0000-0001-8507-7653>, asherbak1946@gmail.com

Решетняк Полина Евгеньевна — студент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, <https://orcid.org/0009-0008-3973-8201>, pole4ka004@gmail.com

Завитаев Александр Сергеевич — инженер-конструктор, АО «Концерн «ЦНИИ «Электроприбор», Санкт-Петербург, 197046, Российская Федерация; аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 58512020400](https://orcid.org/0009-0009-7035-5783), <https://orcid.org/0009-0009-7035-5783>, zav.al98@mail.ru

Шевченко Александр Николаевич — заместитель начальника лаборатории, АО «Концерн «ЦНИИ «Электроприбор», Санкт-Петербург, 197046, Российская Федерация, [sc 57209169813](https://orcid.org/0000-0002-6303-0544), <https://orcid.org/0000-0002-6303-0544>, Standw@yandex.ru

Юльметова Ралия Фагимовна — кандидат химических наук, доцент, доцент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 37036488600](https://orcid.org/0009-0008-6416-3198), <https://orcid.org/0009-0008-6416-3198>, liya@mail.ru

Authors

Olga S. Yulmetova — D.Sc., Head of Sector, Concern CSRI Elektropribor, JSC, Saint Petersburg, 197046, Russian Federation; Professor of Practice, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 37068364500](https://orcid.org/0000-0001-9899-5939), <https://orcid.org/0000-0001-9899-5939>, olga@yulmetova.ru

Aleksandr G. Shcherbak — D.Sc., Head of Sector, Concern CSRI Elektropribor, JSC, Saint Petersburg, 197046, Russian Federation, [sc 57197817003](https://orcid.org/0000-0001-8507-7653), <https://orcid.org/0000-0001-8507-7653>, asherbak1946@gmail.com

Polina E. Reshetnyak — Student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, <https://orcid.org/0009-0008-3973-8201>, pole4ka004@gmail.com

Alexander S. Zavitaev — Design Engineer, Concern CSRI Elektropribor, JSC, Saint Petersburg, 197046, Russian Federation; PhD Student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 58512020400](https://orcid.org/0009-0009-7035-5783), <https://orcid.org/0009-0009-7035-5783>, zav.al98@mail.ru

Alexander N. Shevchenko — Deputy Head of Laboratory, Concern CSRI Elektropribor, JSC, Saint Petersburg, 197046, Russian Federation, [sc 57209169813](https://orcid.org/0000-0002-6303-0544), <https://orcid.org/0000-0002-6303-0544>, Standw@yandex.ru

Raliya F. Yulmetova — PhD (Chemistry), Associate Professor, Associate Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 37036488600](https://orcid.org/0009-0008-6416-3198), <https://orcid.org/0009-0008-6416-3198>, liya@mail.ru

Статья поступила в редакцию 03.04.2024
Одобрена после рецензирования 22.04.2024
Принята к печати 30.05.2024

Received 03.04.2024
Approved after reviewing 22.04.2024
Accepted 30.05.2024



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-448-455

УДК 54.057

Полимерно-солевой синтез и исследование структуры нанопорошков модифицированного ванадием алюмоиттриевого граната

Сергей Константинович Евстропьев¹, Вячеслав Александрович Островский²,
Константин Николаевич Макаров³, Дмитрий Владимирович Булыга⁴✉,
Валерий Михайлович Волюнкин⁵, Александр Витальевич Сандуленко⁶,
Константин Владимирович Дукельский⁷, Григорий Сергеевич Полищук⁸

^{1,4,5,6,7,8} АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, 192171, Российская Федерация

^{2,3} АО «Государственный научный центр Российской Федерации Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований», Троицк, 108840, Российская Федерация

¹ evstropiev@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0160-8443>

² ostrovskiy@triniti.ru, <https://orcid.org/0009-0000-9114-2116>

³ makarov@triniti.ru, <https://orcid.org/0009-0004-3280-3489>

⁴ dmbulyga@yandex.ru✉, <https://orcid.org/0000-0001-8861-2527>

⁵ vvolyнкин@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6325-1507>

⁶ al_sand@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4688-4767>

⁷ kdukel@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1627-7499>

⁸ g.polishchuk@optrotech.ru, <https://orcid.org/0009-0005-9358-6040>

Аннотация

Введение. В работе низкотемпературным полимерно-солевым методом синтезированы дисперсные порошки алюмоиттриевого граната (АИГ), модифицированного ванадием (V) и проведено сопоставление их структуры с монокристаллами, выращенными традиционными высокотемпературными методами. **Метод.** Структура, морфология и химический состав материалов исследованы методами рентгенофазового, электронно-микроскопического и энергодисперсионного анализов. На основании данных рентгенофазового анализа выполнены расчеты параметров элементарных ячеек кристаллов АИГ в полученных порошках и монокристаллах и оценка среднего размера кристаллов в порошках. Результаты исследований структуры полученных порошков сопоставлены с данными монокристаллов АИГ:V, выращенных высокотемпературными методами. **Основные результаты.** Показано, что дисперсные порошки, полученные во время термообработки при 1000 °С в ходе синтеза, состоят из микроскопических агрегатов нанокристаллов АИГ:V, имеющих средний размер 43 нм и кристаллическую структуру, характерную для монокристаллов АИГ. Установлено, что вхождение ионов ванадия в структуру кристаллов АИГ и замещение ими ионов Al³⁺ сопровождается деформацией элементарной ячейки. Показано, что это явление наблюдается как в монокристаллах АИГ:V, выращенных высокотемпературным методом, так и в дисперсных порошках, изготовленных низкотемпературным полимерно-солевым синтезом. Экспериментальные результаты, полученные методом инфракрасной спектроскопии, показали близость структуры нанопорошков и монокристаллов АИГ:V. **Обсуждение.** Синтезированные дисперсные порошки могут быть использованы для создания светопоглощающей оптической керамики или органо-неорганических композитов.

Ключевые слова

алюмоиттриевый гранат, ванадий, кристалл, элементарная ячейка, нанопорошок

Ссылка для цитирования: Евстропьев С.К., Островский В.А., Макаров К.Н., Булыга Д.В., Волюнкин В.М., Сандуленко А.В., Дукельский К.В., Полищук Г.С. Полимерно-солевой синтез и исследование структуры нанопорошков модифицированного ванадием алюмоиттриевого граната // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 3. С. 448–455. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-448-455

Polymer-salt synthesis and study on structure of vanadium-doped yttrium-aluminum garnet

Sergey K. Evstropiev¹, Vyacheslav A. Ostrovskii², Konstantin N. Makarov³,
Dmitry V. Bulyga⁴✉, Valery M. Volynkin⁵, Alexander V. Sandulenko⁶,
Konstantin V. Dukelskii⁷, Grigoriy S. Polishchuk⁸

^{1,4,5,6,7,8} JSC “Research and Production Corporation S.I. Vavilova”, Saint Petersburg, 192171, Russian Federation

^{2,3} AO “GNTs RF TRINITI”, Troitsk, 108840, Russian Federation

¹ evstropiev@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0160-8443>

² ostrovskiy@triniti.ru, <https://orcid.org/0009-0000-9114-2116>

³ makarov@triniti.ru, <https://orcid.org/0009-0004-3280-3489>

⁴ dmbulyga@yandex.ru✉, <https://orcid.org/0000-0001-8861-2527>

⁵ vvolynkin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6325-1507>

⁶ al_sand@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4688-4767>

⁷ kdukel@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1627-7499>

⁸ g.polishchuk@optrotech.ru, <https://orcid.org/0009-0005-9358-6040>

Abstract

Nanoscaled YAG:V powders were synthesized using low-temperature polymer-salt method. A comparison of their structure with monocrystals structure was performed. Structure, morphology and chemical composition of materials were studied using XRD, SEM and energy-dispersive X-ray spectroscopy. Estimation of average sizes of nanocrystals and crystal cell parameters was performed based on XRD data. The results were compared with the results obtained earlier for YAG:V monocrystals. Nanopowders synthesized at 1000 °C consist from microscopic aggregates of YAG:V nanocrystals with average size of 43 nm and crystal structure characteristic for YAG monocrystals. It was found that V³⁺ incorporation and their substitution of aluminum ions leads to distortion of crystal cell. It was shown that this phenomenon is observed both in YAG:V monocrystals and nanopowders synthesized using low-temperature polymer-salt method. The infrared spectroscopy data shows the similarity of the monocrystal and nanopowders structure. Obtained powders can be applied for fabrication of light-absorbing optical ceramics and organo-inorganic composites.

Keywords

yttrium-aluminum garnet, vanadium, crystal, unit cell, nanopowder

For citation: Evstropiev S.K., Ostrovskii V.A., Makarov K.N., Bulyga D.V., Volynkin V.M., Sandulenko A.V., Dukelskii K.V., Polishchuk G.S. Polymer-salt synthesis and study on structure of vanadium-doped yttrium-aluminum garnet. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 448–455 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-448-455

Введение

Алюмоиттриевый гранат (АИГ), модифицированный ванадием (V), применяется в лазерной технике для создания пассивных затворов [1–6]. Для их изготовления часто используются монокристаллы АИГ:V [2, 5], но разработана и оптическая керамика на основе этого материала [2].

Ионы V в кристаллах АИГ могут находиться в различных валентных формах, соотношение между которыми зависит от окислительно-восстановительных условий технологических процессов роста и последующего отжига кристаллов [2]. Эти ионы в тетраэдрической координации замещают в кристаллах АИГ ионы Al³⁺ и характеризуются наличием нескольких полос поглощения в видимой и ближней ИК (инфракрасной) областях спектра с максимумами на длинах волн 424, 598, 822, 1098 и 1282 нм [1, 7]. Полосы поглощения при максимумах 1098 и 1282 нм связаны с ионами V³⁺, а 424 нм — с ионами V⁴⁺ в тетраэдрических координациях. Полоса 598 нм является результатом переналаживания полос поглощения ионов V³⁺ в октаэдрической и V⁴⁺ в тетраэдрической координациях [1].

Для получения монокристаллов АИГ:V применяются традиционные высокотемпературные методы [1, 5]. Вместе с тем для синтеза люминофоров и порошков АИГ используются более простые и экономичные жид-

костные методы [8–13]. Для синтеза наночастиц АИГ часто применяются низкотемпературные методы (соосаждение из растворов [2, 14], золь-гель [11, 12, 15], полимерно-солевой метод [9, 13] и другие).

Полученные низкотемпературными методами нанопорошки АИГ используются в качестве люминофоров [8–10, 12, 16] и для получения оптической керамики [4, 14, 17, 18]. Светопоглощающая керамика на основе АИГ перспективна для применения в мощных лазерных системах [4, 17, 18]. Потому разработка методов получения нанопорошков, содержащих модифицирующие компоненты, является задачей и необходимым этапом разработки светопоглощающей оптической керамики из АИГ.

Цель настоящей работы — разработка методики полимерно-солевого синтеза и исследование структуры нанопорошков модифицированного ванадием АИГ в сопоставлении с аналогичными монокристаллами, выращенными традиционным высокотемпературным методом.

Материалы и методы

В настоящей работе для синтеза частиц АИГ:V использован жидкостной полимерно-солевой метод, описанный в работе [9]. В качестве исходного материала для синтеза применен водный раствор, содержащий ни-

траты алюминия (2,98 масс.%) и иттрия (2,31 масс.%), ванадат аммония (0,02 масс.%), поливинилпирролидон ($M = 25\,000$ г/моль, 2 масс.%) и солянокислый гидразин (0,04 масс.%). Добавка поливинилпирролидона использована для синтеза из растворов наночастиц АИГ, модифицированных редкоземельными ионами [9, 11, 13]. Солянокислый гидразин добавлен в раствор для восстановления ионов V. Раствор был высушен при 70 °С, затем полученный композит подвергнут термообработке при 1000 °С в течение 2 ч. Полученный в результате термообработки материал представлял собой однородный дисперсный порошок зеленоватого оттенка.

Монокристаллы выращены методами Чохральского и вертикальной направленной кристаллизации. Шихта получена из Al_2O_3 , Y_2O_3 и V_2O_5 , взятых в стехиометрическом соотношении для получения кристалла АИГ, содержащего 1,25 ат.% V.

Исследование структуры, морфологии и химического состава полученного материала проводилось методами рентгенофазового, электронно-микроскопического и энергодисперсионного анализов. Материал содержал 1,25 ат.% V и представлял собой дисперсный порошок, состоящий из частиц микронного размера.

Для исследования кристаллической структуры синтезированного порошка применен метод рентгенофазового анализа, используя дифрактометр Rigaku Ultima IV (Rigaku Corporation). Средний размер d кристаллов

АИГ:V рассчитан на основании полученных данных по формуле Шеррера.

Морфология и химический состав материалов изучены методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа на микроскопе TESCAN VEGA3, снабженном приставкой Advanced Aztec Energy (Oxford Instruments).

ИК спектры поглощения полученных материалов измерены при помощи фурье-спектрометра Bruker ALPHA.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены результаты рентгенофазового анализа синтезированного порошка и монокристаллических образцов чистого АИГ и АИГ:V. На приведенных рентгенограммах хорошо видны пики, характерные для АИГ. Детальное рассмотрение положения пиков АИГ:V показало, что, по сравнению с чистым АИГ, наблюдаются небольшие сдвиги пиков в сторону меньших значений брэгговского угла, что свидетельствует о некотором расширении элементарной ячейки кристаллов. Данное явление исследовано в работе [2] при сопоставлении структуры монокристаллов АИГ и АИГ:V, выращенных методом Чохральского.

В табл. 1 приведены положения на рентгенограммах полученных материалов наиболее интенсивных пиков АИГ. Для сравнения в таблице приведены стандартные

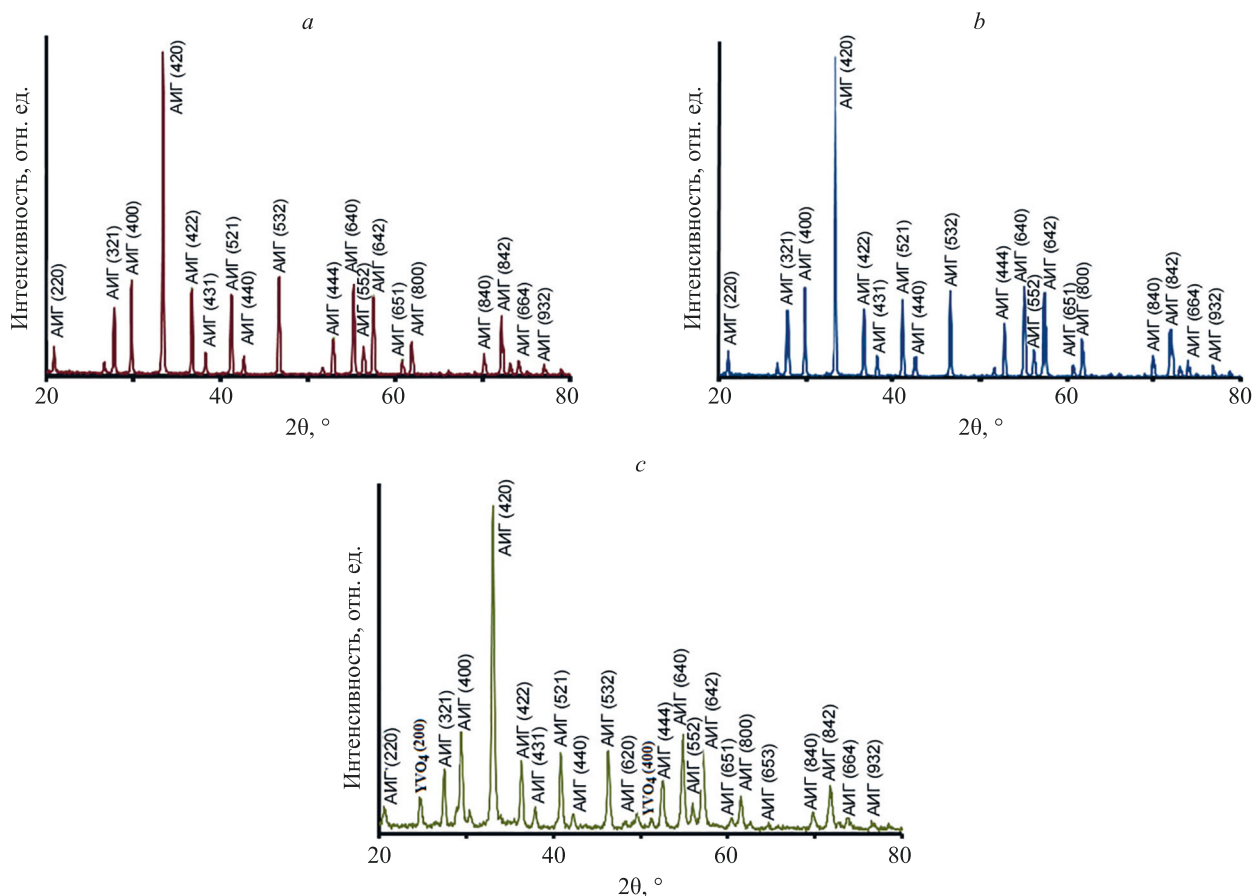


Рис. 1. Рентгенограммы: монокристаллов АИГ (a); АИГ:V (b); порошка АИГ:V, полученного полимерно-солевым методом (c)

Fig. 1. XRD patterns of YAG (a), YAG:V (b) monocrystals and YAG:V powder synthesized by polymer-salt method (c)

Таблица 1. Положение наиболее интенсивных пиков на дифрактограммах материалов и параметры элементарной ячейки кристаллов АИГ

Table 1. Positions of the most intense peaks on XRD patterns and YAG crystal cell parameters

Стандартные параметры материалов		Материал			
		Монокристалл АИГ [20]	Монокристалл АИГ (полученный в настоящей работе)	Монокристалл АИГ:V	Порошок АИГ:V
(hkl)*	JCPDS 01-075-6655	Метод получения материала			
		Чохральского	Вертикальной направленной кристаллизации		Полимерно-солевой
(321)	27,76	27,88	27,90	27,82	27,50
(400)	29,72	29,92	29,84	29,78	29,45
(420)	33,32	33,48	33,45	33,40	33,05
(422)	36,61	36,77	36,75	36,70	36,30
(521)	41,11	41,33	41,25	41,20	40,85
(532)	46,55	46,83	46,70	46,60	46,30
(444)	52,74	52,99	52,90	52,80	52,55
(640)	55,07	55,38	55,20	55,15	54,90
(642)	57,33	57,87	57,46	57,41	57,10
(842)	71,97	72,32	72,10	72,04	71,70
a^* , нм	1,2000	1,1954	1,1989	1,2028	1,2096
V^* , нм ³	1,7294	1,7082	1,7234	1,7401	1,7698

Примечание. (hkl)* — обозначения кристаллографических плоскостей (индексы Миллера); a^* — параметр кристаллической решетки; V^* — объем кристаллической решетки.

данные о положении этих пиков АИГ (JCPDS 01-075-6655) на дифрактограмме монокристалла АИГ, выращенного методом Чохральского и данные работы [19].

Известно, что вхождение модифицирующих ионов в кристаллическую решетку АИГ часто сопровождается деформацией элементарной ячейки кристаллов [10, 14, 15, 19]. В работе [4] показано, что при внедрении ионов V в кристаллическую решетку АИГ в процессе роста его монокристаллов наблюдается увеличение размеров элементарной ячейки кристаллов. Так, параметр a кристаллической решетки монокристаллов АИГ, выращенных в [2] методом Чохральского, составил 1,2005 нм, а при введении V (0,8 ат.%) в состав АИГ увеличился до 1,2006 нм. Последующий отжиг в вакууме полученного монокристалла АИГ:V не изменил параметров его элементарной ячейки, а термообработка в среде водорода привела к дополнительному расширению элементарной ячейки кристалла ($a = 1,2008$ нм).

Изменение параметров элементарной ячейки кристаллов АИГ связано с различием размеров V и замещаемых ими ионов. Ионы V замещают Al^{3+} в кристаллах АИГ [1, 5]. Ионные радиусы Al^{3+} (VI), V^{4+} (VI) и V^{3+} (VI) составляют 53,5, 58,0 и 64,0 пм, соответственно [20]. Различие в размерах трехвалентных ионов алюминия и V значительно и при вхождении V^{3+} в кристаллическую решетку АИГ наблюдается ее заметная деформация.

Оценочные расчеты по формуле Шеррера показали, что средний размер кристаллов АИГ:V в синтезирован-

ном порошке составляет 43 нм, что заметно превышает размеры кристаллов АИГ:Yb, полученные аналогичным методом в [13].

На рентгенограмме порошка АИГ:V кроме пиков АИГ наблюдаются также небольшие пики ванадата иттрия YVO_4 с максимумами около 25 и 50° (рис. 1, c).

Их появление на рентгенограмме может быть связано с проявлением дефицита алюминия в полученном порошке и тем, что термообработка материалов в процессе полимерно-солевого синтеза осуществлялась в воздушной атмосфере, что могло способствовать окислению ионов V. Отметим, что заметный дефицит алюминия и избыток иттрия по сравнению с расчетными стехиометрическими соотношениями в монокристаллах и керамике АИГ:V наблюдался в работе [2].

На рис. 2 приведен электронно-микроскопический снимок порошка АИГ:V, полученного полимерно-солевым методом. Видно, что полученный порошок состоит из частиц неправильной формы различного размера. Наряду с субмикронными частицами в структуре материала наблюдаются агрегаты, имеющие микронные размеры.

На рис. 3, a представлены ИК спектры монокристаллов АИГ и АИГ:V, а на рис. 3, b — порошка АИГ:V.

В спектрах наблюдаются интенсивные полосы поглощения с максимумами 511, 566, 694, 725 и 789 cm^{-1} , характерные для кристаллов АИГ [10, 12, 13, 15] и соответствующие колебаниям связей Al–O и Y–O в структурных группах $[AlO_4]$, $[AlO_6]$ и $[YO_8]$. Так, пики с максимумами 511, 566 и 725 cm^{-1} часто относят к

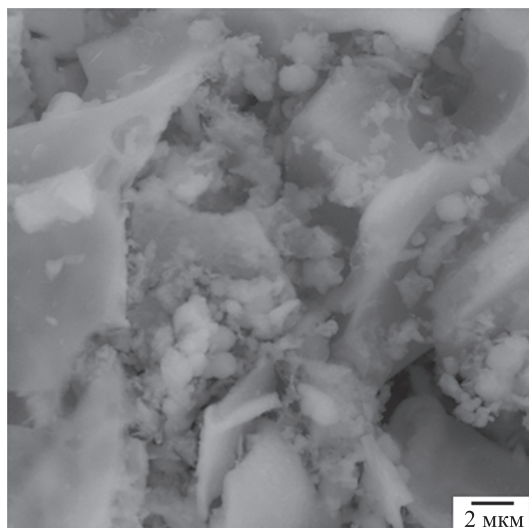


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок порошка АИГ:V, синтезированного полимерно-солевым методом и термообработанного при 1000 °С

Fig. 2. SEM image of YAG:V powder synthesized by polymer-salt method at 1000 °C

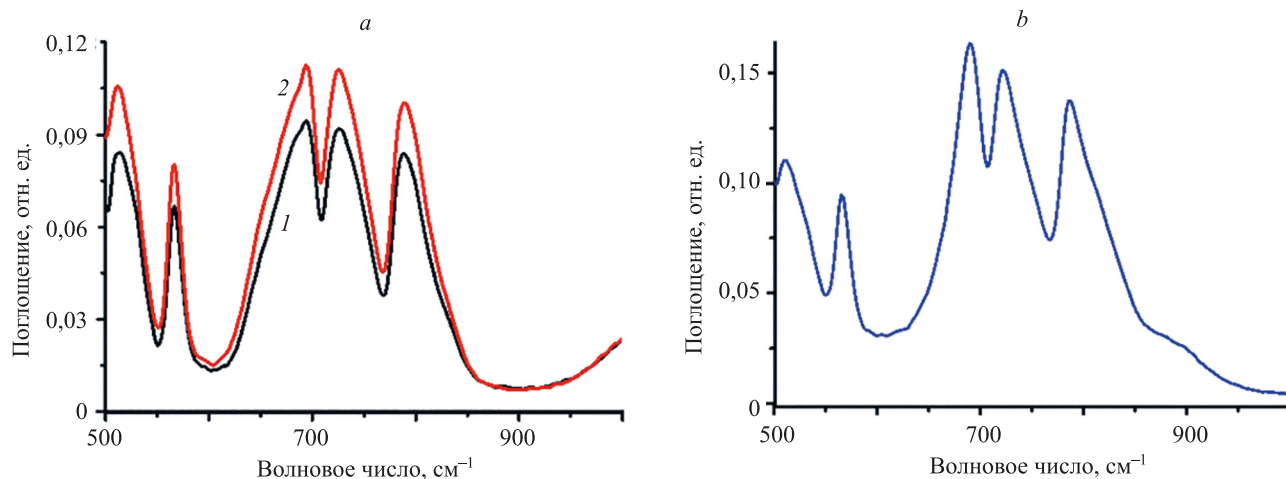


Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения синтезированных материалов: монокристаллов АИГ (кривая 1) и АИГ:V (кривая 2) (a) и порошка АИГ:V (b)

Fig. 3. Infrared absorption spectra of synthesized materials: YAG (curve 1) and YAG:V (curve 2) monocrystals (a); YAG:V powder (b)

колебаниям Y–O связи [16, 21, 22], а полосы с максимумами 694 и 789 см^{-1} к колебаниям связи Al–O [16, 19]. Вместе с тем обзор многочисленных научных данных по ИК спектрам кристаллов АИГ, приведенный в работе [16] показывает, что отнесение пиков поглощения к колебаниям конкретных связей может быть неоднозначным.

При сопоставлении спектров монокристалла и порошка АИГ:V заметно различие в соотношении интенсивностей полос поглощения различных структурных групп. Отметим также, что форма спектра поглощения порошка АИГ:V аналогична форме спектра порошков АИГ:Yb, приведенным в [23]. Можно предположить, что наблюдаемое небольшое различие в ИК спектрах поглощения монокристаллов (рис. 3, a) и нанопорошка (рис. 3, b) связано с незавершенностью процессов формирования кристаллической структуры последнего в процессе его низкотемпературного синтеза.

Закключение

В работе экспериментально показана возможность формирования низкотемпературным (1000 °С) полимерно-солевым методом дисперсного порошка алюмоиттриевого граната, модифицированного ванадием. Полученный порошок состоит из нанокристаллов, имеющих средний размер 43 нм. Результаты сопоставления данных рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии монокристаллов алюмоиттриевого граната, модифицированного ванадием, выращенных методом направленной кристаллизации и полученного порошка, показали схожесть кристаллической структуры этих материалов. На основании данных рентгенофазового анализа показано, что при вхождении ионов ванадия в структуру алюмоиттриевого граната и замещении ими ионов алюминия происходит некоторое увеличение размеров элементарной ячейки кристалла.

Это явление наблюдается как в монокристаллах, так и в порошке, полученном низкотемпературным синтезом. На основании полученных результатов можно сделать

вывод о перспективности полимерно-солевого метода для синтеза нанопорошков для светопоглощающей оптической керамики.

Литература

1. Laguta V., Buryi M., Beitlerova A., Laguta O., Nejezchleb K., Nikl M. Vanadium in yttrium aluminum garnet: charge states and localization in the lattice // *Optical Materials*. 2019. V. 91. P. 228–234. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.03.024>
2. Kruczek M., Talik E., Kusz J., Sakowska H., Świrkowicz M., Weglarz H. Electronic structure of $Y_3Al_5O_{12}:V$ single crystals, comparison with sintered ceramics // *Acta Physica Polonica A*. 2009. V. 115. N 1. P. 209–212. <https://doi.org/10.12693/aphyspola.115.209>
3. Sulc J., Jelinkova H., Nemec M., Nejezchleb K., Skoda V. V:YAG saturable absorber for flash-lamp and diode-pumped solid state lasers // *Proceedings of SPIE*. 2004. V. 5460. <https://doi.org/10.1117/12.544822>
4. Huang H.-T., Zhang B.-T., He J.-L., Yang J.-F., Xu J.-L., Yang X.-Q., Zuo C.-H., Zhao S. Diode-pumped passively Q-switched $Nd:Gd_{0.5}Y_{0.5}VO_4$ laser at 1.34 μm with V^{3+} :YAG as the saturable absorber // *Optics Express*. 2009. V. 17. N 9. P. 6946–6951. <https://doi.org/10.1364/OE.17.006946>
5. Mikhailov V.P., Kuleshov N.V., Zhavoronkov N.I., Prokoshin P.V., Yumashev K.V., Sandulenko V.A. Optical absorption and nonlinear transmission of tetrahedral V^{3+} (d^2) in yttrium aluminum garnet // *Optical Materials*. 1993. V. 2. N 4. P. 267–272. [https://doi.org/10.1016/0925-3467\(93\)90023-T](https://doi.org/10.1016/0925-3467(93)90023-T)
6. Huang H.-T., He J.-L., Zhang B.-T., Yang J.-F., Xu J.-L., Zuo C.-H., Tao X.-T. V^{3+} :YAG as the saturable absorber for a diode-pumped quasi-three-level dual-wavelength $Nd:GGG$ laser // *Optics Express*. 2010. V. 18. N 4. P. 3352–3357. <https://doi.org/10.1364/OE.18.003352>
7. Weber M.J., Riseberg L.A. Optical spectra of vanadium ions in yttrium aluminum garnet // *Journal of Chemical Physics*. 1971. V. 55. N 5. P. 2032–2038. <https://doi.org/10.1063/1.1676370>
8. Kim T., Lee J.-K. Template-free synthesis and characterization of spherical $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce) nanoparticles // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2014. V. 35. N 10. P. 2917–2921. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2014.35.10.2917>
9. Sokolov I.S., Maslennikov S.Y., Evstropiev S.K., Mironov L.Y., Nikonorov N.V., Oreshkina K.V. YAG:Ce $^{3+}$ phosphor nanopowders and thin textured coatings prepared by polymer-salt method // *Optical Engineering*. 2019. V. 58. N 2. P. 027103. <https://doi.org/10.1117/1.oe.58.2.027103>
10. He X., Liu X., Li R., Yang B., Yu K., Zeng M., Yu R. Effects of local structure of Ce^{3+} ions on luminescent properties of $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ nanoparticles // *Scientific Reports*. 2016. V. 6. P. 22238. <https://doi.org/10.1038/srep22238>
11. Муссауи А., Булыга Д.В., Игнатьев А.И., Евстропьев С.К., Никоноров Н.В. Структурные и спектральные свойства нанокристаллических порошков АИГ:Nd, АИГ:Ce и АИГ:Yb, синтезированных модифицированным методом Печини // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2024. № 1. С. 1–10. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2024-24-1-1-10>
12. Veith M., Mathur S., Kareiva A., Jilavi M., Zimmer M., Huch V. Low temperature synthesis of nanocrystalline $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) and Ce-doped $Y_3Al_5O_{12}$ via different sol-gel methods // *Journal of Materials Chemistry*. 1999. V. 9. N 12. P. 3069–3079. <https://doi.org/10.1039/A903664D>
13. Bulyga D.V., Evstropiev S.K. Intermediate products of Yb:YAG laser ceramics fabrication: structural features, morphology, and luminescent properties // *Research on Chemical Intermediates*. 2021. V. 47. N 8. P. 3501–3514. <https://doi.org/10.1007/s11164-021-04484-w>
14. Ma B., Wang B., Zhang W., Wei N., Lu T., He J. Promotion of powder crystallinity and its influence on the properties of Nd:YAG transparent ceramics // *Optical Materials*. 2017. V. 64. P. 384–390. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.01.006>
15. Lukowiak A., Wiglusz R.J., Maczka M., Gluchowski P., Strek W. IR and Raman spectroscopy study of YAG nanoceramics // *Chemical Physics Letters*. 2010. V. 494. N 4-6. P. 279–283. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.06.033>

References

1. Laguta V., Buryi M., Beitlerova A., Laguta O., Nejezchleb K., Nikl M. Vanadium in yttrium aluminum garnet: charge states and localization in the lattice. *Optical Materials*, 2019, vol. 91, pp. 228–234. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.03.024>
2. Kruczek M., Talik E., Kusz J., Sakowska H., Świrkowicz M., Weglarz H. Electronic structure of $Y_3Al_5O_{12}:V$ single crystals, comparison with sintered ceramics. *Acta Physica Polonica A*, 2009, vol. 115, no. 1, pp. 209–212. <https://doi.org/10.12693/aphyspola.115.209>
3. Sulc J., Jelinkova H., Nemec M., Nejezchleb K., Skoda V. V:YAG saturable absorber for flash-lamp and diode-pumped solid state lasers. *Proceedings of SPIE*, 2004, vol. 5460. <https://doi.org/10.1117/12.544822>
4. Huang H.-T., Zhang B.-T., He J.-L., Yang J.-F., Xu J.-L., Yang X.-Q., Zuo C.-H., Zhao S. Diode-pumped passively Q-switched $Nd:Gd_{0.5}Y_{0.5}VO_4$ laser at 1.34 μm with V^{3+} :YAG as the saturable absorber. *Optics Express*, 2009, vol. 17, no. 9, pp. 6946–6951. <https://doi.org/10.1364/OE.17.006946>
5. Mikhailov V.P., Kuleshov N.V., Zhavoronkov N.I., Prokoshin P.V., Yumashev K.V., Sandulenko V.A. Optical absorption and nonlinear transmission of tetrahedral V^{3+} (d^2) in yttrium aluminum garnet. *Optical Materials*, 1993, vol. 2, no. 4, pp. 267–272. [https://doi.org/10.1016/0925-3467\(93\)90023-T](https://doi.org/10.1016/0925-3467(93)90023-T)
6. Huang H.-T., He J.-L., Zhang B.-T., Yang J.-F., Xu J.-L., Zuo C.-H., Tao X.-T. V^{3+} :YAG as the saturable absorber for a diode-pumped quasi-three-level dual-wavelength $Nd:GGG$ laser. *Optics Express*, 2010, vol. 18, no. 4, pp. 3352–3357. <https://doi.org/10.1364/OE.18.003352>
7. Weber M.J., Riseberg L.A. Optical spectra of vanadium ions in yttrium aluminum garnet. *Journal of Chemical Physics*, 1971, vol. 55, no. 5, pp. 2032–2038. <https://doi.org/10.1063/1.1676370>
8. Kim T., Lee J.-K. Template-free synthesis and characterization of spherical $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce) nanoparticles. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2014, vol. 35, no. 10, pp. 2917–2921. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2014.35.10.2917>
9. Sokolov I.S., Maslennikov S.Y., Evstropiev S.K., Mironov L.Y., Nikonorov N.V., Oreshkina K.V. YAG:Ce $^{3+}$ phosphor nanopowders and thin textured coatings prepared by polymer-salt method. *Optical Engineering*, 2019, vol. 58, no. 2, pp. 027103. <https://doi.org/10.1117/1.oe.58.2.027103>
10. He X., Liu X., Li R., Yang B., Yu K., Zeng M., Yu R. Effects of local structure of Ce^{3+} ions on luminescent properties of $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ nanoparticles. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, pp. 22238. <https://doi.org/10.1038/srep22238>
11. Moussaoui A., Bulyga D.V., Ignatiev A.I., Evstropiev S.K., Nikonorov N.V. Structural and spectral properties of YAG:Nd, YAG:Ce and YAG:Yb nanocrystalline powders synthesized via modified Pechini method. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 1, pp. 1–10. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2024-24-1-1-10>
12. Veith M., Mathur S., Kareiva A., Jilavi M., Zimmer M., Huch V. Low temperature synthesis of nanocrystalline $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) and Ce-doped $Y_3Al_5O_{12}$ via different sol-gel methods. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, vol. 9, no. 12, pp. 3069–3079. <https://doi.org/10.1039/A903664D>
13. Bulyga D.V., Evstropiev S.K. Intermediate products of Yb:YAG laser ceramics fabrication: structural features, morphology, and luminescent properties. *Research on Chemical Intermediates*, 2021, vol. 47, no. 8, pp. 3501–3514. <https://doi.org/10.1007/s11164-021-04484-w>
14. Ma B., Wang B., Zhang W., Wei N., Lu T., He J. Promotion of powder crystallinity and its influence on the properties of Nd:YAG transparent ceramics. *Optical Materials*, 2017, vol. 64, pp. 384–390. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.01.006>
15. Lukowiak A., Wiglusz R.J., Maczka M., Gluchowski P., Strek W. IR and Raman spectroscopy study of YAG nanoceramics. *Chemical*

16. Tucureanu V., Matei A., Avram A.M. Synthesis and characterization of YAG:Ce phosphors for white LEDs // *Opto-Electronics Review*. 2015. V. 23. N 4. P. 239–251. <https://doi.org/10.1515/oere-2015-0038>
17. Timoshenko A.D., Doroshenko A.G., Parkhomenko S.V., Vorona I.O., Kryzhanovska O.S., Safronova N.A., Vovk O.O., Tolmachev A.V., Baumer V.N., Matolinová I., Yavetskiy R.P. Effect of the sintering temperature on microstructure and optical properties of reactive sintered YAG:Sm³⁺ ceramics // *Optical Materials: X*. 2022. V. 13. P. 100131. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2021.100131>
18. Timoshenko A.D., Matvienko O.O., Doroshenko A.G., Parkhomenko S.V., Vorona I.O., Kryzhanovska O.S., Safronova N.A., Vovk O.O., Tolmachev A.V., Baumer V.N., Matolinová I., Hau S., Georghe C., Yavetskiy R.P. Highly-doped YAG:Sm³⁺ transparent ceramics: Effect of Sm³⁺ ions concentration // *Ceramics International*. 2023. V. 49. N 5. P. 7524–7533. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.257>
19. Kostić S., Lazarević Z.Ž., Radojević M., Milutinović A., Romčević M., Romčević N.Ž., Valčić A. Study of Structural and optical properties of YAG and Nd:YAG single crystals // *Materials Research Bulletin*. 2015. V. 63. P. 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.11.033>
20. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallography*. 1976. V. A32. P. 751–767. <https://doi.org/10.1107/s0567739476001551>
21. Zhang L., Li Z., Zhen F., Wang L., Zhang Q., Sun R., Selim F.A., Wong C., Chen H. High sinterability nano-Y₂O₃ powders prepared via decomposition of hydroxyl-carbonate precursors for transparent ceramics // *Journal of Materials Science*. 2017. V. 52. N 14. P. 8556–8567. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1071-0>
22. Gorbachenya K.N., Yasukevich A.S., Kisel V.K., Lopukhin K.V., Balashov V.V., Fedin A.V., Gerke M.N., Volkova E.A., Yapaskurt V.O., Kuzmin N.N., Ksenofontov D.A., Korost D.V., Kuleshov N.V. Synthesis and laser-related spectroscopy of Er:Y₂O₃ optical ceramics as a gain medium for in-band-pumped 1.6 μm lasers // *Crystals*. 2022. V. 12. N 4. P. 519. <https://doi.org/10.3390/cryst12040519>
23. Bulyga D.V., Evstropiev S.K., Sadovnichii R.V., Khodasevich M.A. Influence of isomorphic substitution of Y³⁺ ions by Gd³⁺ ions on structural and luminescent properties of Yb:YAG nanopowders // *Materials Science and Engineering: B*. 2022. V. 285. P. 115980. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115980>
16. Tucureanu V., Matei A., Avram A.M. Synthesis and characterization of YAG:Ce phosphors for white LEDs. *Opto-Electronics Review*, 2015, vol. 23, no. 4, pp. 239–251. <https://doi.org/10.1515/oere-2015-0038>
17. Timoshenko A.D., Doroshenko A.G., Parkhomenko S.V., Vorona I.O., Kryzhanovska O.S., Safronova N.A., Vovk O.O., Tolmachev A.V., Baumer V.N., Matolinová I., Yavetskiy R.P. Effect of the sintering temperature on microstructure and optical properties of reactive sintered YAG:Sm³⁺ ceramics. *Optical Materials: X*, 2022, vol. 13, pp. 100131. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2021.100131>
18. Timoshenko A.D., Matvienko O.O., Doroshenko A.G., Parkhomenko S.V., Vorona I.O., Kryzhanovska O.S., Safronova N.A., Vovk O.O., Tolmachev A.V., Baumer V.N., Matolinová I., Hau S., Georghe C., Yavetskiy R.P. Highly-doped YAG:Sm³⁺ transparent ceramics: Effect of Sm³⁺ ions concentration. *Ceramics International*, 2023, vol. 49, no. 5, pp. 7524–7533. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.257>
19. Kostić S., Lazarević Z.Ž., Radojević M., Milutinović A., Romčević M., Romčević N.Ž., Valčić A. Study of Structural and optical properties of YAG and Nd:YAG single crystals. *Materials Research Bulletin*, 2015, vol. 63, pp. 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.11.033>
20. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallography*, 1976, vol. A32, pp. 751–767. <https://doi.org/10.1107/s0567739476001551>
21. Zhang L., Li Z., Zhen F., Wang L., Zhang Q., Sun R., Selim F.A., Wong C., Chen H. High sinterability nano-Y₂O₃ powders prepared via decomposition of hydroxyl-carbonate precursors for transparent ceramics. *Journal of Materials Science*, 2017, vol. 52, no. 14, pp. 8556–8567. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1071-0>
22. Gorbachenya K.N., Yasukevich A.S., Kisel V.K., Lopukhin K.V., Balashov V.V., Fedin A.V., Gerke M.N., Volkova E.A., Yapaskurt V.O., Kuzmin N.N., Ksenofontov D.A., Korost D.V., Kuleshov N.V. Synthesis and laser-related spectroscopy of Er:Y₂O₃ optical ceramics as a gain medium for in-band-pumped 1.6 μm lasers. *Crystals*, 2022, vol. 12, no. 4, pp. 519. <https://doi.org/10.3390/cryst12040519>
23. Bulyga D.V., Evstropiev S.K., Sadovnichii R.V., Khodasevich M.A. Influence of isomorphic substitution of Y³⁺ ions by Gd³⁺ ions on structural and luminescent properties of Yb:YAG nanopowders. *Materials Science and Engineering: B*, 2022, vol. 285, pp. 115980. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115980>

Авторы

Евстропьев Сергей Константинович — доктор химических наук, начальник отдела, АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, 192171, Российская Федерация; <https://orcid.org/0000-0002-0160-8443>, evstropiev@bk.ru

Островский Вячеслав Александрович — начальник лаборатории, АО «Государственный научный центр Российской Федерации Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований», Троицк, 108840, Российская Федерация, <https://orcid.org/0009-0000-9114-2116>, ostrovskiy@triniti.ru

Макаров Константин Николаевич — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, АО «Государственный научный центр Российской Федерации Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований», Троицк, 108840, Российская Федерация, <https://orcid.org/0009-0004-3280-3489>, makarov@triniti.ru

Бulyга Дмитрий Владимирович — младший научный сотрудник, АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, 192171, Российская Федерация; аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, <https://orcid.org/0000-0001-8861-2527>, dmbulyga@yandex.ru

Волынкин Валерий Михайлович — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, 192171, Российская Федерация, <https://orcid.org/0000-0002-6325-1507>, vvolyнкиn@yandex.ru

Authors

Sergey K. Evstropiev — D.Sc. (Chemistry), Head of Department, JSC “Research and Production Corporation S.I. Vavilova”, Saint Petersburg, 192171, Russian Federation; <https://orcid.org/0000-0002-0160-8443>, evstropiev@bk.ru

Vyacheslav A. Ostrovskii — Head of Laboratory, AO “GNTs RF TRINITI”, Troitsk, 108840, Russian Federation, <https://orcid.org/0009-0000-9114-2116>, ostrovskiy@triniti.ru

Konstantin N. Makarov — PhD (Physics & Mathematics), Leading Researcher, AO “GNTs RF TRINITI”, Troitsk, 108840, Russian Federation, <https://orcid.org/0009-0004-3280-3489>, makarov@triniti.ru

Dmitry V. Bulyga — Junior Researcher, JSC “Research and Production Corporation S.I. Vavilova”, Saint Petersburg, 192171, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0001-8861-2527>, dmbulyga@yandex.ru

Valery M. Volynkin — PhD (Chemistry), Senior Researcher, JSC “Research and Production Corporation S.I. Vavilova”, Saint Petersburg, 192171, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0002-6325-1507>, vvolyнкиn@yandex.ru

Сандуленко Александр Витальевич — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, 192171, Российская Федерация, [sc 6602795614](https://orcid.org/0000-0002-4688-4767), <https://orcid.org/0000-0002-4688-4767>, al_sand@mail.ru
Дукельский Константин Владимирович — доктор технических наук, доцент, заместитель генерального директора, АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, 192171, Российская Федерация, [sc 6602633236](https://orcid.org/0000-0002-1627-7499), <https://orcid.org/0000-0002-1627-7499>, kdukel@mail.ru
Полищук Григорий Сергеевич — кандидат технических наук, временный генеральный директор, АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, 192171, Российская Федерация, [sc 25926044900](https://orcid.org/0009-0005-9358-6040), <https://orcid.org/0009-0005-9358-6040>, g.polishchuk@optrotech.ru

Alexander V. Sandulenko — PhD (Physics & Mathematics), Leading Researcher, JSC “Research and Production Corporation S.I. Vavilova”, Saint Petersburg, 192171, Russian Federation, [sc 6602795614](https://orcid.org/0000-0002-4688-4767), <https://orcid.org/0000-0002-4688-4767>, al_sand@mail.ru

Konstantin V. Dukelskii — D.Sc., Associate Professor, Deputy General Director, JSC “Research and Production Corporation S.I. Vavilova”, Saint Petersburg, 192171, Russian Federation, [sc 6602633236](https://orcid.org/0000-0002-1627-7499), <https://orcid.org/0000-0002-1627-7499>, kdukel@mail.ru

Grigoriy S. Polishchuk — PhD, Acting General Director, JSC “Research and Production Corporation S.I. Vavilova”, Saint Petersburg, 192171, Russian Federation, [sc 25926044900](https://orcid.org/0009-0005-9358-6040), <https://orcid.org/0009-0005-9358-6040>, g.polishchuk@optrotech.ru

Статья поступила в редакцию 01.04.2024
Одобрена после рецензирования 24.04.2024
Принята к печати 26.05.2024

Received 01.04.2024
Approved after reviewing 24.04.2024
Accepted 26.05.2024



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»

КОМПЬЮТЕРНЫЕ СИСТЕМЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ COMPUTER SCIENCE

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-456-463

Enhancing healthcare data security in cloud environments with dual authentication and optimal key-tuned encryption

Hema Ambiha Aravindakshan^{1✉}, Pragaladan Rengasamy²

^{1,2} Sri Vasavi College, Erode, 636316, India

¹ hemaambiha@gmail.com✉, <https://orcid.org/0009-0000-7495-5107>

² pragaladanr@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0007-9407-3591>

Abstract

The primary idea of this paper is the implementation of the Optimal Key-Tuned Rivest Shamir Adelman technique, a dual authentication approach for effective data sharing in the cloud within hospital data management. The system begins with user registration with the Trusted Center where user details are provided. An authentication scheme utilizing the Caesar cipher and the Secure Hashing Algorithm 512 ensures integrity. The encryption process employs the Optimal Key-Tuned Rivest Shamir Adelman scheme for secure file transmission. To enhance key creation procedures in the Rivest Shamir Adelman model, the Improved Butterfly Optimization Algorithm technique is utilized to maximize throughput. Finally, dual authentication is conducted on the receiver side for file access and downloads from the cloud server. This additional layer of authentication fortifies the system resilience against unauthorized access, ensuring that only legitimate users can interact with the healthcare data stored in the cloud. The results indicate that the system outperforms other state-of-the-art systems enabling secure sharing and downloading of health data in cloud environments.

Keywords

healthcare security, dual authentication, secure data transmission, encryption, decryption, trusted center

For citation: Aravindakshan H.A., Rengasamy P. Enhancing healthcare data security in cloud environments with dual authentication and optimal key-tuned encryption. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 456–463. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-456-463

УДК 004.056.5

Повышение безопасности медицинских данных в облачных средах с помощью двойной аутентификации и оптимального шифрования с настройкой ключей

Хема Амбиха Аравиндакшан^{1✉}, Прагаладан Ренгасами²

^{1,2} Колледж Шри Васави, Ироду, 638316, Индия

¹ hemaambiha@gmail.com✉, <https://orcid.org/0009-0000-7495-5107>

² pragaladanr@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0007-9407-3591>

Аннотация

Представлены результаты реализации метода двойной аутентификации Ривеста Шамира Адельмана с оптимальной ключевой настройкой для эффективного обмена данными в облаке в рамках управления медицинскими данными. Работа системы начинается с регистрации пользователя в доверенном центре и заполнения его данных. Схема аутентификации, использующая шифр Цезаря и алгоритм защищенного хеширования 512, обеспечивает целостность системы. В процессе шифрования применяется метод Ривеста Шамира Адельмана (RSA) с оптимальной настройкой ключей для безопасной передачи файлов. Для улучшения процедур создания ключей задействован метод улучшенного алгоритма оптимизации «бабочка», позволяющий максимизировать пропускную способность. В результате пользователь выполняет двойную аутентификацию для доступа к файлам и их загрузки с облачного сервера. Этот дополнительный уровень аутентификации повышает устойчивость системы к несанкционированному доступу, гарантируя, что только законные пользователи могут

© Aravindakshan H.A., Rengasamy P., 2024

взаимодействовать с медицинскими данными, хранящимися в облаке. Полученные результаты показали, что предложенная система превосходит другие современные системы, обеспечивая безопасный обмен и загрузку данных в облачных средах о состоянии здоровья пациентов.

Ключевые слова

безопасность здравоохранения, двойная аутентификация, безопасная передача данных, шифрование, дешифрование, доверенный центр

Ссылка для цитирования: Аравиндакшан Х.А., Ренгасами П. Повышение безопасности медицинских данных в облачных средах с помощью двойной аутентификации и оптимального шифрования с настройкой ключей // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 3. С. 456–463 (на англ. яз.). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-456-463

Introduction

Due to the importance of healthcare in everyone's life, it is now crucial to diagnose patients and preserve them for future use to protect healthcare data like medications and past health records. This medical information was initially converted from paper records into electronic format. This approach provided various opportunities for tampering and data loss. By providing tasks that other forms of records cannot provide, Electronic Health Records (EHRs) are one such option to help healthcare facilities of all levels and sizes improve patient care [1, 2]. EHRs are producing enormous amounts of data owing to the development of digital information [3] and handling these high volumes of data requires an effective processing system [4]. So, cloud networking is growing in significance in this process [5]. Conventional EHR systems pose several privacy and security challenges despite their use and dependability. Medical data cannot be shared with scientific organizations due to patient privacy concerns, which hinders medical advancement [6]. Researchers commonly define a cybersecurity attack on healthcare information as information that has been misplaced, lost, stolen, compromised, or transmitted to unofficial recipients without their consent. According to reports, the medical records of 150 million patients were compromised between 2009 and 2014, and 94 % of healthcare organizations have reported experiencing at least one incident [7]. So, it is required to consider the privacy and security of the medical data when evaluating a decentralized and trust-based strategy [8, 9].

The best defences against hackers for EHR data are authentication and encryption [10]. The authentication process is employed to protect the identity of the data. The server can identify legitimate or registered users and reject unauthorized, unregistered, or fake users. The technique of transforming regular information into unreadable text is known as encryption. Both asymmetric and symmetric encryption techniques are available. Although symmetric encryption is computationally faster, it offers less protection to the system and makes data corruption by hackers easier. Asymmetric encryption employs two public and private keys making it challenging for hackers to break the code. This motivates us to propose an asymmetric encryption scheme called Rivest Shamir Adelman (RSA), and the key is optimally chosen using Improved Butterfly Optimization Algorithm (IBOA) and dual authentication to provide an additional level of security. The main objectives of the proposed work are outlined as follows:

- The current study applies dual authentication methods such as Caesar cipher and SHA512 to achieve effective authentication that protects the data from unauthorized users and permits only legitimate users to access cloud services.
- A novel Optimal Key-Tuned RSA (OKTRSA) is proposed to ensure the privacy and confidentiality of patient data in the cloud in which the IBOA algorithm is used to generate the keys for enhanced secure medical data transmission optimally.

Related works

Mehedi Masud et al. [11] presented a lightweight access control scheme for a cloud-assisted e-healthcare system. The system authorizes the users by generating the hash value for their credentials, such as patient ID, doctor ID, and nonce value. Once approved, their data was securely stored in the cloud to provide secure access to the user's data. The scheme attained better outcomes than the existing models for secure cloud storage of e-health data. Mohan Naik Ramachandra et al. [12] introduced a Triple Data Encryption Standard (TDES) to secure cloud data storage. The system attained a lesser encryption and decryption time of 360 ms and 475 ms, which was better than the existing schemes. Hong Zhong et al. [13] suggested an attribute-based access control scheme for edge-enabled innovative healthcare. The authorization of the users was done based on trusted authority which generated the public and master keys for data encryption. In contrast, the private key was generated using the key generation model that was used to perform decryption. The system achieved lower computational time than the existing models. Sherif Abdelfattah et al. [14] presented a secure data storage scheme for medical data in the cloud. Initially, the secret keys were generated using the key distribution centre and distributed to the patients and doctors. Then, the patient's medical records were encrypted and transferred to the cloud. Finally, the doctor decrypted the encrypted data and performed further processes. K. Ambika and M. Balasingh Moses [15] proffered an Advanced Flexi Twister Secret Block Encryption Standard (AFT-SBES) algorithm for secure cloud data storage. The patient's data was partitioned into several data blocks, and the encryption and decryption procedures were done over the portioned blocks. The system achieved a computational cost of 820 KB for 500 users in cloud simulation, which was better than previous models.

The works mentioned above provide satisfactory outcomes but have some areas for improvement. Some studies use symmetric encryption algorithms (TDES, AFT-SBES, etc.) to encrypt the patient data for secure storage which uses the same key for encrypting and decrypting the message. The possibility of attacking the data in an unsecured channel is high. Asymmetric encryption is more secure than symmetric encryption. Herein also, we adopt an optimal version of RSA in which the critical generation process is done optimally using the IBOA. In addition, some surveys are manually registered to a trusted authority. However, this manual registration provides less security to the system, and threat actors can break into your accounts more efficiently. Herein, the proposed system develops dual authentication methods such as Caesar cipher and the SHA512 algorithm to provide high-level security.

Proposed methodology

The proposed methodology addresses the critical need for a robust framework in the transmission of electronic healthcare data within cloud environments emphasizing confidentiality, integrity, and accessibility. In response to the call for specificity and depth, we present an enriched version that provides a more detailed and nuanced approach aligning with the intricacies of EHRs and the cloud environment. EHRs, in their digital manifestation, play a pivotal role in consolidating patient data, medical histories, and treatment plans. However, the transition from traditional paper records to electronic formats brought forth new challenges, especially concerning data security and privacy. This paper recognizes the nuanced nature of EHRs emphasizing the sensitivity and diversity of medical information they encapsulate. Issues, such as patient privacy, secure data access, and the seamless interoperability of EHR systems, underscore the significance of robust security measures.

Cloud Environment in Healthcare

The adoption of cloud computing in healthcare has introduced unprecedented opportunities for efficient data storage, processing, and accessibility. Nevertheless, the

unique demands of healthcare data, characterized by its sensitive nature, necessitate a bespoke approach to security within cloud environments. Understanding the intricacies of cloud infrastructure, resource allocation, and data transmission protocols becomes imperative to mitigate risks associated with unauthorized access and data breaches. This paper converges on the synergy between EHRs and cloud environments acknowledging the necessity of a security framework tailored to their specific demands. The proposed methodology aligns with the intricacies of healthcare data offering a dual authentication approach, encryption techniques, and optimization algorithms to fortify the system against potential threats. By doing so, it not only addresses the pressing challenges in EHR and cloud security but also strives to set a benchmark for a more comprehensive and specific approach in safeguarding healthcare information.

Fig. 1 shows the workflow of the proposed methodology. Initially, the user must register with the Trusted Center (TC) by providing their details. Then, TC generates the cipher values for the user ID and password using Caesar cipher, and TC generates the hash values using SHA512 by combining the user's name, user ID, and timestamp. Then, these cipher and hash values are stored in the Cloud Server (CS) for authentication. After that, the user is directed to the login page by providing their login details. Herein, the TC verifies the login credentials against registered credentials. If the verification is successful, the TC grants the users to upload the file in the cloud; otherwise, it rejects the user request. After successful validation, the user can upload a file encrypted by OKTRSA in which IBOA optimally chooses the public key. Finally, on the receiver side, authentication is performed for data downloading, which enhances the system security. The proposed methodology aims to ensure the secure transmission of healthcare data in a cloud environment addressing the critical issues of authentication and encryption. Below is a detailed algorithmic representation of the key steps involved in our proposed approach. The advent of EHRs revolutionized healthcare data management providing opportunities for improved patient

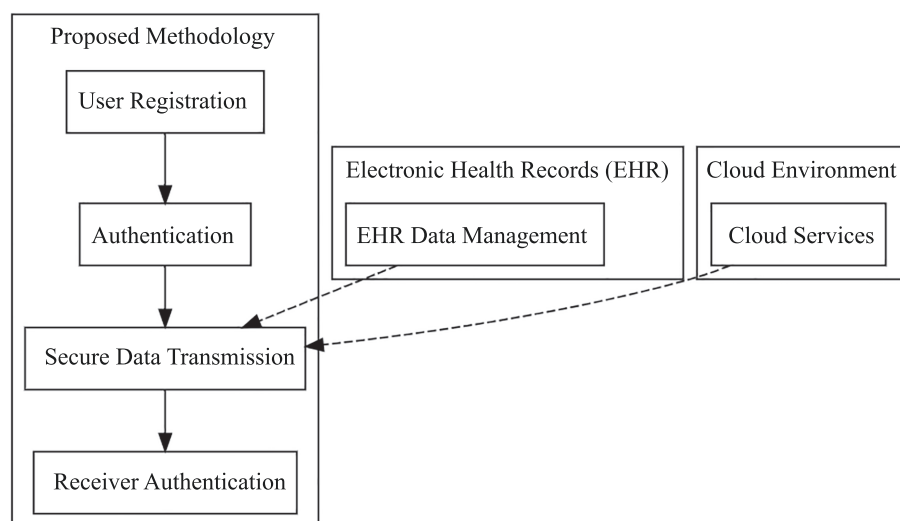


Fig. 1. Workflow of the proposed methodology

care. However, the transition from paper to electronic records also introduced security challenges necessitating robust defenses against cyber threats. Authentication and encryption stand as paramount defenses to safeguard EHR data against unauthorized access and tampering. This proposed methodology focuses on dual authentication using the Caesar cipher and SHA512 algorithm, coupled with the OKTRSA encryption technique. The IBOA optimizes the RSA key generation process, ensuring an enhanced level of security for healthcare data transmission in cloud environments. The proposed algorithm forms the cornerstone of our contribution, employing a combination of the OKTRSA encryption technique and the IBOA for key generation.

Algorithm: Secure Healthcare Data Transmission in Cloud Environment

1. User Registration

Input: User details (Name, User ID, Gender, Password, Date of Birth, Timestamp, Address, Medical History)

Output: Ciphered and Hashed Information stored in CS

1.1. GenerateCipher(User ID, Password)

Shift = Random value

CipheredText = CaesarCipher(User ID, Password, Shift)

1.2. GenerateHash(User's Name, User ID, Timestamp)

HashValue = SHA512(User's Name + User ID + Timestamp)

1.3. StoreCipherAndHashInCS(CipheredText, HashValue)

1.4. VerificationAtLogin(User ID, Password)

ProvidedCipher = CaesarCipher(User ID, Password, Shift)

Compare ProvidedCipher with StoredCipher

If Match, user is authenticated

2. Secure Data Transmission

Input: Patient's Sensitive Data

Output: Encrypted Data stored in CS

2.1. OKTRSAEncryption(Patient Data)

Public Key = IBOAForRSAKeyGeneration()

EncryptedData = RSAEncrypt(Patient Data, Public Key)

2.2. StoreEncryptedDataInCS(EncryptedData)

3. Authentication at Receiver Side

Input: Read/Download Request from User

Output: Decrypted Data for Early Diagnosis

3.1. First Level Authentication(User ID, Password)

Send Read Request along with User ID and Password to TC

Verify with StoredCipher in CS

Permit if authenticated for reading files

3.2. Second Level Authentication(User's Name, User ID, Timestamp)

If Read and Download Request,

Send Request along with User's Name, User ID, and Timestamp to TC

Calculate HashValue using SHA512(User's Name + User ID + Timestamp)

Check with StoredHashValue in CS

If Matched, user is authenticated for download

3.3. DecryptData(EncryptedData)

Use RSA Private Key to decrypt the data for early diagnosis

Set up Phase

To begin, the User must register with the Cloud Service Provider (CSP) to prove their authority. In this registration phase, the User providing details is ciphered and hashed using a combination of Caesar cipher and SHA512 algorithm because the security of patient details can be more awake the authenticity of the data. Herein, the patients initially register demographic information like User's name, user ID, gender, password, date of birth, current timestamp, address, and medical history to TC. After registration, TC generates a cipher and hash value for the information provided by the User using Caesar cipher and SHA512 to store in the database. These are explained as follows:

First, the TC generates cipher value for the user provided details by Caesar cipher by combining the user ID (D_{PI}) and password (D_{PW}). One of the well-known methods is the Caesar cipher, a kind of substitution cipher that transforms each letter in the plaintext to a new letter with a certain number of positions down the alphabet. It can be mathematically expressed as follows:

$$\vec{T}_I = ((D_{PI} || D_{PW}) + a) \bmod 26.$$

Here, a refers to the shift and \vec{T}_I denotes the cipher text for the corresponding user providing details (i.e., user ID and password). These ciphertexts are maintained by the CS for authentication purpose.

Next, the TC also generates the hash value by combining the user's name (D_N), user ID (D_{PI}), and timestamp (S_T) by using SHA512 algorithm to provide additional level of security. The SHA512 hash function produces message digests with 512-bit sizes and 1024-bit block lengths. Any message can be submitted using the SHA512 algorithm, and it will produce a hash result with a set length of 512 bits. The SHA512 hash code is displayed as follows:

$$\vec{H}_c = \hat{h}_f(D_N || D_{PI} || S_T).$$

Where, \vec{H}_c indicates the hash code that is generated and \hat{h}_f refers to the hash function. These generated hash values also stored in CS for authentication purpose. At the login time, the patients must provide the user ID and password for authentication when they log into the system. Then, the TC takes the cipher value using Caesar cipher and compared it to the stored ciphered value. If it matches, then the user starts to upload the files to cloud.

Secure Data Transmission

Once the user has verified, they can start uploading files to CSP. The patient's sensitive data must be encrypted before being transferred to the cloud to maintain security. A lightweight encryption scheme must be implemented because the acquired data is sparsely and frequently shared. Here, we use OKTRSA to encrypt the patients' medical data to provide higher cloud data security. The most used

public key cryptosystem is RSA, and its crucial component is the production of private and public keys. The RSA encrypts the medical data with a sender's public key and decrypts the encrypted data at the receiver end using a receiver's private key.

The public key is chosen randomly from the two huge prime integers in this key generation procedure, and the private key is computed using the public key. The key generation procedure is slowed down because the randomly chosen public key requires more time to execute. Additionally, it compromises system security while encrypting and decrypting data. Therefore, the IBOA is used to tune the RSA algorithms key generation process optimally. As a result, OKTRSA is the name given to the best public key generation procedure integrated with the traditional RSA. Key generation, encryption, and decryption are the three primary phases.

The encryption and decryption processes are done using the public and private keys. Only the private key is employed to quickly decrypt messages that have been encrypted with the public key. RSA algorithm first selects two distinct large random prime numbers \tilde{x} and \tilde{y} . After that, it computes $\vec{E} = \tilde{x} \times \tilde{y}$, where, \vec{E} is employed as the private and public key modulus. Next, compute the Euler totient function η^* of \vec{E} using the following:

$$\eta^*(\vec{E}) = (\tilde{x} - 1) \times (\tilde{y} - 1).$$

Random Key Generation

Then randomly chose the public key in the range of 1 to $\eta^*(\vec{E})$, but these randomly chosen key increases the computational time and, if they are not chosen optimally, they generate infinity values. Hence, IBOA is utilized in the current study to choose the public key optimally. Butterfly Optimization Algorithm (BOA) is a novel nature-inspired method that primarily relies on the foraging approach of butterflies which use their sense of smell to locate a source of nectar or a mating partner. Although, it resolves the challenging optimization problem and suffers from early convergence and inadequate use of the close to ideal solutions. The Wedding Dance Coefficient (WDC) is used to update the butterfly location and improve the capability of global search to address these shortcomings. IBOA is the name given to these position updates in traditional BOA centered on the WDC. Initially, the IBOA creates an initial population randomly using a uniform distribution. Next, compute the fitness of the individual by using the following formulas.

$$Fitness = \text{Max}(Throughput)$$

$$Throughput = \frac{\overline{RS}}{\tau}.$$

Where, \overline{RS} refers to the resource that is created when completing the task and τ refers to the time it takes to transmit data from the sender to the receiver. Next, it moves to the iteration phase, where the candidates from the population use two phases called global phase and local phase. It is mathematically expressed as follows:

$$\begin{aligned} \mathbf{Z}_b^{t+1} &= \mathbf{W}_C + \mathbf{Z}_b^t + (r_n^2 \times S^* - \mathbf{Z}_b^t) \times \mathbf{R}_b, \\ \mathbf{Z}_b^{t+1} &= \mathbf{Z}_b^t + (r_n^2 \times \mathbf{Z}_u^t - \mathbf{Z}_v^t) \times \mathbf{R}_b, \end{aligned}$$

where, \mathbf{Z}_b^t indicates the solution for vector \mathbf{Z}_b for b -th butterfly in iteration number t , S^* denotes the best position in the searching space, r^2 refers the random number in $[0, 1]$, \mathbf{Z}_u^t and \mathbf{Z}_v^t represents u -th and v -th butterflies chosen randomly from the solution space, \mathbf{R}_b indicates the fragrance of the butterflies, and \mathbf{W}_C refers to the WDC. This coefficient enhances the global search ability of the algorithm by linearly decreased with the number of iterations. It is computed as follows:

$$\mathbf{W}_C = \mathbf{W}_D \times J_e^t, 0 < J_e < 1,$$

where, J_e signifies the WDC at iteration t . The iteration process continues until the stopping criteria match. Upon completion of the iteration phase, the algorithm output generates the best solution (i.e., optimal public key (\tilde{P}_U)) found with its best fitness. Next, in the key generation process, the private key is computed by these optimal public keys obtained from IBOA.

$$\tilde{P}_R = (\tilde{P}_U)^{-1} \text{mod} \eta^*(\vec{E}).$$

Where, \tilde{P}_R indicates the private key and \tilde{P}_U refers to the optimal public key.

Encryption

Next, the encryption takes place after generating keys for encryption and decryption. It transforms the information into a code that is only known to a select few, hence concealing the information actual meaning. To encrypt the patient data (\vec{I}_{PD}) using a public key (\tilde{P}_U) that has been generated at key generation process to generate the cipher. It is defined as follows:

$$\vec{C}_T = (\vec{I}_{PD})^{\tilde{P}_U \text{mod} \vec{E}}.$$

In this equation, \vec{I}_{PD} indicates the input patient data to be transmitted to the cloud and \vec{C}_T denotes the ciphertext for the corresponding input. These encrypted ciphertexts are securely stored in the CS for further processing.

Decryption

Decryption is converting data that has been encrypted back into its original form. In most cases, decryption is simply the reverse procedure of encryption. It decodes the encrypted information so that only a user with the appropriate authorization decrypts the data. The decryption process is mathematically expressed as follows:

$$\vec{I}_{PD} = (\vec{C}_T)^{\tilde{P}_R \text{mod} \vec{E}}. \quad (1)$$

Authentication

When the user wants to download their encrypted healthcare data from the CS, authentication first occurs on the receiver side. On this receiver side, two levels of authentication are done to enhance the system security.

Level 1. Initially, if the user wants to read the files from the hospital CS, the level 1 of authentication is performed.

At this level, the user sends a read request along with the ID and password to TC. TC verifies it with the stored cipher value in the cloud to check whether it is an authenticated user. The TC permits the users to read the files from the CS if they are authorized.

Level 2. After successful completion of the level 1 of authentication, if the user wants both read and downloads the file from the CS, the user sends a read and download request along with their user's name, user ID, and timestamp to TC. Next, the TC takes hash values for the user providing details and is checked with the stored hash values. If matched, the user can read and download the files from the CS. Finally, the receiver decrypts the downloaded file using equation (1) for early diagnosis.

Results and discussion

Here, the efficiency of the proposed dual authentication and optimal encryption scheme for secure cloud storage is analyzed by comparing their outcomes with the existing methods regarding some evaluation indicators. The suggested task uses Python on a computer with a 6 GB GPU, 16 GB of RAM, an i7 Core processor, and a Windows 10 operating system. The dataset descriptions and the proposed work performance evaluation are shown in the following sections.

Dataset Descriptions

The proposed system uses the New York State Department of Health dataset to test and verify the effectiveness of the proposed work¹. Researchers, public health professionals, media members, and community-based organizations can benefit significantly from these data sets. This dataset contains 34 columns and about 10 thousand data records. The data is split into 80:20 ratios for training and testing, respectively. The input data varied between 1000–10,000 records.

Performance Analysis

This section shows the outcomes of the proposed OKTRSA and the existing methods like RSA, Digital Signature Algorithm (DSA), Advanced Encryption Standard (AES), and Blowfish algorithm. The evaluation is carried out by some indicators such as Encryption Time (EXT), Decryption Time (DCT), Key Breaking Time (KBT), and reliability metrics.

The evaluation procedure was conducted with a detailed examination of the implementation of alternative solutions, ensuring transparency and a comprehensive understanding of the comparative analysis. Each cryptographic method (RSA, DSA, AES, Blowfish) was intricately integrated into the proposed framework, with explicit details on their roles in encryption, decryption, and key generation.

For instance, in RSA, the encryption process was governed by the formula:

$$C = P^{e \bmod N},$$

where patient data P was encrypted using the public key e to generate ciphertext C . DSA contribution in digital signature generation was explained concerning authentication during file retrieval. AES and Blowfish played pivotal roles in secure data transmission, defining the encryption and decryption steps for enhanced security.

In the computation of performance metrics, KBT took center stage. Calculation is using the formula:

$$KBT = \frac{\text{Resources Produced}}{\text{Time}}.$$

KBT provided insights into cryptographic strength, considering key size and complexity. Reliability metrics, assessing system integrity, confidentiality, and accessibility, underwent detailed calculations based on established criteria:

$$\text{Reliability} = \frac{\text{Resources Created}}{\text{Time}}.$$

The training process of the algorithm involved meticulous steps, including the selection of a representative training dataset, iteration processes, and any fine-tuning procedures. During training, the algorithm adapted to the dataset, optimizing parameters for improved performance.

Table demonstrates the outcomes of the proposed and existing frameworks regarding EXT and DCT by varying the number of data records from 1000 to 10,000. EXT refers to the time the encryption model utilizes to create a ciphertext from plain text. It is computed as the difference between the encryption ending and starting times. DCT is computed as the difference between the decryption ending and starting times. The existing RSA, DSA, AES, and Blowfish take 81.77 s, 102.48 s, 119.79 s, and 129.48 s time to encrypt the records and 56.25 s, 78.86 s, 96.15 s, and 106.17 s time to decrypt the records, which are higher than the OKTRSA, because it takes 57.48 s and 33.85 s time to encrypt and decrypt the records, respectively, for the identical 1000 records. Likewise, the proposed one achieves superior outcomes for the remaining number of records (2500–10,000) than the existing methods. Hence, it is concluded that the proposed system is faster and more efficient than other methods. Fig. 2 shows the outcomes of the techniques concerning the KBT and reliability for 1000–10,000 records.

Fig. 2 shows that the proposed OKTRSA has enhanced security in medical image transmission regarding KBT and reliability.

- KBT Analysis (Fig. 2, a): The proposed OKTRSA exhibits improved security, with an average KBT of 87.33 ms for 10,000 records. This is 1.83 %, 3.81 %, 20.19 %, and 36.98 % less than RSA, DSA, AES, and Blowfish, respectively.
- Reliability Analysis (Fig. 2, b): The proposed OKTRSA achieves higher reliability (98.76 %) compared to existing methods (RSA: 95.98 %, DSA: 92.92 %, AES: 90.88 %, Blowfish: 86.04 %) for 1000–10,000 records.

When considering the KBT for a maximum of 10,000 records, the proposed OKTRSA takes an average of 87.33 ms, which is 1.83 %, 3.81 %, 20.19 %, and 36.98 % lesser than RSA, DSA, AES, and Blowfish. Thus, the

¹ New York City Department of Health and Mental Hygiene. Data sets and tables. Available at: <https://npin.cdc.gov/organization/new-york-city-department-health-and-mental-hygiene-2> (accessed: 22.03.2024).

Table. EXT and DCT analysis, s

Metrics	No of Records	Proposed OKTRSA	RSA	DSA	AES	Blowfish
EXT	1000	57.48	81.77	102.48	119.79	129.48
	2500	55.61	79.49	101.77	117.84	127.51
	5000	58.52	82.64	103.47	120.77	130.51
	7500	60.57	84.82	105.81	122.54	133.57
	10,000	67.77	91.59	112.57	129.92	138.54
DCT	1000	33.85	56.25	78.86	96.15	106.17
	2500	31.97	53.86	80.92	97.95	104.86
	5000	35.02	57.25	83.32	107.99	115.98
	7500	36.86	58.86	96.17	117.88	123.89
	10,000	43.92	69.22	108.86	129.33	144.02

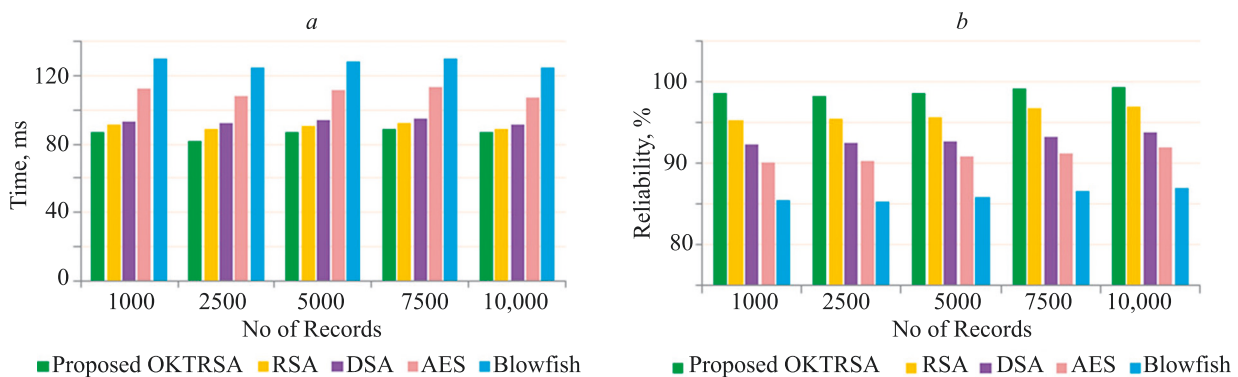


Fig. 2. Analysis based on KBT (a) and reliability (b)

overall KBT time of the proposed method is lesser than the existing methods. Next, reliability is essential to check the system efficiency and security level. Reliability is concerned with the integrity, confidentiality, and accessibility of systems. Herein, the existing RSA, DSA, AES, and Blowfish algorithms averagely have reliability of 95.98 %, 92.92 %, 90.88 %, and 86.04 % for the 1000–10,000 records, which is lesser than the OKTRSA because OKTRSA has average reliability 98.76 % for the same number of forms. So, from the overall evaluations, it could be found that the proposed one achieves superior performance than the existing methods. The reason is that the proposed one utilizes IBOA to generate the RSA key optimally, decreasing the EXT and DCT. And dual authentication by combining Caesar cipher and SHA512 is introduced to provide high-level reliability to the system.

Conclusion

This paper proposes dual authentication and secures encrypted electronic healthcare data transmission

in the cloud. The proposed system mainly consists of authentication and secure data transmission. The experimental results were carried out using the New York State Department of Health dataset. The outcomes of the proposed Optimal Key-Tuned Rivest Shamir Adelman technique are investigated against the existing Rivest Shamir Adelman, Digital Signature Algorithm, Advanced Encryption Standard, and Blowfish algorithms in terms of Encryption time, Decryption time, Key breaking time, and Reliability metrics. The input is varied from 1000 to 10,000 records. In these experiments, the proposed system takes minimum average encryption, decryption, and Key breaking time of 57.48 s, 33.85 s, and 87.33 ms. Also, the proposed system archives a maximum reliability of 98.63 % for 5000 records. Thus, the findings reported the considerably better performance of the Optimal Key-Tuned Rivest Shamir Adelman technique over the existing methods. Therefore, the proposed technique can be utilized as an effective tool for enhancing security in the cloud. In future, the security performance can be improved by the design of the blockchain method.

References

1. Pai M.M.M., Ganiga R., Pai R.M., Sinha R.K. Standard electronic health record (EHR) framework for Indian healthcare system. *Health Services and Outcomes Research Methodology*, 2021, vol. 21, no. 3, pp. 339–362. <https://doi.org/10.1007/s10742-020-00238-0>
2. Zhao J., Zeng P., Choo K.K.R. An efficient access control scheme with outsourcing and attribute revocation for fog-enabled E-health. *IEEE Access*, 2021, vol. 9, pp. 13789–13799. <https://doi.org/10.1109/access.2021.3052247>
3. Chauhan R., Kaur H., Chang V. An optimized integrated framework of big data analytics managing security and privacy in healthcare data. *Wireless Personal Communications*, 2021, vol. 117, no. 1, pp. 87–108. <https://doi.org/10.1007/s11277-020-07040-8>
4. Maathavan K.S.K., Venkatraman S. A secure encrypted classified electronic healthcare data for public cloud environment. *Intelligent Automation & Soft Computing*, 2022, vol. 32, no. 2, pp. 765–779. <https://doi.org/10.32604/iasc.2022.022276>
5. Rani M., Guleria K., Panda S.N. Blockchain technology novel prospective for cloud security. *Proc. of the 2022 10th International Conference on Reliability, Infocom Technologies and Optimization (Trends and Future Directions) (ICRITO)*, 2022, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1109/ICRITO56286.2022.9964666>
6. Xi P., Zhang X., Wang L., Liu W., Peng S. A review of blockchain-based secure sharing of healthcare data. *Applied Sciences*, 2022, vol. 12, no. 15, pp. 7912. <https://doi.org/10.3390/app12157912>
7. Wu Y., Zhang L., Berretti S., Wan S. Medical image encryption by content-aware DNA computing for secure healthcare. *IEEE Transactions on Industrial Informatics*, 2023, vol. 19, no. 2, pp. 2089–2098. <https://doi.org/10.1109/tii.2022.3194590>
8. Mani V., Manickam P., Alotaibi Y., Alghamdi S., Khalaf O.I. Hyperledger healthchain: patient-centric IPFS-based storage of health records. *Electronics*, 2021, vol. 10, no. 23, pp. 3003. <https://doi.org/10.3390/electronics10233003>
9. Sivan R., Zukarnain Z.A. Security and privacy in cloud-based e-health system. *Symmetry*, 2021, vol. 13, no. 5, pp. 742. <https://doi.org/10.3390/sym13050742>
10. *Recent Advances in Blockchain Technology: Real-World Applications* / ed. by S.K. Panda, V. Mishra, S.P. Dash, A.K. Pani. Springer, 2023. XXIX, 317 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-22835-3>
11. Masud M., Gaba G.S., Choudhary K., Alroobaea R., Hossain M.S. A robust and lightweight secure access scheme for cloud based E-healthcare services. *Peer-to-peer Networking and Applications*, 2021, vol. 14, no. 5, pp. 3043–3057. <https://doi.org/10.1007/s12083-021-01162-x>
12. Ramachandra M.N., Srinivasa Rao M., Lai W.C., Parameshachari B.D., Ananda Babu J., Hemalatha K.L. An efficient and secure big data storage in cloud environment by using triple data encryption standard. *Big Data and Cognitive Computing*, 2022, vol. 6, no. 4, pp. 101. <https://doi.org/10.3390/bdcc6040101>
13. Zhong H., Zhou Y., Zhang Q., Xu Y., Cui J. An efficient and outsourcing-supported attribute-based access control scheme for edge-enabled smart healthcare. *Future Generation Computer Systems*, 2021, vol. 115, pp. 486–496. <https://doi.org/10.1016/j.future.2020.09.021>
14. Abdelfattah S., Baza M., Badr M.M., Mahmoud M.M., Srivastava G., Alsolami F., Ali A.M. Efficient search over encrypted medical data with known-plaintext/background models and unlinkability. *IEEE Access*, 2021, vol. 9, pp. 151129–151141. <https://doi.org/10.1109/access.2021.3126200>
15. Ambika K., Moses M.B. TAR-AFT: A Framework to secure shared cloud data with group management. *Intelligent Automation & Soft Computing*, 2022, vol. 31, no. 3, pp. 1809–1823. <https://doi.org/10.32604/iasc.2022.018580>

Authors

Hema Ambiha Aravindakshan — PhD, Researcher, Sri Vasavi College, Erode, 636316, India, <https://orcid.org/0009-0000-7495-5107>, hemaambiha@gmail.com

Pragaladan Rengasamy — PhD, Associate Professor, Head, Sri Vasavi College, Erode, 636316, India, <https://orcid.org/0009-0007-9407-3591>, pragaladanr@gmail.com

Литература

1. Pai M.M.M., Ganiga R., Pai R.M., Sinha R.K. Standard electronic health record (EHR) framework for Indian healthcare system // *Health Services and Outcomes Research Methodology*. 2021. V. 21. N 3. P. 339–362. <https://doi.org/10.1007/s10742-020-00238-0>
2. Zhao J., Zeng P., Choo K.K.R. An efficient access control scheme with outsourcing and attribute revocation for fog-enabled E-health // *IEEE Access*. 2021. V. 9. P. 13789–13799. <https://doi.org/10.1109/access.2021.3052247>
3. Chauhan R., Kaur H., Chang V. An optimized integrated framework of big data analytics managing security and privacy in healthcare data // *Wireless Personal Communications*. 2021. V. 117. N 1. P. 87–108. <https://doi.org/10.1007/s11277-020-07040-8>
4. Maathavan K.S.K., Venkatraman S. A secure encrypted classified electronic healthcare data for public cloud environment // *Intelligent Automation & Soft Computing*. 2022. V. 32. N 2. P. 765–779. <https://doi.org/10.32604/iasc.2022.022276>
5. Rani M., Guleria K., Panda S.N. Blockchain technology novel prospective for cloud security // *Proc. of the 2022 10th International Conference on Reliability, Infocom Technologies and Optimization (Trends and Future Directions) (ICRITO)*. 2022. P. 1–6. <https://doi.org/10.1109/ICRITO56286.2022.9964666>
6. Xi P., Zhang X., Wang L., Liu W., Peng S. A review of blockchain-based secure sharing of healthcare data // *Applied Sciences*. 2022. V. 12. N 15. P. 7912. <https://doi.org/10.3390/app12157912>
7. Wu Y., Zhang L., Berretti S., Wan S. Medical image encryption by content-aware DNA computing for secure healthcare // *IEEE Transactions on Industrial Informatics*. 2023. V. 19. N 2. P. 2089–2098. <https://doi.org/10.1109/tii.2022.3194590>
8. Mani V., Manickam P., Alotaibi Y., Alghamdi S., Khalaf O.I. Hyperledger healthchain: patient-centric IPFS-based storage of health records // *Electronics*. 2021. V. 10. N 23. P. 3003. <https://doi.org/10.3390/electronics10233003>
9. Sivan R., Zukarnain Z.A. Security and privacy in cloud-based e-health system // *Symmetry*. 2021. V. 13. N 5. P. 742. <https://doi.org/10.3390/sym13050742>
10. *Recent Advances in Blockchain Technology: Real-World Applications* / ed. by S.K. Panda, V. Mishra, S.P. Dash, A.K. Pani. Springer, 2023. XXIX, 317 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-22835-3>
11. Masud M., Gaba G.S., Choudhary K., Alroobaea R., Hossain M.S. A robust and lightweight secure access scheme for cloud based E-healthcare services // *Peer-to-peer Networking and Applications*. 2021. V. 14. N 5. P. 3043–3057. <https://doi.org/10.1007/s12083-021-01162-x>
12. Ramachandra M.N., Srinivasa Rao M., Lai W.C., Parameshachari B.D., Ananda Babu J., Hemalatha K.L. An efficient and secure big data storage in cloud environment by using triple data encryption standard // *Big Data and Cognitive Computing*. 2022. V. 6. N 4. P. 101. <https://doi.org/10.3390/bdcc6040101>
13. Zhong H., Zhou Y., Zhang Q., Xu Y., Cui J. An efficient and outsourcing-supported attribute-based access control scheme for edge-enabled smart healthcare // *Future Generation Computer Systems*. 2021. V. 115. P. 486–496. <https://doi.org/10.1016/j.future.2020.09.021>
14. Abdelfattah S., Baza M., Badr M.M., Mahmoud M.M., Srivastava G., Alsolami F., Ali A.M. Efficient search over encrypted medical data with known-plaintext/background models and unlinkability // *IEEE Access*. 2021. V. 9. P. 151129–151141. <https://doi.org/10.1109/access.2021.3126200>
15. Ambika K., Moses M.B. TAR-AFT: A Framework to secure shared cloud data with group management // *Intelligent Automation & Soft Computing*. 2022. V. 31. N 3. P. 1809–1823. <https://doi.org/10.32604/iasc.2022.018580>

Авторы

Аравиндакшан Хема Амбиха — PhD, исследователь, Колледж Шри Васави, Ироду, 638316, Индия, <https://orcid.org/0009-0000-7495-5107>, hemaambiha@gmail.com

Ренгасами Прагаладан — PhD, доцент, руководитель, Колледж Шри Васави, Ироду, 638316, Индия, <https://orcid.org/0009-0007-9407-3591>, pragaladanr@gmail.com

Received 07.12.2023

Approved after reviewing 25.03.2024

Accepted 16.05.2024

Статья поступила в редакцию 07.12.2023

Одобрена после рецензирования 25.03.2024

Принята к печати 16.05.2024

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-464-473

УДК 621.397.3

Устранение искажений слабых изображений астрономических объектов на примере Сатурна, Юпитера и их спутников

Валерий Сергеевич Сизиков^{1✉}, Нина Геннадиевна Рущенко²

^{1,2} Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

¹ sizikov2000@mail.ru✉, <https://orcid.org/0000-0002-4618-8753>

² rushchenko@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1230-5410>

Аннотация

Введение. Рассмотрены методы и алгоритмы восстановления смазанных и зашумленных изображений путем численного решения интегральных уравнений. Применение алгоритмов показано на примере восстановления искаженных изображений небесных тел — Сатурна, Юпитера и их спутников на фоне звездного неба. Изображения объектов могут быть нечеткими, что при анализе требует увеличения экспозиции. Это может привести к несоответствию вращений Земли и телескопа и к смазыванию (размытию) изображения объекта. В работе предлагается устранять смаз путем математической и компьютерной обработок искаженного изображения. При этом тип и параметры смаза могут быть практически неизвестны или известны неточно. Новизна предлагаемого решения заключается в том, что тип и параметры искажения, а, следовательно, ядро интегрального уравнения или функция рассеяния точки, определяются оригинальным «спектральным методом». **Метод.** В прямой задаче моделирование смаза и шума на приемниках (телескопах) осуществляется путем вычисления интегралов типа свертки. В обратной задаче устранение смазывания изображения выполняется с помощью решения интегрального уравнения методом параметрической фильтрации Винера с использованием нового «спектрального метода» определения ядра интегрального уравнения, а также фильтрации шума медианным фильтром Тьюки и новым модифицированным фильтром. Получены оценки погрешности для каждой операции. Предложена методика, позволяющая путем применения математических и программных средств устранить искажения изображений планет, естественные и инструментальные шумы, размытость изображений, а также получить четкие изображения Сатурна, Юпитера и их спутников. **Основные результаты.** Неискаженные изображения планет выбраны из астрономических каталогов. Путем моделирования получено смазанное и зашумленное изображение Сатурна с заданными параметрами искажения (углом θ и величиной Δ смаза), а также натурное искаженное изображение Юпитера с неизвестными параметрами искажения, определенными «спектральным методом». Продемонстрировано восстановление изображения Сатурна с его спутниками путем решения интегрального уравнения. Показаны результаты обработки изображения Юпитера, когда для устранения смаза изображения посредством решения интегрального уравнения использован «спектральный метод» определения параметров размытия, а следовательно, функции рассеяния точки и ядра интегрального уравнения. Работоспособность представленного метода определена путем визуальной оценки восстановленного изображения и путем расчета ошибки восстановления. **Обсуждение.** Предложенная методика позволяет устранять на изображениях различных космических объектов естественный или инструментальный шум, а также смаз изображения, выделять слабые объекты (спутники и иные объекты) на фоне звезд.

Ключевые слова

смазывание (размытие) и зашумление изображения, определение параметров искажения изображения, удаление смаза, фильтрация шума

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Мегафакультета компьютерных технологий и управления института, проект № 620164 «Методы искусственного интеллекта киберфизических систем».

Ссылка для цитирования: Сизиков В.С., Рущенко Н.Г. Устранение искажений слабых изображений астрономических объектов на примере Сатурна, Юпитера и их спутников // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 3. С. 464–473. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-464-473

© Сизиков В.С., Рущенко Н.Г., 2024

Elimination of distortions of weak images of astronomical objects on the example of Saturn, Jupiter and their satellites

Valery S. Sizikov¹✉, Nina G. Rushchenko²

^{1,2} ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

¹ sizikov2000@mail.ru✉, <https://orcid.org/0000-0002-4618-8753>

² rushchenko@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1230-5410>

Abstract

Methods and algorithms for restoring smeared and noisy images by numerically solving integral equations (IE) are considered. The algorithms are illustrated by the restoration of distorted images of celestial bodies using the example of images of Saturn, Jupiter and their satellites against the background of the starry sky. Images of objects may be weak, which will require increased exposure and may lead to a mismatch between the rotations of the Earth and a telescope, and then a smear image of the object will occur. The article proposes to eliminate smear by mathematical and computer processing of the distorted image. In this case, the type and the parameters of a smear may be practically unknown or known inaccurately. The novelty of the proposed solution lies in the fact that the type and the parameters of a distortion, and therefore the kernel of an IE or the point spread function (PSF), are determined by the original “spectral method”. In the direct problem, modeling the smear and noise in receivers (telescopes) is performed by calculating convolution-type integrals. In the inverse problem, image smearing is performed by IE solving with the Wiener parametric filtering method using the new “spectral method” for determining the kernel of the IE as well as filtering the noise by the Tukey median filter and the new modified filter. Error estimates for each operation are obtained. A technique has been proposed that makes it possible to eliminate, through the use of mathematical and software tools, images of planets, natural and instrumental noise, image smear, and also to obtain the clear images of Saturn, Jupiter and their satellites. Undistorted images of Saturn and Jupiter with their satellites were taken from astronomical catalogs. By modeling, we have obtained a distorted (smeared and noisy) image of Saturn with given distortion parameters (smear angle θ and smear value Δ) and a truly distorted image of Jupiter with unknown distortion parameters determined by the spectral method. Next, the image of Saturn with its satellites was restored by solving the IE. Image processing of Jupiter was also carried out, in which, to eliminate image smear by solving the integral equation, the “spectral method” was used to determine the smear parameters, and therefore the PSF and the kernel of the integral equation. The performance of the proposed method is determined both by visual assessment of the reconstructed image and by calculating the reconstruction error. The proposed technique makes it possible to eliminate in images of various space objects, in particular, Saturn and Jupiter, the natural or instrumental noise, as well as image smear, and to highlight faint objects (satellites, etc.) against the background of stars.

Keywords

image smearing and noising, determination of image distortion parameters, smear removal, noise filtering

Acknowledgments

The work was supported by a grant from MFKTU ITMO, project No. 620164 (Artificial intelligence methods for cyber-physical systems).

For citation: Sizikov V.S., Rushchenko N.G. Elimination of distortions of weak images of astronomical objects on the example of Saturn, Jupiter and their satellites. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 464–473 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-464-473

Введение

Обработка изображений астрономических объектов (планет, галактик и др.) отличается тем, что часто требуется большая экспозиция из-за слабости (малой яркости) изображений. За время настройки оборудования Земля заметно повернется и, чтобы не получилось смазывание изображения, телескоп должен выполнить поворот синхронно в сторону, противоположную вращению Земли. При этом синхронизация вращений Земли и телескопа может быть неточной и тогда возникнет смаз изображения объекта. Смаз изображения может возникнуть также из-за несогласованности частоты считывания матрицы прибора с зарядовой связью и скорости движения телескопа [1]. Кроме того, на смаз может наложиться аппаратный импульсный шум в результате выхода из строя ряда сенсоров (датчиков) матрицы прибора с зарядовой связью.

Подобная задача уже решалась в работах [1–4]. При этом полагалось, что ядро интегрального уравнения (ИУ) (или функция рассеяния точки (ФРТ)) извест-

но. Однако, если излучение объектов слабое, то ФРТ трудно определить. В настоящей работе развивается «спектральный метод» определения типа и параметров искажения изображения, а значит ФРТ, что повышает точности решения ИУ и восстановления искаженного изображения.

В работе поставлена задача определить смаз и шум, т. е. ядро ИУ (или ФРТ) математическим и компьютерным способами, и использовать ядро для решения ИУ и восстановления изображения.

Задача решается на примерах изображений Сатурна и Юпитера и их спутников. Представленное решение отличается от работ [5, 6] тремя особенностями. Во-первых, обрабатываются изображения с малой яркостью астрономических объектов с их спецификой, во-вторых, параметры смаза, а значит, ФРТ или ядра ИУ определяются «спектральным методом» и, в-третьих, учитывается влияние звездного неба, как помехи.

Цель работы — совершенствование методики моделирования смазывания и зашумления изображений астрономических объектов на примере Сатурна,

Юпитера и их спутников (прямая задача) и устранение искажений изображений (обратная задача). При этом параметры смаза полагаются неизвестными и определяются «спектральным методом».

Пример 1. Постановка задачи

Пусть дано неискаженное (исходное) натурное изображение Сатурна с его 16 спутниками (рис. 1). Неискаженное изображение выбрано из каталогов астрономических объектов (Messier, NGC, Caldwell (Колдуэлла) и др.)¹.

Отметим, что на рис. 1 присутствуют изображения звезд (звездное небо). Несмотря на то, что данные изображения малой яркости, их следует удалить некоторым способом, иначе они могут повлиять на обработку слабых спутников Сатурна.

Предположим, что изображение на рис. 1 получило смазывание (параметры смаза неизвестны и их требуется определить) и зашумление. Требуется устранить математически смазывание и зашумление, а также исключить влияние изображений звезд.

¹ <https://en.wikipedia.org/wiki/Saturn>, https://en.wikipedia.org/wiki/Moons_of_Saturn (дата обращения: 15.05.2024).



Рис. 1. Неискаженное (исходное) изображение Сатурна

Fig. 1. Undistorted real image of Saturn

Вариант 1 (обработка смазанного изображения и устранение несмазанного шума)

Для съемки Сатурна и его спутников телескопом с недостаточной светосилой может потребоваться большая экспозиция. Это может вызвать некоторое рассогласование асинхронного вращения телескопа, снимающего Сатурн, и небесной сферы с объектами на ней и, как следствие, получить *смазывание* изображения Сатурна, его спутников и звезд (рис. 2, а).

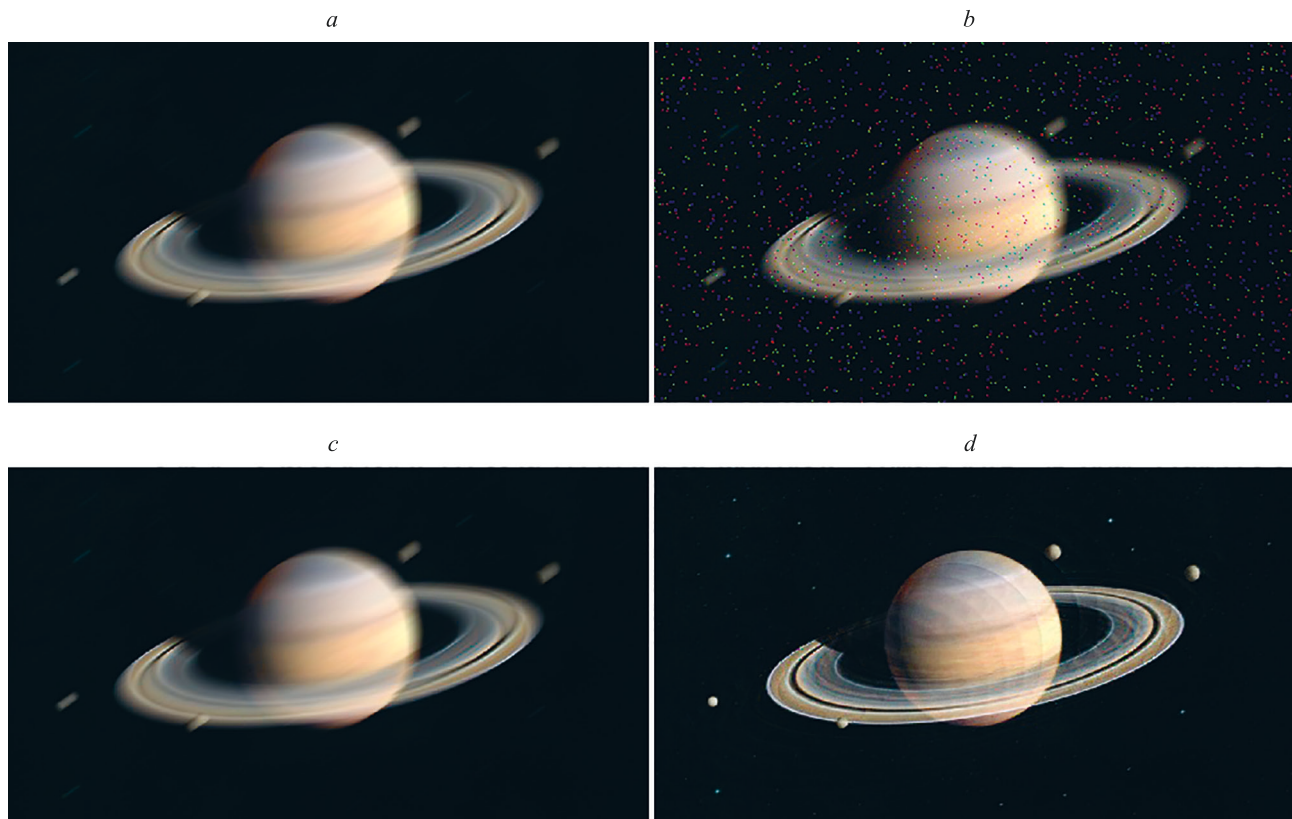


Рис. 2. Изображения Сатурна, его спутников и звезд (вариант 1): смазанное изображение (а); наложение на смазанное изображение аппаратного последующего несмазанного импульсного шума (б); устранение шума фильтрами Тьюки, Гонсалеса, Нараянана и новым модифицированным фильтром (с); устранение смаза методами параметрической фильтрации Винера и регуляризации Тихонова (д)

Fig. 2. Images of Saturn, satellites and stars Images of Saturn, its satellites and stars (option 1): blurred image (a); superimposition of hardware subsequent non-blurred impulse noise onto the blurred image (b); noise elimination with Tukey, Gonzalez, Narayanan filters and a new modified filter (c); removal of blur by methods of parametric Wiener filtering and Tikhonov regularization (d)

Предлагаемый метод

Прямая задача смазывания. Смаз изображения (рис. 2, а) опишем двумерным выражением:

$$g(x, y) = \int_{-\infty-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} h(x - \xi, y - \eta) w(\xi, \eta) d\xi d\eta, \quad (1)$$

где x и ξ — оси, направленные горизонтально; y и η — оси, направленные вертикально вниз; w и g — распределение интенсивности по неискаженному и смазанному изображению соответственно; h — ФРТ.

Опишем смаз также набором одномерных построчных y -выражений типа свертки [7–15]:

$$g_y(x) = \int_{-\infty}^{\infty} h(x - \xi) w_y(\xi) d\xi, \quad (2)$$

где x и ξ — оси, направленные вдоль смаза под углом θ ; y — ось, направленная перпендикулярно смазу. ФРТ в случае равномерного и прямолинейного смазов запишем в (2) как:

$$h(x - \xi) = \begin{cases} 1/\Delta, & -\Delta \leq x - \xi \leq 0, \\ 0, & \text{иначе,} \end{cases} \quad (3)$$

$$\text{или } h(x) = \begin{cases} 1/\Delta, & -\Delta \leq x \leq 0, \\ 0, & \text{иначе,} \end{cases}$$

где Δ — величина смаза.

Представление двумерной задачи (1) в виде набора одномерных задач (2) следует из поворота двумерной системы координат на угол θ так, чтобы направление смаза совпало с осью x в (2). Тогда вычисление ФРТ можно упростить, и потребуется меньше памяти, чем при двумерном выражении (1). Однако переход от выражения (1) к (2) связан с определением угла θ , а это может выполняться с погрешностью θ и привести к погрешности σ_{rel} , которая будет описана далее.

Для компьютерной реализации варианта 1 (прямой задачи в виде соотношений (2) и (3)) авторами разработан MATLAB-программа `Saturn_big1.m`. Смазывание выполнено также на основе двумерного выражения (1) с помощью встроенных в MATLAB m -функций `fspecial.m` и `imfilter.m`.

На рис. 2, а показано смазанное изображение Сатурна, спутников и звезд согласно (2) и (3).

Отметим, что параметры θ и Δ известны только в модельных примерах. В связи с этим предположим, что значения θ , Δ и h неизвестны и для их определения используем «спектральный метод» [5, 6].

Погрешность операции. Относительную погрешность любой операции (смаза и др.) вычислим по формуле:

$$\sigma_{\text{rel}} = \frac{\|\tilde{w} - \bar{w}\|_{L_2}}{\|\bar{w}\|_{L_2}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N (\tilde{w}_{ji} - \bar{w}_{ji})^2}{\sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N \bar{w}_{ji}^2}}, \quad (4)$$

где \tilde{w} — искаженное изображение (смазанное, дефокусированное, зашумленное и т. д.); \bar{w} — точное изображение (обычно имеется в стандартных наборах неискаженных изображений астрономических объектов); j и i — номера строк и столбцов; M и N — число строк и

столбцов. Расчет по формуле (4) является более удобным и наглядным, чем по известной формуле PSNR (пиковое отношение сигнал/шум, the peak signal/noise relation):

$$PSNR = 101 g(\bar{w}_{\text{max}} MN / \|\tilde{w} - \bar{w}\|_{L_2}^2).$$

В результате погрешность смазанного изображения на рис. 2, а равна $\sigma_{\text{rel}} = 0,229$ (т. е. $\approx 23\%$).

Формула (4) может быть использована также для вычисления погрешности σ_{rel} , обусловленной погрешностью определения угла θ при переходе от двумерной задачи (1) с изображением \bar{w} к одномерной задаче (2) $c - \tilde{w}$.

Зашумление. Выполним анализ наложения на смазанное изображение на рис. 2, а несмазанного импульсного шума типа ‘salt & pepper’ (рис. 2, б). Такой шум мог возникнуть в результате выхода из строя ряда сенсоров матрицы прибора с зарядовой связью в телескопе. Несмазанный шум — *аппаратурный* (инструментальный) шум и отличается от шума в среде. Назовем несмазанный шум *последующим шумом*, так как он (рис. 2, б) наложен на изображение *после* смаза изображения (рис. 2, а).

После наложения шума программно с помощью встроенной m -функции `imnoise.m` погрешность на рис. 2, б повысилась: $\sigma_{\text{rel}} = 0,355$.

Решение обратной задачи устранения шума и смаза

Первая обратная задача — задача устранения импульсного шума. Применим для фильтрации шума медианный фильтр Тьюки, адаптивный медианный фильтр Гонсалеса, итерационный фильтр Нараньянана, новый модифицированный медианный фильтр [7, С. 146; 8]. Убедимся, что фильтрация импульсного шума фильтром Гонсалеса выполняется примерно в 2 раза точнее, чем фильтром Тьюки, а модифицированным фильтром примерно в 5 раз точнее, чем фильтром Гонсалеса. Тем не менее, фильтр Тьюки для рассматриваемого примера дает приемлемые результаты. Рассмотрим результаты, полученные медианным фильтром Тьюки. На рис. 2, с — изображение после устранения импульсного шума фильтром Тьюки с окном [3 3]¹ [12, 14, 16]. Погрешность уменьшилась: $\sigma_{\text{rel}} = 0,229$.

Во второй обратной задаче (устранение смаза) рассмотрим выражения (1) и (2) как ИУ типа свертки, в которых g — заданная функция (смазанное изображение), w — искомая функция (неискаженное изображение), а h — ФРТ или ядро ИУ.

Рассмотрим ИУ (1). Задача его решения является некорректной (ill-posed problem) [2, 12, 17–21] и требует применения специальных устойчивых методов — метода параметрической фильтрации Винера (МПФВ) [1, 10, 12–14, 21], регуляризации Тихонова (РТ) [2, 9–14, 16–23], максимального правдоподобия

¹ Были использованы также окна [5 5], [7 7], но дали погрешность σ_{rel} большую, чем с окном [3 3].

Люси–Ричардсона [10, 12–14], «слепой деконволюции» [13, 14, 24–26] и др.

В настоящей работе в качестве эффективного (устойчивого) метода устранения смаза выбран МПФВ [1, 10, 12–14, 21], согласно которому восстановленное изображение в результате решения ИУ (1) [7, С. 206] имеет вид

$$w_K(\xi, \eta) = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} W_K(\omega_1, \omega_2) \times \exp[-i(\omega_1\xi + \omega_2\eta)] d\omega_1 d\omega_2, \quad (5)$$

где

$$W_K(\omega_1, \omega_2) = \frac{H^*(\omega_1, \omega_2)G(\omega_1, \omega_2)}{|H(\omega_1, \omega_2)|^2 + K}, \quad (6)$$

причем W , H и G — спектры Фурье функций w , h и g ; $K \geq 0$ — параметр МПФВ, дающий оценку отношения шум/сигнал по мощности [13, 14]; ω_1, ω_2 — частоты Фурье; H^* — сопряженный спектр Фурье.

Выбор параметра K . Параметр K играет важную роль в МПФВ, так как определяет степень гладкости решения w_K . Он совпадает с параметром регуляризации α в методе регуляризации 0-го порядка Тихонова [2] и выбирается, например, обобщенным принципом невязки [3, 7] и др. Значение параметра K (и α) зависит от шума, параметров Δ , θ и шага дискретизации и не является универсальным, так как для каждого изображения получаются разные значения K и α . В данной работе предлагаются два простых, но эффективных «визуальных» способа выбора параметра K [1, 7].

1. Выбор K на основе визуального восприятия изображения $w_K(\xi, \eta)$ при различных значениях K . При этом будем исходить из того, что при завышенном K изображение $w_K(\xi, \eta)$ получается заглаженным, а при заниженном K — слишком контрастным (неустойчивым). Подберем «умеренное» K по визуальному восприятию $w_K(\xi, \eta)$.

2. Если известно точное изображение \bar{w} (в модельной задаче), то определим K из условия минимума относительной погрешности: $\sigma_{\text{rel}}(K) = \min_K$, где

$$\sigma_{\text{rel}}(K) = \frac{\|\tilde{w}_K - \bar{w}\|_{L_2}}{\|\bar{w}\|_{L_2}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N (\tilde{w}_{Kji} - \bar{w}_{ji})^2}{\sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N \bar{w}_{ji}^2}}.$$

Последнее выражение — формула (4) применительно к МПФВ, при $\tilde{w} = \tilde{w}_K$.

Заметим, что в работе [1] также используется фильтр Винера с константой E (аналогичной K), которая также «подбирается исходя из наилучшего качества изображения», а не с помощью некоторого численного способа. Аналогично, в книге [14, С. 184] константа K (обозначенная как R) определяется «путем ее изменения и наблюдения результатов восстановления». Несмотря на то, что данные способы выбора/подбора не обоснованы строго математически, они продемонстрировали эффективность в задаче восстановлении изображений за счет использования априорной (визуальной) информации об изображении $w_K(\xi, \eta)$.

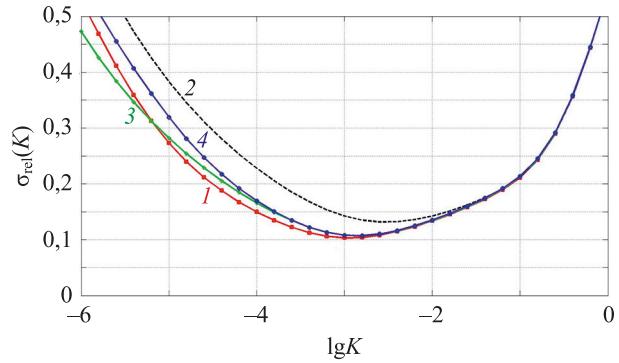


Рис. 3. Относительная погрешность восстановления изображения $\sigma_{\text{rel}}(K)$ методом параметрической фильтрации Винера в прямой и в обратной задачах для параметров: $\Delta = 40$, $\theta = 35$, $d = 0,001$ (кривая 1), $\Delta = 41,5$, $\theta = 33$, $d = 0,01$ (кривая 3), $\Delta = 43$, $\theta = 31$, $d = 0,01$ (кривая 4); в прямой задаче $\Delta = 40$, $\theta = 35$, $d = 0,001$ и в обратной задаче $\Delta = 41,5$, $\theta = 33$, $d = 0,01$ (кривая 2)

Fig. 3. Relative error of image reconstruction by the Wiener parametric filtering method in direct and inverse problems for parameters: $\Delta = 40$, $\theta = 35$, $d = 0.001$ (curve 1), $\Delta = 41.5$, $\theta = 33$, $d = 0.01$ (curve 3), $\Delta = 43$, $\theta = 31$, $d = 0.01$ (curve 4); in the direct problem $\Delta = 40$, $\theta = 35$, $d = 0.001$ and in the inverse problem $\Delta = 41.5$, $\theta = 33$, $d = 0.01$ (curve 2)

На рис. 3 приведены кривые $\sigma_{\text{rel}}(K)$ погрешностей различных вариантов решений. Под прямой задачей подразумевается внесение искажений в изображение с параметрами: смазывание $\Delta = 40$ пкс; $\theta = 35^\circ$; $d = 0,001 = 0,1\%$ — доля зашумленных пикселей, а в обратной задаче данные параметры не известны и используются приближенные значения параметров, например, $\Delta = 41,5$; $\theta = 33$; $d = 0,01$.

Минимумы кривых на рис. 3 позволяют выбрать параметр K .

В результате при решении обратной задачи с параметрами Δ , θ и d такими же, как в прямой задаче (кривая 1), получим меньшую погрешность, чем с параметрами, отличными от истинных, например, по кривой 2.

Если же в прямой и в обратной задачах параметры одинаковые, то получим кривые 3 и 4, близкие к кривой 1, даже если параметры кривых 3 и 4 отличны от параметров кривой 1. Параметр K в минимуме кривой 1 имеет значение $K = 1,2 \cdot 10^{-3}$. Это дает четкое восстановленное изображение на рис. 2, d . В результате получена относительная погрешность $\sigma_{\text{rel}} = 0,100$.

Из рис. 2, d видно, что восстановлены все 16 спутников Сатурна и удален шум и звезды, причем шум удален как медианным фильтром (рис. 2, c), так и МПФВ (рис. 2, d).

Вариант 2 (обработка смазанного шума и смазанного изображения)

Специфика обработки изображения варианта 2 (рис. 4) состоит в том, что в нем использован природный (реальный) шум, а в варианте 1 шум смоделирован. Кроме того, в варианте 2 шум наложен на несмазанное изображение Сатурна и затем выполнена свертка суммы изображения и шума (рис. 4, b).

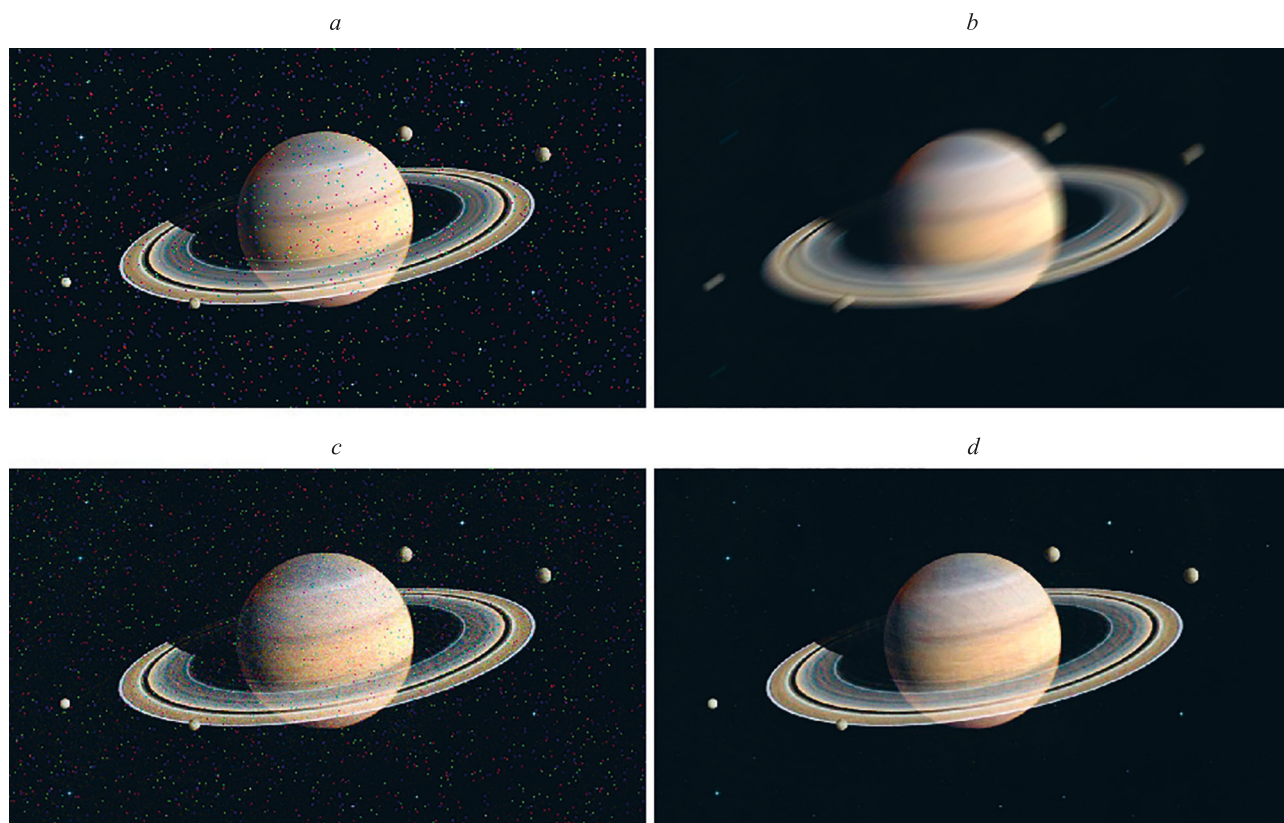


Рис. 4. Обработка изображения Сатурна, его спутников и звезд (вариант 2): природный импульсный шум на несмазанном изображении (a); смазанное с шумом изображение (b); устранение смаза методом параметрической фильтрации Винера и восстановление шума (c); устранение шума медианным фильтром Тьюки, адаптивным фильтром Гонсалеса, итеративным фильтром Нараньянана и новым разработанным модифицированным фильтром (d)

Fig. 4. Image processing of Saturn, its satellites and stars (option 2): natural impulse noise on an unblurred image (a); blurred image with noise (b); removal of blur using the Wiener parametric filtering method and noise restoration (c); denoising by Tukey median filter, Gonzalez adaptive filter, Narayanan iterative filter and newly developed modified filter (d)

Прямая задача. Для компьютерной реализации варианта 2 разработана MATLAB-программа Saturn_big2.m. На рис. 4, a представлено неискаженное изображение и несмазанный импульсный шум типа 'salt & pepper' с долей зашумленных пикселей $d = 0,01$; погрешность $\sigma_{\text{rel}} = 0,271$.

Такой шум может возникнуть в среде (пыль, туман, капли, снежинки, льдинки и т. п.) между Сатурном и телескопом. Будем называть этот шум *предшествующим шумом*, так как он (рис. 4, a) наложен на изображение перед его смазыванием (рис. 4, b) [4, 27, 28].

На рис. 4, b представлено смазанное изображение Сатурна, его спутников, импульсного шума и звезд, т. е. смаз показанный на рис. 4, a. Смазывание изображения, как и в варианте 1, смоделировано согласно выражению (1) с помощью m-функций fspecial.m и imfilter.m; смаз $\Delta = 40$ пкс, угол смаза $\theta = 35^\circ$. Погрешность $\sigma_{\text{rel}} = 0,233$.

Смаз сгладил импульсный шум. Это — *оригинальный результат*, поскольку обычно не используют смаз для фильтрации импульсного шума.

Обратные задачи. Рассмотрим две обратные задачи.

В **первой задаче** устраним смаз на рис. 4, b МПФВ согласно (5) и (6). Параметр K выбран равным

$K = 1,1 \cdot 10^{-4}$ «визуальным» способом. Получена погрешность $\sigma_{\text{rel}} = 0,238$. На рис. 4, c — восстановленные изображения спутников, Сатурна и шума.

В таблице даны результаты решения первой задачи.

Во **второй задаче** устраним импульсный шум на рис. 4, c медианным фильтром Тьюки с окном $[3 \ 3]$, адаптивным фильтром Гонсалеса, итеративным фильтром Нараньянана и новым разработанным модифицированным фильтром. Результаты разными фильтрами близки по значениям. Получим окончательную погрешность $\sigma_{\text{rel}} = 0,0877$ и восстановленное изображение на рис. 4, d.

Постановка задачи

Рассмотрим пример со смазанным и зашумленным изображением Юпитера и его спутников Ио и Ганимед (рис. 5, a).

Новизна решения поставленной задачи состоит в том, что «спектральный метод» применен к астрономическому объекту (как и к Сатурну). Отличие примера 2 от 1 состоит в том, что в примере 1 задавались значения параметров смаза: величина смаза Δ и угол θ , а в примере 2 параметры смаза определяются математически «спектральным методом» [5, 6, 28].

Таблица. Значения σ_{rel} и K (шум импульсный; маска 3×3)Table. Values of σ_{rel} and K (impulse noise; mask 3×3)

Вариант	Действие	Рисунок	K	σ_{rel}
Последующее зашумление, аппаратный шум (1)	Смаз изображения	2, <i>a</i>	—	0,229
	Наложение шума	2, <i>b</i>	—	0,354
	Устранение шума медианным фильтром	2, <i>c</i>	—	0,229
	Устранение смаза МПФВ	2, <i>d</i>	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,100
Предшествующее зашумление, природный шум (2)	Наложение шума	4, <i>a</i>	—	0,271
	Смаз изображения с шумом	4, <i>b</i>	—	0,233
	Устранение смаза МПФВ	4, <i>c</i>	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,238
	Устранение шума медианным фильтром	4, <i>d</i>	—	0,087

Устраним импульсный шум медианным фильтром Тьюки и получим изображение без шума, но со смазом (рис. 5, *b*).

Чтобы устранить смаз изображения на рис. 5, *b*, рассмотрим соотношение (2) как набор одномерных ИУ типа свертки в каждой y -строке:

$$\int_{-\infty}^{\infty} h(x - \xi) w_y(\xi) d\xi = g_y(x), \quad (7)$$

где w_y — искомая истинная интенсивность; g_y — измеренная искаженная интенсивность в каждой y -строке; h — ФРТ или ядро ИУ, одинаковое для всех y -строк.

Предположим, что в примере 1 ФРТ или ядро ИУ h неизвестно и нужно его определить — актуальная задача. Это можно сделать, например, методом «слепой деконволюции» [13, 24, 25], выполняющим две минимизации функционала (сложная операция) или «спектральным методом» (менее сложным, но достаточно точным). Воспользуемся «спектральным методом».

«Спектральный метод» (способ) определения параметров θ и Δ . Вычислим $|G(\omega_1, \omega_2)|$ — модуль преобразования Фурье смазанного изображения $g(x, y)$

(рис. 5, *b*). Показано [2], что $|G(\omega_1, \omega_2)|$ — набор параллельных линий в случае смаза (рис. 6).

Проведем дополнительные линии на рис. 6 и измерим угол θ , а также $\tilde{\psi} = 90^\circ - \theta$. Однако это не истинные углы θ и ψ . Найдем истинные углы по формулам [5, 6, 28]:

$$\psi = \arctg(\tg \tilde{\psi} / r), \quad r = M/N, \quad \theta = 90^\circ - \psi, \quad (8)$$

где M и N — количество строк и столбцов в изображении g .

Получим рассчитанные значения: $\theta = 37,8^\circ$; $\tilde{\psi} = 52,2^\circ$; $M = 817$; $N = 843$; $r = 0,969$; $\psi = 53^\circ,1$ и, как следствие (по нескольким реализациям), $\theta = 90^\circ - \psi = 36^\circ,9 \pm 0^\circ,3$.

Определим параметр Δ . Согласно [5, 6, 9, 29], $\Delta = 2(\omega_{\text{max}}/\omega_1)$, где ω_1 и ω_{max} — минимальная и максимальная частоты Фурье, которые определим по рис. 6. Однако эта формула дает завышенное значение Δ из-за нечеткости (завышения) ω_{max} (рис. 6).

Приведем более точную модифицированную формулу для расчета параметра:

$$\Delta = 2(\omega_{\text{max}}/\omega_1)\gamma, \quad (9)$$

где $\gamma \in [0, 1]$ — корректирующий множитель.

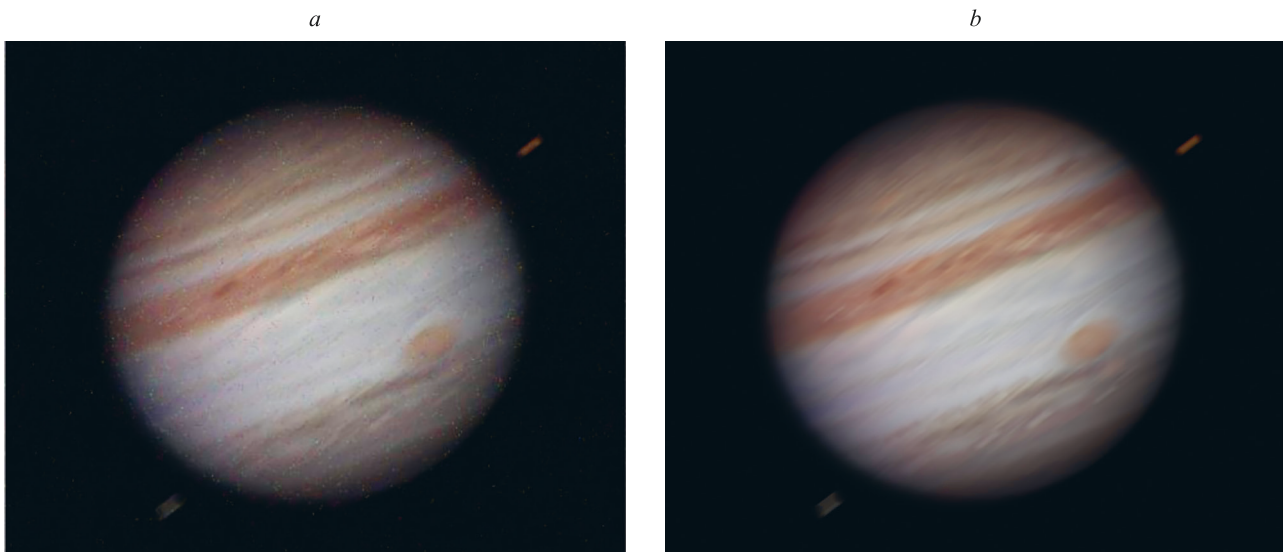


Рис. 5. Смазанное и зашумленное изображение Юпитера и его спутников (*a*) и изображение $g(x, y)$ после устранения шума (*b*)

Fig. 5. Smeared and noisy image of Jupiter and satellites (*a*) and image $g(x, y)$ after noise removal (*b*)

Способ определения γ . Множитель γ определим путем *визуального* подбора. Зададим ряд значений γ , для которых вычислим Δ согласно (9) и ФРТ h — (3), восстановим изображение построчно согласно (10). Выберем то значение γ (наряду с K), при котором изображение восстанавливается наилучшим образом (рис. 7).

В результате подобрано: $\gamma = 0,85$ и $\Delta = 49,7 \pm 0,5$. Таким образом «спектральный метод» дал следующие значения параметров смаза: $\theta = 36^\circ, 9$; $\Delta = 49,7$, а точные значения: $\theta = 37^\circ$; $\Delta = 50$ — значения параметров смаза θ и Δ получены «спектральным методом» с приемлемой точностью.

Восстановление изображения. После оценки параметров θ , Δ , γ и, как следствие, определения ФРТ можно восстановить изображение Юпитера и его спутников путем решения ИУ (7). В качестве устойчивого метода решения ИУ выбран МПФВ [5, 14, 18].

Согласно МПФВ, восстановленное изображение при решении ИУ (2) или (7) равно

$$w_{\gamma K}(\xi) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(-\omega)G_{\gamma}(\omega)}{|H(\omega)|^2 + K} e^{-i\omega\xi} d\omega, \quad (10)$$

где H и G — одномерные преобразования Фурье ядра ИУ h и изображения g ; $K > 0$ — параметр МПФВ, который определен путем подбора: $K = 5 \cdot 10^{-4}$. На рис. 7 представлено восстановленное изображение согласно (10). Его относительная погрешность (7) $\sigma_{\text{rel}} = 0,092$.

Пример 2 показал успешное восстановление изображения w МПФВ с использованием спектрального метода и визуального выбора параметров. Апробированы также другие примеры: изображения людей, самолетов, галактик [5, 6, 7, 28, 30], подтвердившие эффективность МПФВ и спектрального метода определения параметров смаза θ , Δ , K , γ , ФРТ и ядра ИУ.

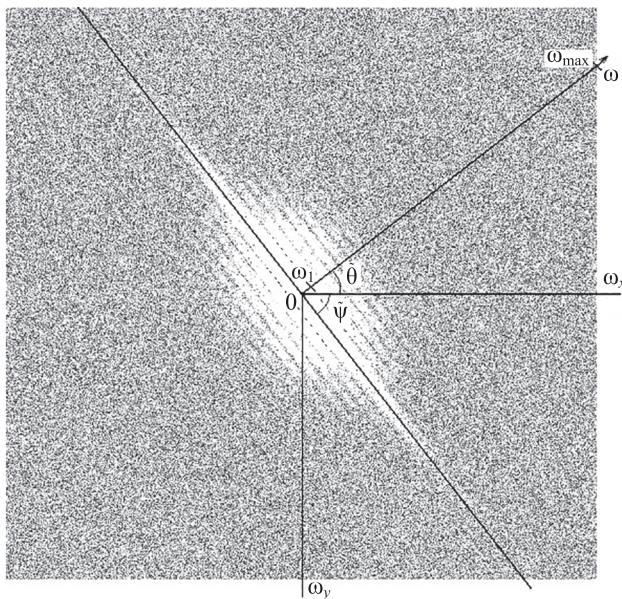


Рис. 6. Преобразование Фурье по модулю (амплитуде) $|G(\omega_1, \omega_2)|$ смазанного изображения $g(x, y)$

Fig. 6. FT modulo (amplitude) $|G(\omega_1, \omega_2)|$ smeared image $g(x, y)$



Рис. 7. Модуль восстановленного изображения $|w_K|$ методом параметрической фильтрации Винера

Fig. 7. Reconstructed image module $|w_K|$ using the VPF method

В работе рассмотрены реальные и смоделированные изображения, на рис. 1 и рис. 4, *a* представлены реальные изображения, а на рис. 2, рис. 4, *b, c, d*, рис. 5 и 7 — смоделированные изображения.

Обсуждение

Изложенная методика обработки изображений применена к реальным данным. Например, в [29] приведены результаты обработки реальных искаженных измерений земной поверхности, полученные с самолета и Черного моря, полученные со спутника. С учетом этих результатов обработаны реальные изображения Сатурна (рис. 1) и Юпитера (рис. 5), взятые из каталога астрономических объектов NGC.

Заключение

Описана задача обработки искаженных слабых изображений астрономических объектов на примере реальных изображений Сатурна и Юпитера с их спутниками на фоне звездного неба. В прямой задаче выполнен анализ смаза изображения, вызванный возможным рассогласованием вращений Земли и телескопа, а также импульсный шум природный и аппаратный (смазанный и несмазанный, последующий и предшествующий). В обратной задаче устранен смаз изображений Сатурна и Юпитера, их спутников и звезд путем решения некорректного нестандартного интегрального уравнения устойчивым методом параметрической фильтрации Винера согласно выражению (10). Также выполнена фильтрация шума фильтрами Тьюки, Гонсалеса, Нараньяна и, разработанным авторами, новым модифицированным фильтром. При обработке изображения Сатурна параметры смаза (угол смаза θ и его величина Δ) задаются, а в случае Юпитера пара-

метры смаза вычисляются модифицированным «спектральным методом» согласно (8) и (9).

Получены оценки погрешностей (4) и (7) каждой операции. Предложенная методика позволяет устранять математически и программно изображения звезд (полагаемых помехами), природный и аппаратный шумы, а также смаз изображения и получать четкие изображения Сатурна и Юпитера и их спутников. Данная

методика дает возможность очищать изображение как Сатурна и Юпитера, так и других космических объектов от возможного смаза изображения и шума, а также выделять слабые объекты (спутники и т. д.) на фоне звезд, разделяя слабые объекты и звезды. Эта методика позволяет повышать разрешающую способность телескопов средней светосилы применительно к слабо светящим космическим объектам.

Литература

1. Егоскин Н.А., Еремеев В.В. Коррекция смаза изображений в системах космического наблюдения Земли // Цифровая обработка сигналов. 2010. № 4. С. 28–32.
2. Ягола А.Г., Кошев Н.А. Восстановление смазанных и дефокусированных цветных изображений // Вычислительные методы и программирование. 2008. Т. 9. № 3. С. 207–212.
3. Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г. Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1990. 232 с.
4. Грузман И.С., Киричук В.С., Косых В.П., Перетягин Г.И., Спектор А.А. Цифровая обработка изображений в информационных системах. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. 352 с.
5. Сизиков В.С. Спектральный способ оценки функции рассеяния точки в задаче устранения искажений изображений // Оптический журнал. 2017. Т. 84. № 2. С. 36–44.
6. Sizikov V.S., Sergienko A.A., Kondulukova D.A. Spectral method for stable estimating the distortion parameters in inverse problem of image restoration // Известия вузов. Приборостроение. 2019. Т. 62. № 4. С. 379–386. <https://doi.org/10.17586/0021-3454-2019-62-4-379-386>
7. Сизиков В.С. Прямые и обратные задачи восстановления изображений, спектроскопии и томографии с MatLab. СПб.: Лань, 2017. 412 с.
8. Narayanan S.A., Arumugam G., Bijlani K. Trimmed median filters for salt and pepper noise removal // International Journal of Emerging Trends & Technology in Computer Science. (IJETTCS). 2013. V. 2. N 1. P. 35–40.
9. Петров Ю.П., Сизиков В.С. Корректные, некорректные и промежуточные задачи с приложениями. СПб.: Политехника, 2003. 261 с.
10. Дьяконов В., Абраменкова И. MATLAB. Обработка сигналов и изображений. Специальный справочник. СПб.: Питер, 2002. 608 с.
11. Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В. Обратные задачи обработки фотоизображений // Некорректные задачи естественного / Под ред. Тихонова А.Н., Гончарского А.В. М.: Изд-во МГУ, 1987. С. 185–195.
12. Lim J.S. Two-dimensional signal and image processing. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1990. 694 p.
13. Гонсалес Р., Вудс Р. Цифровая обработка изображений. М.: Техносфера, 2006. 1072 с.
14. Гонсалес Р., Вудс Р., Эддинс С. Цифровая обработка изображений в среде MATLAB. М.: Техносфера, 2006. 616 с.
15. Donatelli M., Estatico C., Martinelli A., Serra-Capizzano S. Improved image deblurring with anti-reflective boundary conditions and reblurring // Inverse Problems. 2006. V. 22. N 6. P. 2035–2053. <https://doi.org/10.1088/0266-5611/22/6/008>
16. Арефьева М.В., Сысоев А.Ф. Быстрые регуляризирующие алгоритмы цифрового восстановления изображений // Вычислительные методы и программирование. 1983. № 39. С. 40–55.
17. Mesarović V.Z., Galatsanos N.P., Katsaggelos A.K. Regularized constrained total least squares image restoration // IEEE Transactions on Image Processing. 1995. V. 4. N 8. P. 1096–1108. <https://doi.org/10.1109/83.403444>
18. Christiansen M., Hanke M. Deblurring methods using antireflective boundary conditions // SIAM Journal on Scientific Computing. 2008. V. 30. N 2. <https://doi.org/10.1137/060671413>
19. Журавель И.М. Краткий курс теории обработки изображений. 2008 [Электронный ресурс]. URL: <https://hub.exponenta.ru/post/kratkiy-kurs-teorii-obrabotki-izobrazheniy734> (дата обращения: 31.01.2024)

References

1. Egoshkin N.A., Eremeev V.V. Correction of the blurred images in the Earth space observation systems. *Digital Signal Processing*. 2010, no. 4, pp. 28–32. (in Russian)
2. Yagola A.G., Koshev N.A. Restoration of smeared and defocused color images. *Numerical Methods and Programming*, 2008, vol. 9, pp. 207–212. (in Russian)
3. Tikhonov A.N., Goncharskii A.V., Stepanov V.V., Iagola A.G. *Numerical methods for solving ill-defined problems*. Moscow, Nauka Publ., 1990, 232 p. (in Russian)
4. Gruzman I.S., Kirichuk V.S., Kosykh V.P., Peretiagin G.I., Spektor A.A. *Digital image processing in information systems*. Novosibirsk, NSTU Publ., 2002, 352 p. (in Russian)
5. Sizikov V.S. Spectral method for estimating the point-spread function in the task of eliminating image distortions. *Journal of Optical Technology*, 2017, vol. 84, no. 2, pp. 95–101. <https://doi.org/10.1364/JOT.84.000095>
6. Sizikov V.S., Sergienko A.A., Kondulukova D.A. Spectral method for stable estimating the distortion parameters in inverse problem of image restoration. *Journal of Instrument Engineering*, 2019, vol. 62, no. 4, pp. 379–386. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/0021-3454-2019-62-4-379-386>
7. Sizikov V.S. *Direct and inverse problems of image reconstruction, spectroscopy and tomography when using MatLab*. St. Petersburg, Lan' Publ., 2017, 412 p. (in Russian).
8. Narayanan S.A., Arumugam G., Bijlani K. Trimmed median filters for salt and pepper noise removal. *International Journal of Emerging Trends & Technology in Computer Science. (IJETTCS)*, 2013, vol. 2, no. 1, pp. 35–40.
9. Petrov Yu.P., Sizikov V.S. *Well-Posed, Ill-Posed, and Intermediate Problems with Applications*. Berlin, Walter de Gruyter, 2005, 234 p. <https://doi.org/10.1515/9783110195309>
10. D'yakonov V., Abramenkova I. *MATLAB: Signal and Image Processing*. St. Petersburg, Piter Publ., 2002, 608 p. (in Russian).
11. Tikhonov A.N., Goncharsky A.V., Stepanov V.V. Inverse problems of photoprocessing. *Ill-defined problems of the natural science*. Ed by A.N. Tikhonov, A.V. Goncharsky. Moscow, Moscow State University, 1987, pp. 185–195. (in Russian).
12. Lim J.S. *Two-dimensional signal and image processing*. New Jersey, Prentice Hall PTR, 1990, 694 p.
13. Gonzalez R.C., Woods R.E. *Digital Image Processing*. Saddle River, NJ, USA, Prentice Hall, 2002, 793 p.
14. Gonsales R.C., Woods R.E., Eddins S.L. *Digital Image Processing Using MATLAB*. Saddle River, NJ, USA, Prentice Hall, 2004, 609 p.
15. Donatelli M., Estatico C., Martinelli A., Serra-Capizzano S. Improved image deblurring with anti-reflective boundary conditions and reblurring. *Inverse Problems*, 2006, vol. 22, pp. 2035–2053. <https://doi.org/10.1088/0266-5611/22/6/008>
16. Arefyeva M.V., Sysoev A.F. Fast regularization algorithms for digital image reconstruction. *Vychisl. Methods Program.*, 1983, vol. 39, pp. 40–55. (in Russian).
17. Mesarović V.Z., Galatsanos N.P., Katsaggelos A.K. Regularized constrained total least squares image restoration. *IEEE Transactions on Image Processing*, 1995, vol. 4, no. 8, pp. 1096–1108. <https://doi.org/10.1109/83.403444>
18. Christiansen M., Hanke M. Deblurring methods using antireflective boundary conditions. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 2008, vol. 30, no. 2. <https://doi.org/10.1137/060671413>
19. Zhuravel I.M. *Short Course in Image Processing Theory*, 2008, Available at: <https://hub.exponenta.ru/post/kratkiy-kurs-teorii-obrabotki-izobrazheniy734> (accessed: 31.01.2024). (in Russian)

20. Hansen P.C. *Discrete inverse problems: Insight and algorithms*. Philadelphia: SIAM, 2010. 213 p. <https://doi.org/10.1137/1.9780898718836>
21. Russ J.C. *The Image Processing Handbook*. 6th ed. Boca Raton: CRC Press, 2011. 853 p.
22. Engl H.W., Hanke M., Neubauer A. *Regularization of inverse problems*. Dordrecht: Kluwer, 1996. 328 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-1740-8>
23. Воскобойников Ю.Е. Комбинированный нелинейный алгоритм восстановления контрастных изображений при неточно заданной аппаратной функции // *Автометрия*. 2007. Т. 43. № 6. С. 3–16.
24. Fergus R., Singh B., Hertzmann A., Roweis S.T., Freeman W.T. Removing camera shake from a single photograph // *ACM Transactions on Graphics*. 2006. V. 25. N 3. P. 787–794. <https://doi.org/10.1145/1179352.1141956>
25. Южиков В.С. Blind Deconvolution — автоматическое восстановление смазанных изображений. 2013 [Электронный ресурс]. URL: <https://habr.com/ru/post/175717/> (дата обращения: 31.01.2024).
26. Cho S., Lee S. Fast motion deblurring // *ACM Transactions on Graphics*. 2009. V. 28. N 5. P. 145. <https://doi.org/10.1145/1618452.1618491>
27. Яне Б. Цифровая обработка изображений. М.: Техносфера, 2007. 584 с.
28. Остриков В.Н., Плахотников О.В. Идентификация функции рассеяния точки канала наблюдения по калибрующему изображению посредством метода наименьших квадратов // *Оптический журнал*. 2006. Т. 73. № 2. С. 26–30.
29. Сизиков В.С., Степанов А.В., Меженнин А.В., Бурлов Д.И., Экземпляр Р.А. Определение параметров искажений изображений спектральным способом в задаче обработки снимков поверхности Земли, полученных со спутников и самолётов // *Оптический журнал*. 2018. Т. 85. № 4. С. 19–27.
30. Sizikov V., Rushchenko N. “Spectral method” for determining a kernel of the Fredholm integral equation of the first kind of convolution type and suppressing the Gibbs effect // *Mathematics*. 2024. V. 12. N 1. P. 13. <https://doi.org/10.3390/math12010013>
20. Hansen P.C. *Discrete inverse problems: Insight and algorithms*. Philadelphia, SIAM, 2010, 213 p. <https://doi.org/10.1137/1.9780898718836>
21. Russ J.C. *The Image Processing Handbook*. 6th ed. Boca Raton, CRC Press, 2011, 853 p.
22. Engl H.W., Hanke M., Neubauer A. *Regularization of inverse problems*. Dordrecht, Kluwer, 1996, 328 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-1740-8>
23. Voskoboynikov Y.E. A combined nonlinear contrast image reconstruction algorithm under inexact point-spread function. *Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing*, 2007, vol. 43, no. 6, pp. 489–499. <https://doi.org/10.3103/S8756699007060015>
24. Fergus R., Singh B., Hertzmann A., Roweis S.T., Freeman W.T. Removing camera shake from a single photograph. *ACM Transactions on Graphics*, 2006, vol. 25, no. 3, pp. 787–794. <https://doi.org/10.1145/1179352.1141956>
25. Yushikov V.S. *Blind Deconvolution — Automatic Restoration of the Blurred Images*. Available at: <https://habr.com/ru/post/175717/> (accessed: 31.01.2024). (in Russian)
26. Cho S., Lee S. Fast motion deblurring. *ACM Transactions on Graphics*, 2009, vol. 28, no. 5, pp. 145. <https://doi.org/10.1145/1618452.1618491>
27. Jähne B. *Digital Image Processing*. Berlin, Springer, 2005, 584 p. <https://doi.org/10.1007/3-540-27563-0>
28. Ostrikov V.N., Plakhotnikov O.V. Identifying the point-spread function of an observation channel from a calibrating image by the method of least squares. *Journal of Optical Technology*, 2006, vol. 73, no. 2, pp. 91–95. <https://doi.org/10.1364/JOT.73.000091>
29. Sizikov V.S., Stepanov A.V., Mezhenin A.V., Burlov D.I., Éksemplaryar R.A. Determining image-distortion parameters by spectral means when processing pictures of the earth’s surface obtained from satellites and aircraft. *Journal of Optical Technology*, 2018, vol. 85, no. 4, pp. 203–210. <https://doi.org/10.1364/JOT.85.000203>
30. Sizikov V., Rushchenko N. “Spectral method” for determining a kernel of the Fredholm integral equation of the first kind of convolution type and suppressing the Gibbs effect. *Mathematics*, 2024, vol. 12, no. 1, pp. 13. <https://doi.org/10.3390/math12010013>

Авторы

Сизиков Валерий Сергеевич — доктор технических наук, профессор, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 6603236516](https://orcid.org/0000-0002-4618-8753), <https://orcid.org/0000-0002-4618-8753>, sizikov2000@mail.ru

Рушченко Нина Геннадиевна — кандидат технических наук, старший преподаватель, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 57211288227](https://orcid.org/0000-0003-1230-5410), <https://orcid.org/0000-0003-1230-5410>, rushchenko@mail.ru

Authors

Valery S. Sizikov — D.Sc., Full Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 6603236516](https://orcid.org/0000-0002-4618-8753), <https://orcid.org/0000-0002-4618-8753>, sizikov2000@mail.ru

Nina G. Rushchenko — PhD, Senior Lecturer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 57211288227](https://orcid.org/0000-0003-1230-5410), <https://orcid.org/0000-0003-1230-5410>, rushchenko@mail.ru

Статья поступила в редакцию 15.03.2024
Одобрена после рецензирования 10.04.2024
Принята к печати 28.05.2024

Received 15.03.2024
Approved after reviewing 10.04.2024
Accepted 28.05.2024



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-474-482

УДК 004.048

Метод формирования сегментов информационной последовательности с использованием функционала качества моделей обработки

Даниил Дмитриевич Тихонов¹✉, Илья Сергеевич Лебедев²

^{1,2} Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр Российской академии наук, Санкт-Петербург, 199178, Российская Федерация

¹ tikhonovdaniil@gmail.com✉, <https://orcid.org/0009-0008-0128-4144>

² isl_box@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6753-2181>

Аннотация

Введение. Постоянно возникающая потребность увеличения эффективности решения задач классификации и предсказания поведения объектов наблюдения вызывает необходимость совершенствования методов обработки данных. В работе предлагается метод повышения показателей качества моделей машинного обучения в задачах регрессии и прогнозирования. **Метод.** Предложенная обработка информационных последовательностей предполагает применение сегментации входных данных. В результате разделения данных образуются сегменты с различными свойствами объектов наблюдения. Новизна метода заключается в разделении последовательности на сегменты с использованием функционала качества моделей обработки на подвыборках данных. Это позволяет применять лучшие по качественным показателям модели на разных сегментах данных. Полученные сегменты являются отдельными подвыборками, на которые назначаются лучшие по качественным показателям модели и алгоритмы машинного обучения. **Основные результаты.** Для оценки качества предлагаемого решения выполнен эксперимент с использованием модельных данных и множественной регрессии. Рассчитанные значения показателя качества Root Mean Squared Error (RMSE) для выбранных алгоритмов на экспериментальной выборке и при различном количестве сегментов продемонстрировали повышение качественных показателей отдельных алгоритмов при увеличении количества сегментов. Предлагаемый метод позволяет повысить показатели RMSE в среднем на 7 % за счет сегментации и назначения моделей, которые имеют наилучшие показатели в отдельных сегментах. **Обсуждение.** Результаты метода могут применяться дополнительно при разработке моделей и методов обработки данных. Представленное решение направлено на дальнейшее усовершенствование и расширение ансамблевых методов. Формирование многоуровневых модельных структур, осуществляющих обработку, анализ поступающих информационных потоков и назначение наиболее подходящей модели для решения текущей задачи, позволяет уменьшить сложность и ресурсоемкость классических ансамблевых методов. В результате уменьшено влияние проблемы переобучения, снижена зависимость результатов обработки от базовых моделей, повышена оперативность настройки базовых алгоритмов в случае трансформации свойств данных и улучшена интерпретируемость результатов.

Ключевые слова

информационная последовательность данных, многоуровневая модель обработки данных, сегментация данных, повышение показателей качества

Ссылка для цитирования: Тихонов Д.Д., Лебедев И.С. Метод формирования сегментов информационной последовательности с использованием функционала качества моделей обработки // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 3. С. 474–482. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-474-482

Method for generating information sequence segments using the quality functional of processing models

Daniil D. Tikhonov¹, Ilya S. Lebedev²

^{1,2} St. Petersburg Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 199178, Russian Federation

¹ tikhonovdaniil@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0008-0128-4144>

² isl_box@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6753-2181>

Abstract

The constantly emerging need to increase the efficiency of solving classification problems and predicting the behavior of objects under observation necessitates improving data processing methods. This article proposes a method for improving the quality indicators of machine learning models in regression and forecasting problems. The proposed processing of information sequences involves the use of input data segmentation. As a result of data division, segments with different properties of observation objects are formed. The novelty of the method lies in dividing the sequence into segments using the quality functional of processing models on data subsamples. This allows you to apply the best quality models on various data segments. The segments obtained in this way are separate subsamples to which the best quality models and machine learning algorithms are assigned. To assess the quality of the proposed solution, an experiment was performed using model data and multiple regression. The obtained values of the quality indicator RMSE for various algorithms on an experimental sample and with a different number of segments demonstrated an increase in the quality indicators of individual algorithms with an increase in the number of segments. The proposed method can improve RMSE performance by an average of 7 % by segmenting and assigning models that have the best performance in individual segments. The results obtained can be additionally used in the development of models and data processing methods. The proposed solution is aimed at further improving and expanding ensemble methods. The formation of multi-level model structures that process, analyze incoming information flows and assign the most suitable model for solving the current problem makes it possible to reduce the complexity and resource intensity of classical ensemble methods. The impact of the overfitting problem is reduced, the dependence of processing results on the basic models is reduced, the efficiency of setting up basic algorithms in the event of transformation of data properties is increased, and the interpretability of the results is improved.

Keywords

information sequence of data, multi-level data processing model, data segmentation, improving quality indicators

For citation: Tikhonov D.D., Lebedev I.S. Method for generating information sequence segments using the quality functional of processing models. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 474–482 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-474-482

Введение

Повышение качественных показателей моделей обработки данных при решении задач классификации, регрессии и предсказания поведения системы является одним из фундаментальных вопросов развития методов машинного обучения. Эффективность алгоритмов зависит не только от выбранных способов обработки, но и от качества самих данных. Наличие ошибок, шумовых составляющих, выбросов, появление избыточных и зависимых переменных в выборках приводят к снижению качественных показателей обработки при задачах прогнозирования, регрессии и классификации [1]. В итоге возникает задача формирования оптимальных выборок данных для обучения моделей и их последующего использования.

С другой стороны, не менее важным для достижения высоких качественных показателей является использование эффективной модели обработки данных. В современных исследованиях для ее построения применяются как базовые алгоритмы, так и различные нейросетевые и ансамблевые структуры. Достижение заданных показателей в этих методах в большой степени зависит от свойств выборки данных, таких как распределение, размерность, частота появления объектов наблюдения [2]. Кроме того, в зависимости от предметной области на модели накладываются разные ограничения, связанные с быстродействием и ресур-

соемкостью, возможностью адаптации при возникновении трансформации свойств данных [3]. Различные модели могут быть оптимизированы под одни свойства данных, но терять свою адекватность при изменении входных параметров анализируемой последовательности. В связи с этим в настоящей работе рассматривается метод, использующий разделение входной последовательности данных и назначение на отдельные сегменты моделей обработки, имеющих лучшие качественные показатели для полученных при сегментации подвыборок данных.

Существующие подходы

Процессы оптимизации методов и моделей обработки данных происходят по двум основным направлениям. Во-первых, осуществляются процессы «повышения качества» обрабатываемых данных, а во-вторых, выполняется построение эффективной модели обработки [4].

К первому направлению относятся методы формирования пространства признаков. Среди них можно выделить подходы на основе кластеризации, поиска точек разладки временных рядов, обнаружения «дрейфа концепта» при трансформации свойств данных. В машинном обучении такие подходы используются для решения ряда задач разделения последовательностей, автоматической генерации дополнительных параметров

алгоритмов машинного обучения, выявления неявных информационных структур.

Основополагающие работы [5–7] определили ряд параметрических методов поиска точек, где изменяются свойства. Несмотря на довольно длительное время существования, такие методы продолжают развиваться. Например, в [8, 9] предложены байесовские подходы для регрессий по точкам изменения. Однако они имеют высокую вычислительную сложность и требуют большое количество итераций.

Для ускорения обработки данных, при большом размере пространства признаков, для сегментации в [10–12] предложены эволюционные алгоритмы. В [13] рассмотрен метод, использующий процедуру растущего окна и последовательного сравнения свойств сегментов. В [14] представлено решение, основанное на оценивании характеристик и свойств информационных последовательностей.

Сегментирование данных — часто используемый метод для последующего анализа. В работе [15] выделен ряд решений для методов разделения: настройка существующих традиционных алгоритмов на свойства объектов наблюдения, преобразование данных временных рядов в статические выборки для дальнейшей обработки алгоритмами машинного обучения, использование паттернов на основе формы, признаков и моделей, с последующей их обработкой алгоритмами.

Основной целью этих методов является создание сегментов информационной последовательности и временного ряда в целях уменьшения сложности обработки и анализа. Однако такие подходы имеют проблемы с масштабируемостью, а их производительность зависит от свойств объектов наблюдения внутри сегментов.

В случае относительно «простых» данных сегментирование часто становится одним из основных решений, направленных на оптимизацию информационных последовательностей. Разделение выборки на сегменты позволяет определить внутреннюю структуру данных для дальнейшего анализа и обработки, исследовать вероятные связи между объектами наблюдений [16, 17]. В настоящее время сегментирование становится важным инструментом для решения ряда практических задач поиска знаний, обнаружения сбоев и аномалий [18, 19]. В методах машинного обучения сегменты могут использоваться для формирования меток информации, содержащейся в немаркированных образцах, подвыборок данных, объединения схожих объектов наблюдения, выбора объектов [20, 21].

Второе направление связано с поиском наиболее эффективной модели обработки последовательности. В простейших случаях применяются базовые алгоритмы, например: наивный байесовский классификатор (NB), линейный дискриминант (LD), метод опорных векторов (SVM), деревья решений (DT). Достижимые ими значения показателей качества обработки зависят от свойств обрабатываемых данных. Линейные модели более устойчивы к шуму, лучше работают на краткосрочных периодах, но в случае нелинейности данных непригодны для долгосрочных прогнозов [22]. SVM показывает плохие результаты при наличии выбросов и шумов [23]. LD чувствителен к распределению данных.

NB использует не всегда корректное предположение о независимости признаков [24]. DT подвержены неконтролируемому росту в случае наличия большого количества вариантов [25, 26]. В целях преодоления обозначенных проблемных вопросов используется многомодельный подход, направленный на формирование ансамбля моделей и алгоритмов, сочетающий несколько методов машинного обучения. Применение ансамблей алгоритмов направлено на повышение качественных показателей обработки во многих задачах анализа данных. Оно основано на оценке результатов различных методов обработки, что дает возможность создать более точную модель, агрегирующую выходные результаты. Это позволяет улучшить результат предсказания и уменьшить зависимость модели от конкретного набора данных [21]. В настоящее время такому подходу уделяется большое внимание в научных работах по повышению качества обработки последовательности. Ансамблевые методы используют разнородные модели, разное представление данных, подпространств, подвыборки, аппроксимаций параметров, что дает возможность добиваться повышения качественных показателей полноты и точности обработки. Модели и алгоритмы, объединенные в группы, легко распараллеливаются, что позволяет их использовать в высокопроизводительных вычислениях. А парадигма их применения сочетает простые зарекомендовавшие себя модели с более сложными моделями глубоких нейронных сетей. Все эти методы в той или иной степени улучшают отдельные качественные показатели, однако основными их недостатками являются сложность формирования выборки для обучения. Кроме того, часто возникают ситуации, когда неправильно подобранные модели и способы агрегации их результатов ухудшают общий прогноз. А в случае трансформации свойств данных могут быть затруднены процессы обучения [27].

Таким образом, сегментация информационных последовательностей и развитие методов, учитывающих локальные свойства данных, являются актуальными проблемными вопросами для методов машинного обучения.

Постановка задачи

Формирование временных рядов и информационных последовательностей осуществляются в целях оценки, контроля состояния, режимов работы и характеристик системы. При возникновении различных воздействий на анализируемый объект в определенные моменты времени возможно резкое изменение значений отслеживаемых параметров. Обнаружение таких точек дает возможность выделить сегменты. Для решения этой задачи могут быть использованы различные методы кластеризации, сегментации и разделения выборки.

Результаты таких методов зависят от настроек, метрик расстояния, точности вычисления точек разладки в последовательностях. Изменение отдельных параметров приводит к разным результатам. Кроме того, возникают проблемы определения количества сегментов. Свойства объектов наблюдения в сегментах отличаются, что приводит к тому, что различные модели обработ-

ки могут иметь разные значения показателей качества на сегментах, а усредненные значения существенно отличаться в зависимости от применяемых методов разбиения и количества сегментов.

В связи с этим возможно использование показателя качества моделей обработки для выбора способа сегментирования и количества сегментов.

Формальную постановку задачи представим следующим образом.

Имеется информационная последовательность объектов наблюдения X . Определены модели обработки $\{a_1, \dots, a_N\} \in A$ и методы сегментации данных $\{\mu_1, \dots, \mu_L\} \in \mu$.

Целью является поиск метода μ^* и его характеристик разделения последовательности на сегменты $X^{\mu^*} = \{X_{1\mu^*}^{\mu^*}, \dots, X_{m\mu^*}^{\mu^*}\}$, при котором функционал качества каждой модели обработки $a_i \in A$, назначенной на определенный сегмент, имеет лучшее значение $Q(a_i(x), X_{j\mu^*}^{\mu^*}) \rightarrow \max_{a_i \in A, \mu^* \in \mu}$.

В результате возникает задача разработки метода формирования сегментов информационной последовательности. Метод должен отличаться от известных использованием функционала качества моделей обработки на подвыборках данных, что позволит сформировать агрегационную модель, осуществляющую назначение лучших по качественным показателям моделей на сегменты.

Предлагаемый метод

В качестве моделей могут выступать базовые алгоритмы обработки данных, например: линейная регрессия, деревья решений или машина опорных векторов. Методы сегментации определяются исходя из свойств последовательностей данных. Для решения регрессионных задач могут быть, например, алгоритмы кластеризации или поиска точек разладки. Выбор метода разбиения ограничивается вычислительной сложностью и ресурсоемкостью.

Последовательность объектов наблюдения сегментируется методами $\{\mu_1, \dots, \mu_L\} \in \mu$. Все модели $\{a_1, \dots, a_N\} \in A$, обучаются на всех сегментах. На каждый сегмент назначается модель a_i , которая имеет лучшие значения выбранного показателя качества. Для полученного разбиения выборки строится агрегированная модель обработки, состоящая из алгоритмов $\{a_1, \dots, a_N\} \in A$, в которой алгоритм $a_i \in A$ выбирается и назначается на тот сегмент, который имеет лучшие значения показателя качества по сравнению с другими алгоритмами. В дальнейшем a_i обрабатывает только данные, принадлежащие этому сегменту.

Реализация метода предполагает выполнение следующих шагов.

Шаг 1. Формируется тренировочный датасет X , содержащий обучающую последовательность.

Шаг 2. Определяется L методов $\{\mu_1, \dots, \mu_L\} \in \mu$ разбиения выборки X .

Шаг 3. Определяется N моделей $\{a_1, \dots, a_N\} \in A$ обработки данных выборки X .

Шаг 4. Задается функционал качества $Q(a(x), X)$.

Шаг 5. Определяется M максимальное количество сегментов.

Шаг 6. Выполняется цикл перебора методов разбиения выборки $l = 1, \dots, L$.

Шаг 7. Выполняется цикл, увеличивающий количество сегментов на каждом шаге $m = 1, \dots, M$.

Шаг 8. Выборка X обрабатывается методом разбиения μ_l .

Шаг 9. Формируются сегменты $\{X_{1\mu_l}^{\mu_l}, \dots, X_{j\mu_l}^{\mu_l}, \dots, X_{m\mu_l}^{\mu_l}\} \in X^{\mu_l}$ для текущего метода разбиения μ_l и количества сегментов m .

Шаг 10. Выполняется цикл перебора сегментов $j = 1, \dots, m$.

Шаг 11. Выполняется цикл перебора моделей $i = 1, \dots, N$.

Шаг 12. Выполняется обучение модели a_i на сегменте $X_{j\mu_l}^{\mu_l}$.

Шаг 13. Ожидание окончания цикла перебора моделей (если нет окончания цикла, то переход к шагу 11).

Шаг 14. На сегменте $X_{j\mu_l}^{\mu_l}$ определяется лучшая из моделей $\{a_1, \dots, a_N\} \in A$ по значению показателя качества $a^{j\mu_l} = \arg \max_{a_i \in A} Q(a_i(x), X_{j\mu_l}^{\mu_l})$.

Шаг 15. Ожидание окончания цикла перебора сегментов (если нет окончания цикла, то переход к шагу 10).

Шаг 16. Определяется выборка $X_m^{\mu_l} = \{X_{1\mu_l}^{\mu_l}, \dots, X_{m\mu_l}^{\mu_l}\}$.

Шаг 17. Формируется модель из моделей, определенных на шаге 14 $\{a^{1\mu_l}, \dots, a^{m\mu_l}\} \in A$, показывающая лучшие результаты по значению показателя качества, после обработки методом μ_l и содержащая m сегментов на выборке $X_m^{\mu_l}$

$$a_m^{\mu_l}(x, X_m^{\mu_l}) = \begin{cases} a^{1\mu_l}(x, X_{1\mu_l}^{\mu_l}), & x \in X_{1\mu_l}^{\mu_l} \\ \dots & \\ a^{m\mu_l}(x, X_{m\mu_l}^{\mu_l}), & x \in X_{m\mu_l}^{\mu_l} \end{cases}.$$

Шаг 18. Ожидание окончания цикла увеличения количества сегментов (если нет окончания цикла, то переход к шагу 7).

Шаг 19. Определяется количество сегментов при разбиении методом μ_l , на котором был достигнут лучший показатель качества $m^{\mu_l} = \arg \max_{m \in \{1, \dots, M\}} Q(a_m^{\mu_l}(x, X_m^{\mu_l}))$.

Шаг 20. Определяется выборка $X_{m^{\mu_l}}^{\mu_l} = \{X_{1\mu_l}^{\mu_l}, \dots, X_{m^{\mu_l}\mu_l}^{\mu_l}\}$.

Шаг 21. Определяется модель при разбиении методом μ_l , которая достигает лучшего показателя качества $a_{m^{\mu_l}}^{\mu_l}(x, X_{m^{\mu_l}}^{\mu_l}) = \arg \max_{a_m^{\mu_l} \in A} Q(a_m^{\mu_l}(x, X_m^{\mu_l}))$.

Шаг 22. Ожидание окончания цикла перебора методов разбиения выборки (если нет окончания цикла, то переход к шагу 6).

Шаг 23. Выбирается метод разбиения выборки, где достигается максимальный показатель качества $\mu^* = \arg \max_{\mu_l \in \mu} Q(a_{m^{\mu_l}}^{\mu_l}(x, X_{m^{\mu_l}}^{\mu_l}))$.

Шаг 24. Определяется количество сегментов $m^{\mu^*} = \arg \max_{m \in \{1, \dots, M\}} Q(a_{m^{\mu_l}}^{\mu_l}(x, X_{m^{\mu_l}}^{\mu_l}))$.

Шаг. 25. Определяются сегменты выборки, обработанной выбранным методом разбиения $X^{\mu*} = \{X_{1\mu}^{\mu*}, \dots, X_{m\mu}^{\mu*}\}$.

Шаг. 26. Формируется модель обработки

$$a^{\mu*}(x, X^{\mu*}) = \begin{cases} a_{1\mu}^{\mu*}(x, X_{1\mu}^{\mu*}), & x \in X_{1\mu}^{\mu*} \\ \dots & \dots \\ a_{m\mu}^{\mu*}(x, X_{m\mu}^{\mu*}), & x \in X_{m\mu}^{\mu*} \end{cases}.$$

Представленная алгоритмическая последовательность действий дает возможность определить лучший из заранее выбранных метод сегментации и количество сегментов, сформировать модель обработки, где на каждый сегмент назначается свой алгоритм, показывающий в процессе обучения лучший результат на данном сегменте.

Экспериментальное исследование метода

Цель проведения эксперимента состояла в оценке повышения качественных показателей обработки информационных последовательностей при применении рассматриваемого метода. Так как он использует сегментацию выборки данных, то были рассмотрены два основных подхода к разделению. При первом подходе последовательность обрабатывалась алгоритмом кластеризации k -ближайших соседей (KNN), границы сегмента определялись принадлежностью кластеру. Во втором — применен подход, разделяющий последовательность на равные по количеству наблюдений сегменты.

Значения показателя качества обработки данных определялись метрикой Root Mean Squared Error (RMSE):

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}, \quad (1)$$

где y_i — реальное значение; \hat{y}_i — предсказанное значение; n — количество объектов наблюдения.

Для обработки данных выполнялось разделение на последовательности на m частей обоими подходами. На каждом сегменте выполнялось обучение алгоритма линейной регрессии. После этого для входной последовательности определялась принадлежность объекта наблюдения и значение \hat{y}_i предсказывалось алгоритмом, назначенным на сегмент.

На рис. 1 показаны модельные данные эксперимента: зависимость для всей выборки; разбиение на три равных по количеству объекта наблюдения сегмента и сегменты, определенные алгоритмом KNN с тремя заданными кластерами.

На рис. 2 представлена диаграмма значений функции потерь (1) для всей выборки целиком (RMSE all) и при делении на три сегмента двумя подходами (RMSE seg, RMSE knn). Вычисленные значения выражения (1) показывают преимущество использования методов

разделения последовательности данных. Причем разбиение на равные части для рассматриваемого случая оказалось предпочтительнее использования метода KNN.

Выполним увеличение m числа сегментов двумя выбранными подходами. На рис. 3 приведена зависимость значений RMSE линейной регрессии от количества сегментов, полученных при делении последовательности на равные части и при использовании KNN.

Из рис. 3 видно, что значения функции потерь уменьшаются при увеличении количества сегментов. Причем на представленных данных разделение сегментов на равные части при малых значениях числа сегментов m позволяет получить значения функции потерь лучше, чем методом KNN. В дальнейшем при уменьшении размера кластера выбор метода почти не влияет на результат.

Далее для проведения эксперимента был выбран набор данных, позволяющий решать задачи множественной регрессии. В качестве базовых алгоритмов определены линейная регрессия (LR), регрессия гауссова процесса (GR), машина опорных векторов (SVM), деревья решений (DT).

На рис. 4 представлены графики RMSE (m) выражения (1) для алгоритмов LR, GR, SVM, DT.

Графики рис. 4 показывают, что в ряде случаев, например для алгоритмов LR, SVM, GR уменьшение размера сегмента без учета свойств содержащейся в нем информации (направление тренда, разброс данных) может приводить к ухудшению качественных показателей обработки.

Несмотря на полученные высокие результаты для различных датасетов, где применение предлагаемого метода позволяет повысить качественные показатели отдельных алгоритмов и уменьшить вычислительную сложность, для его использования необходим предварительный анализ данных, направленный на оценку репрезентативности, однородности и адекватности выборки. Отметим, что не для всех моделей предложенный метод может быть эффективен. Например, на алгоритм DT уменьшение размера кластера почти не оказывает влияния, а значение показателя RMSE для него остается на одном уровне.

Другая особенность предлагаемого метода состоит в возможности построения агрегационной функции применения различных алгоритмов на разных сегментах. В рамках эксперимента на выбранном датасете при разделении на 10 равных по размеру сегментов — на каждом сегменте выбранные алгоритмы достигают разных результатов. На рис. 5 приведены значения RMSE алгоритмов на каждом из 10 сегментов. При анализе гистограмм видно, что алгоритм GR демонстрирует лучшие значения, но на сегментах № 3 и № 7 лучшие значения показывает алгоритм LR, а на сегменте № 9 — SVM.

Заметим, что может быть целесообразно в случае определения свойств данных внутри сегментов решение задачи по назначению лучшего алгоритма на сегмент, где он показывает лучшие значения.

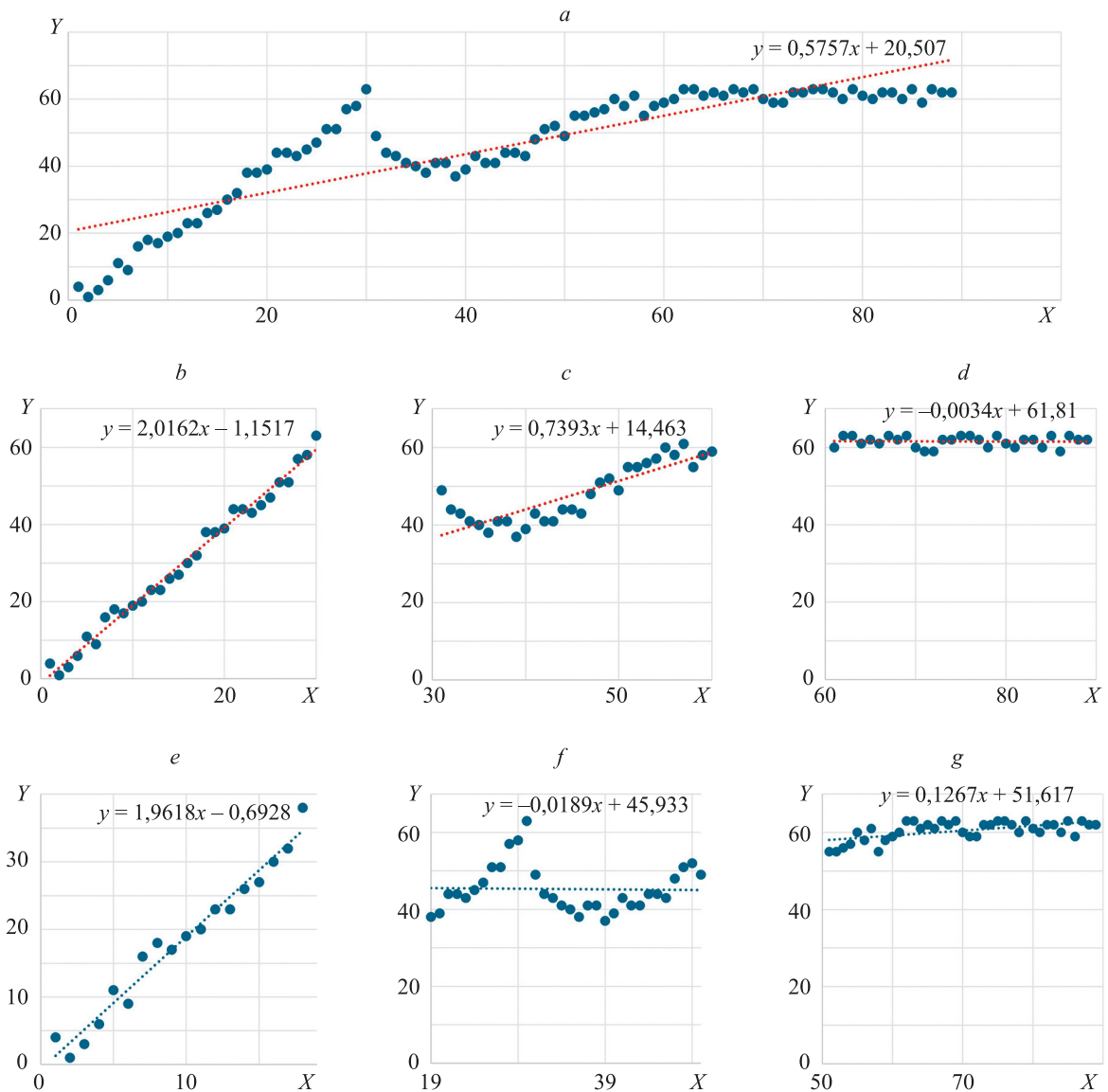


Рис. 1. Назначение моделей на сегменты: вся последовательность целиком (а); разделение последовательности на равные части (b–d) и методом KNN (e–g)

Fig. 1. Assignment of models to segments: the entire sequence (a); sequence division into equal parts (b–d) and KNN method (e–g)

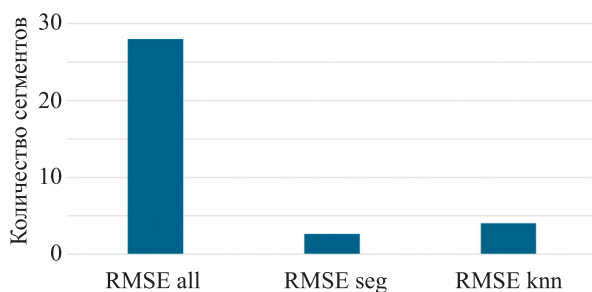


Рис. 2. Функция потерь RMSE на всей выборке (RMSE all) и при делении на три сегмента равным количеством объектов наблюдения (RMSE seg) и методом KNN (RMSE knn)

Fig. 2. Loss function RMSE on the entire sample (RMSE all) and when divided into three segments by an equal number of observation objects (RMSE seg) and the KNN method (RMSE knn)

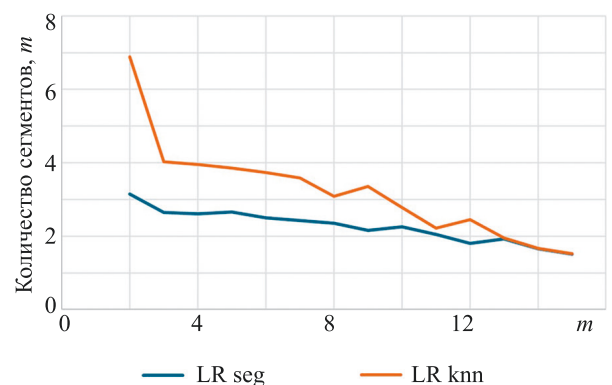


Рис. 3. Зависимость значений RMSE от количества сегментов m для линейной регрессии при разделении на равные части по количеству объектов (LR seg) и методом KNN (LR knn)

Fig. 3. Dependence of RMSE values vs. the number of segments m for linear regression when divided into equal parts by the number of objects (LR seg) and the KNN method (LR knn)

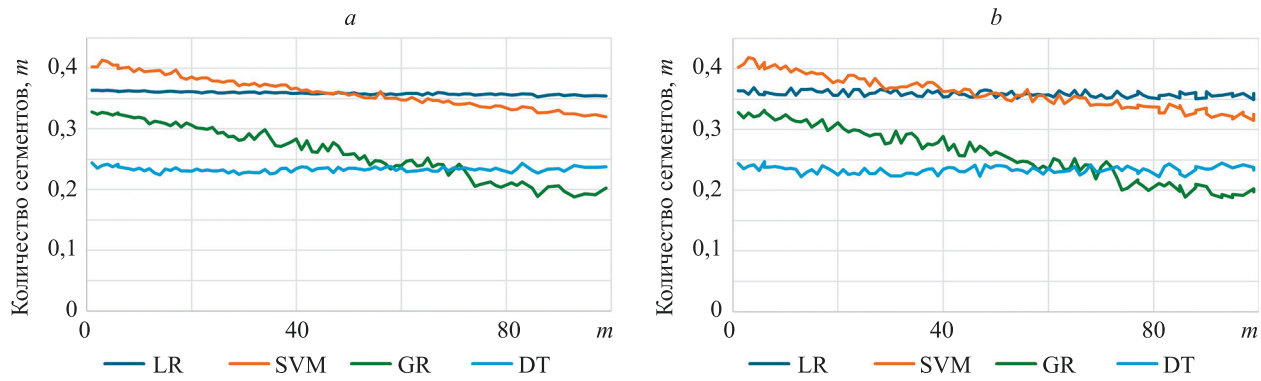


Рис. 4. Зависимость значений RMSE различных алгоритмов от количества сегментов m для множественной регрессии при сегментировании делением на равные отрезки (а) и методом KNN (б)

Fig. 4. RMSE values dependence of various algorithms vs. the m segments number for multiple regression when segmented by division into equal segments (a) and the KNN method (b)

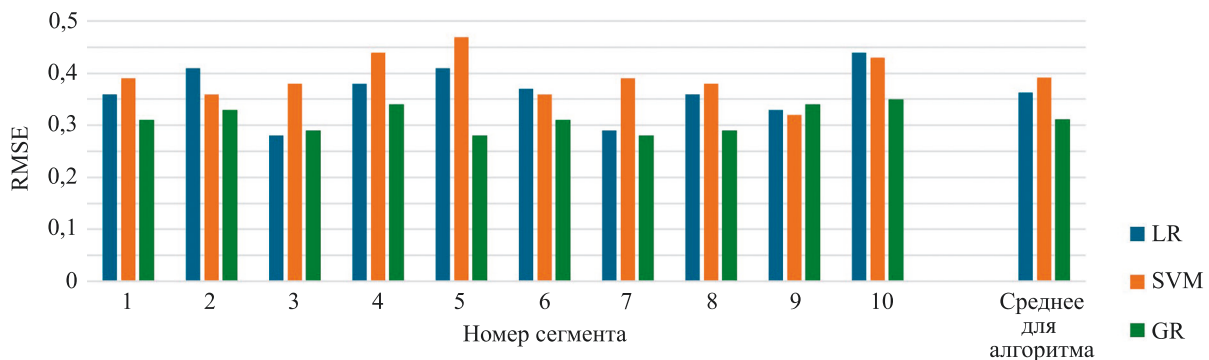


Рис. 5. Значения RMSE алгоритмов LR, SVM, GR для разных сегментов

Fig. 5. RMSE values of LR, SVM, GR algorithms for different segments

Заключение

Предложенный метод позволяет совершенствовать ансамблевые методы. Он направлен на улучшение показателей качества обработки информационных потоков и выборок данных при ограничении ресурсов. Новизна метода заключается в использовании функционала качества моделей обработки при сегментации информационных последовательностей, что позволяет формировать агрегационную модель, использующую назначение

лучших по качественным показателям алгоритмов на сегменты. На каждом сегменте по отдельности происходит обучение, а затем выбирается и назначается алгоритм с лучшими качественными показателями для данного сегмента.

Применение метода позволяет использовать менее ресурсоемкие модели обработки данных, что дает возможность снизить вычислительные затраты на переобучение в случае изменения свойств данных.

Литература

1. Marques H.O., Swersky L., Sander J., Campello R., Zimek A. On the evaluation of outlier detection and one-class classification: a comparative study of algorithms, model selection, and ensembles // *Data Mining and Knowledge Discovery*. 2023. V. 37. N 4. P. 1473–1517. <https://doi.org/10.1007/s10618-023-00931-x>
2. Mishra S., Shaw K., Mishra D., Patil S., Kotecha K., Kumar S., Bajaj S. Improving the accuracy of ensemble machine learning classification models using a novel bit-fusion algorithm for healthcare AI systems // *Frontiers in Public Health*. 2022. V. 10. P. 1–17. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2022.858282>
3. Ren J., Tapert S., Fan C.C., Thompson W.K. A semi-parametric Bayesian model for semi-continuous longitudinal data // *Statistics in Medicine*. 2022. V. 41. N 13. P. 2354–2374. <https://doi.org/10.1002/sim.9359>
4. Zhang Y., Liu J., Shen W. A review of ensemble learning algorithms used in remote sensing applications // *Applied Sciences*. 2022. V. 12. N 17. P. 8654. <https://doi.org/10.3390/app12178654>

References

1. Marques H.O., Swersky L., Sander J., Campello R., Zimek A. On the evaluation of outlier detection and one-class classification: a comparative study of algorithms, model selection, and ensembles. *Data Mining and Knowledge Discovery*, 2023, vol. 37, no. 4, pp. 1473–1517. <https://doi.org/10.1007/s10618-023-00931-x>
2. Mishra S., Shaw K., Mishra D., Patil S., Kotecha K., Kumar S., Bajaj S. Improving the accuracy of ensemble machine learning classification models using a novel bit-fusion algorithm for healthcare AI systems. *Frontiers in Public Health*, 2022, vol. 10, pp. 1–17. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2022.858282>
3. Ren J., Tapert S., Fan C.C., Thompson W.K. A semi-parametric Bayesian model for semi-continuous longitudinal data. *Statistics in Medicine*, 2022, vol. 41, no. 13, pp. 2354–2374. <https://doi.org/10.1002/sim.9359>
4. Zhang Y., Liu J., Shen W. A review of ensemble learning algorithms used in remote sensing applications. *Applied Sciences*, 2022, vol. 12, no. 17, pp. 8654. <https://doi.org/10.3390/app12178654>

5. Bellman R. On the approximation of curves by line segments using dynamic programming // *Communications of the ACM*. 1961. V. 4. N 6. P. 284–301. <https://doi.org/10.1145/366573.366611>
6. Page E. A test for a change in a parameter occurring at an unknown point // *Biometrika*. 1955. V. 42. N 3/4. P. 523–527. <https://doi.org/10.2307/2333401>
7. Fisher W.D. On grouping for maximum homogeneity // *Journal of the American Statistical Association*. 1958. V. 53. N 284. P. 789–798. <https://doi.org/10.1080/01621459.1958.10501479>
8. Melnyk I., Banerjee A. A spectral algorithm for inference in hidden semi-Markov models // *Journal of Machine Learning Research*. 2017. V. 18. N 35. P. 1–39.
9. Bardwell L., Fearnhead P. Bayesian detection of abnormal segments in multiple time series // *Bayesian Analysis*. 2017. V. 12. N 1. P. 193–218. <https://doi.org/10.1214/16-ba998>
10. Chung F.-L., Fu T.-C., Ng V., Luk R.W.P. An evolutionary approach to pattern-based time series segmentation // *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*. 2004. V. 8. N 5. P. 471–489. <https://doi.org/10.1109/tevc.2004.832863>
11. Levchenko O., Kolev B., Yagoubi D.E., Akbarinia R., Massegia F., Palpanas T., Shasha D., Valdúriez P. BestNeighbor: efficient evaluation of kNN queries on large time series databases // *Knowledge and Information Systems*. 2020. V. 63. N 2. P. 349–378. <https://doi.org/10.1007/s10115-020-01518-4>
12. Nikolaou A., Gutiérrez P.A., Durán A., Dicaire I., Fernández-Navarro F., Hervás-Martínez C. Detection of early warning signals in paleoclimate data using a genetic time series segmentation algorithm // *Climate Dynamics*. 2015. V. 44. N 7. P. 1919–1933. <https://doi.org/10.1007/s00382-014-2405-0>
13. Liu N., Zhao J. Streaming data classification based on hierarchical concept drift and online ensemble // *IEEE Access*. 2023. V. 11. P. 126040–126051. <https://doi.org/10.1109/access.2023.3327637>
14. Zhong G., Shu T., Huang G., Yan X. Multi-view spectral clustering by simultaneous consensus graph learning and discretization // *Knowledge-Based Systems*. 2022. V. 235. P. 107632. <https://doi.org/10.1016/j.knosys.2021.107632>
15. Liakos P., Papakonstantinou K., Kotidis Y. Chimp: efficient lossless floating point compression for time series databases // *Proceedings of the VLDB Endowment*. 2022. V. 15. N 11. P. 3058–3070. <https://doi.org/10.14778/3551793.3551852>
16. Лебедев И.С. Сегментирование множества данных с учетом информации воздействующих факторов // *Информационно-управляющие системы*. 2021. № 3(112). С. 29–38. <https://doi.org/10.31799/1684-8853-2021-3-29-38>
17. Мальцев Г.Н., Якимов В.Л. Подход к формированию обобщенных параметров технического состояния сложных технических систем с использованием нейросетевых структур // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2023. Т. 23. № 4. С. 828–835. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2023-23-4-828-835>
18. Shili H. Clustering in big data analytics: a systematic review and comparative analysis (review article) // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2023. Т. 23. № 5. С. 967–979. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2023-23-5-967-979>
19. Lebedev I.S., Sukhoparov M.E. Adaptive Learning and integrated use of information flow forecasting methods // *Emerging Science Journal*. 2023. V. 7. N 3. P. 704–723. <https://doi.org/10.28991/esj-2023-07-03-03>
20. Tong W., Wang Y., Liu D. An adaptive clustering algorithm based on local-density peaks for imbalanced data without parameters // *IEEE Transactions on Knowledge and Data Engineering*. 2023. V. 35. N 4. P. 3419–3432. <https://doi.org/10.1109/tkde.2021.3138962>
21. Silva R.P., Zarpelão B.B., Cano A., Junior S.B. Time series segmentation based on stationarity analysis to improve new samples prediction // *Sensors*. 2021. V. 21. N 21. P. 7333. <https://doi.org/10.3390/s21217333>
22. Barzegar V., Laflamme S., Hu C., Dodson J. Multi-time resolution ensemble LSTMs for enhanced feature extraction in high-rate time series // *Sensors*. 2021. V. 21. N 6. P. 1954. <https://doi.org/10.3390/s21061954>
23. Huang W., Ding N. Privacy-preserving support vector machines with flexible deployment and error correction // *Lecture Notes in Computer Science*. 2021. V. 13107. P. 242–262. https://doi.org/10.1007/978-3-030-93206-0_15
5. Bellman R. On the approximation of curves by line segments using dynamic programming. *Communications of the ACM*, 1961, vol. 4, no. 6, pp. 284–301. <https://doi.org/10.1145/366573.366611>
6. Page E. A test for a change in a parameter occurring at an unknown point. *Biometrika*, 1955, vol. 42, no. 3/4, pp. 523–527. <https://doi.org/10.2307/2333401>
7. Fisher W.D. On grouping for maximum homogeneity. *Journal of the American Statistical Association*, 1958, vol. 53, no. 284, pp. 789–798. <https://doi.org/10.1080/01621459.1958.10501479>
8. Melnyk I., Banerjee A. A spectral algorithm for inference in hidden semi-Markov models. *Journal of Machine Learning Research*, 2017, vol. 18, no. 35, pp. 1–39.
9. Bardwell L., Fearnhead P. Bayesian detection of abnormal segments in multiple time series. *Bayesian Analysis*, 2017, vol. 12, no. 1, pp. 193–218. <https://doi.org/10.1214/16-ba998>
10. Chung F.-L., Fu T.-C., Ng V., Luk R.W.P. An evolutionary approach to pattern-based time series segmentation. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, 2004, vol. 8, no. 5, pp. 471–489. <https://doi.org/10.1109/tevc.2004.832863>
11. Levchenko O., Kolev B., Yagoubi D.E., Akbarinia R., Massegia F., Palpanas T., Shasha D., Valdúriez P. BestNeighbor: efficient evaluation of kNN queries on large time series databases. *Knowledge and Information Systems*, 2020, vol. 63, no. 2, pp. 349–378. <https://doi.org/10.1007/s10115-020-01518-4>
12. Nikolaou A., Gutiérrez P.A., Durán A., Dicaire I., Fernández-Navarro F., Hervás-Martínez C. Detection of early warning signals in paleoclimate data using a genetic time series segmentation algorithm. *Climate Dynamics*, 2015, vol. 44, no. 7, pp. 1919–1933. <https://doi.org/10.1007/s00382-014-2405-0>
13. Liu N., Zhao J. Streaming data classification based on hierarchical concept drift and online ensemble. *IEEE Access*, 2023, vol. 11, pp. 126040–126051. <https://doi.org/10.1109/access.2023.3327637>
14. Zhong G., Shu T., Huang G., Yan X. Multi-view spectral clustering by simultaneous consensus graph learning and discretization. *Knowledge-Based Systems*, 2022, vol. 235, pp. 107632. <https://doi.org/10.1016/j.knosys.2021.107632>
15. Liakos P., Papakonstantinou K., Kotidis Y. Chimp: efficient lossless floating point compression for time series databases. *Proceedings of the VLDB Endowment*, 2022, vol. 15, no. 11, pp. 3058–3070. <https://doi.org/10.14778/3551793.3551852>
16. Lebedev I. Dataset segmentation considering the information about impact factors. *Information and Control Systems*, 2021, no. 3(112), pp. 29–38. (in Russian). <https://doi.org/10.31799/1684-8853-2021-3-29-38>
17. Maltsev G.N., Yakimov V.L. Approach to the generalized parameters formation of the complex technical systems technical condition using neural network structures. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2023, vol. 23, no. 4, pp. 828–835. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2023-23-4-828-835>
18. Shili H. Clustering in big data analytics: a systematic review and comparative analysis (review article). *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2023, vol. 23, no. 5, pp. 967–979. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2023-23-5-967-979>
19. Lebedev I.S., Sukhoparov M.E. Adaptive Learning and integrated use of information flow forecasting methods. *Emerging Science Journal*, 2023, vol. 7, no. 3, pp. 704–723. <https://doi.org/10.28991/esj-2023-07-03-03>
20. Tong W., Wang Y., Liu D. An adaptive clustering algorithm based on local-density peaks for imbalanced data without parameters. *IEEE Transactions on Knowledge and Data Engineering*, 2023, vol. 35, no. 4, pp. 3419–3432. <https://doi.org/10.1109/tkde.2021.3138962>
21. Silva R.P., Zarpelão B.B., Cano A., Junior S.B. Time series segmentation based on stationarity analysis to improve new samples prediction. *Sensors*, 2021, vol. 21, no. 21, pp. 7333. <https://doi.org/10.3390/s21217333>
22. Barzegar V., Laflamme S., Hu C., Dodson J. Multi-time resolution ensemble LSTMs for enhanced feature extraction in high-rate time series. *Sensors*, 2021, vol. 21, no. 6, pp. 1954. <https://doi.org/10.3390/s21061954>
23. Huang W., Ding N. Privacy-preserving support vector machines with flexible deployment and error correction. *Lecture Notes in Computer Science*, 2021, vol. 13107, pp. 242–262. https://doi.org/10.1007/978-3-030-93206-0_15

24. Zhang X., Wang M. Weighted random forest algorithm based on Bayesian algorithm // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. V. 1924. P. 012006. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1924/1/012006>
25. Di Franco G., Santurro M. Machine learning, artificial neural networks and social research // *Quality & Quantity*. 2021. V. 55. N 3. P. 1007–1025. <https://doi.org/10.1007/s11135-020-01037-y>
26. Si S., Zhao J., Cai Z., Dui H. Recent advances in system reliability optimization driven by importance measures // *Frontiers of Engineering Management*. 2020. V. 7. N 3. P. 335–358. <https://doi.org/10.1007/s42524-020-0112-6>
27. Xu S., Song Y., Hao X. A comparative study of shallow machine learning models and deep learning models for landslide susceptibility assessment based on imbalanced data // *Forests*. 2022. V. 13. N 11. P. 1908. <https://doi.org/10.3390/f13111908>
24. Zhang X., Wang M. Weighted random forest algorithm based on Bayesian algorithm. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 1924, pp. 012006. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1924/1/012006>
25. Di Franco G., Santurro M. Machine learning, artificial neural networks and social research. *Quality & Quantity*, 2021, vol. 55, no. 3, pp. 1007–1025. <https://doi.org/10.1007/s11135-020-01037-y>
26. Si S., Zhao J., Cai Z., Dui H. Recent advances in system reliability optimization driven by importance measures. *Frontiers of Engineering Management*, 2020, vol. 7, no. 3, pp. 335–358. <https://doi.org/10.1007/s42524-020-0112-6>
27. Xu S., Song Y., Hao X. A comparative study of shallow machine learning models and deep learning models for landslide susceptibility assessment based on imbalanced data. *Forests*, 2022, vol. 13, no. 11, pp. 1908. <https://doi.org/10.3390/f13111908>

Авторы

Тихонов Даниил Дмитриевич — аспирант, инженер-программист, Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр Российской академии наук, Санкт-Петербург, 199178, Российская Федерация, <https://orcid.org/0009-0008-0128-4144>, tikhonovdanil@gmail.com

Лебедев Илья Сергеевич — доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией, Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр Российской академии наук, Санкт-Петербург, 199178, Российская Федерация, [sc 56321781100, https://orcid.org/0000-0001-6753-2181](https://orcid.org/0000-0001-6753-2181), isl_box@mail.ru

Статья поступила в редакцию 16.02.2024
Одобрена после рецензирования 19.04.2024
Принята к печати 19.05.2024

Authors

Daniil D. Tikhonov — PhD Student, Programmer, St. Petersburg Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 199178, Russian Federation, <https://orcid.org/0009-0008-0128-4144>, tikhonovdanil@gmail.com

Ilya S. Lebedev — D.Sc., Professor, Head of Laboratory, St. Petersburg Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 199178, Russian Federation, [sc 56321781100, https://orcid.org/0000-0001-6753-2181](https://orcid.org/0000-0001-6753-2181), isl_box@mail.ru

Received 16.02.2024
Approved after reviewing 19.04.2024
Accepted 19.05.2024



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-483-489

Smartphone video motion deblur order model

Resen A. Sallama✉

Directorate General of Vocational Education — Vocational Edu Iraq, Bagdad, 10001, Iraq
salamaresen@gmail.com✉, <https://orcid.org/0009-0007-5044-8857>

Abstract

A method has been proposed to eliminate slight motion blur in the image. The method is implemented in three stages. Blur estimation is achieved by prior information on the distribution image gradient. The Gaussian Orientation Filter (GOF) fits the prior information to find the regression coefficients. Order combines different estimate GOF parameters to generate a removal blur filter. Estimation parameters are fixed and set blur on the image to produce an image without boosting the noise and unwanted. The proposed model optimization solves the problem by minimizing the loss function. The suggested method applies to outdoor and indoor video acquired by modern smartphones. The experiment result display is accurate for the full regression motion blur model. The suggested model example on video dataset conditions has 23 s video time long and 228 MP dataset size. Measurement evaluation established on time consumer, Structural Similarity Index Measure and Peak Signal-to-Noise Ratio. Experimental results show that the image artifact phase is less consuming computational time. The proposed model has a minimized cost function and generates image quality.

Keywords

smartphone platform, motion blur, gaussian orientation, blur filter, loss function

For citation: Sallama R.A. Smartphone video motion deblur order model. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 483–489. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-483-489

УДК 621.397

Метод удаления размытия видеоизображения со смартфона при движении

Ресен Адхаб Саллама✉

Главное управление профессионального образования — профессиональное образование Ирака, Багдад, 10001, Ирак
salamaresen@gmail.com✉, <https://orcid.org/0009-0007-5044-8857>

Аннотация

Предложен метод устранения размытия видеоизображения при движении. Метод реализуется в три этапа. Оценка размытия достигается за счет предварительной информации о градиенте распределения изображения. Ориентационный фильтр Гаусса (Gaussian Orientation Filter, GOF) соответствует априорной информации для нахождения коэффициентов регрессии. Представленный метод объединяет различные параметры оценки GOF для создания фильтра размытия. Параметры оценки фиксированы и устанавливают размытие видеоизображения без увеличения шума и нежелательных артефактов. Выполненная оптимизация решает проблему за счет минимизации функции потерь. Предлагаемый метод применим к видеоизображениям, полученным с помощью современных смартфонов на открытом воздухе и в помещении. Результаты эксперимента являются точными для модели полного регрессионного размытия в движении. Продолжительность типового эксперимента по набору видеоданных 23 с, размер набора данных 228 Мп. Оценка измерений установлена по времени потребителя, по показателю индекса структурного сходства и пикового отношения сигнал-шум. Экспериментальные результаты показывают, что фаза устранения артефактов видеоизображений требует меньше вычислительного времени. Предложенный метод имеет минимизируемую функцию стоимости и формирует качественное изображение.

Ключевые слова

платформа смартфона, размытие изображения в движении, ориентация по Гауссу, фильтр размытия, функция потерь

© Sallama R.A., 2024

Ссылка для цитирования: Саллама Р.А. Метод удаления размытия видеоизображения со смартфона при движении // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 3. С. 483–489 (на англ. яз.). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-483-489

Introduction

Many research approaches focus on Computer vision area topics of visual objects, augmented reality, object detection, tracking and recognition. Smartphone platforms video and images have specific problems caused by cameras. The main reason is sensor sizes which are smaller than digital camera sensors. Pictures acquired by smartphones have many problems, one of them is motion blur. Almost every object or camera moves during time capture of the source motion blur. Digital camera image has more light than smartphones because a larger sensor can receive more light. Sometimes, blur can result from wrongly setting the camera focus or due to limited depth of field when a large camera aperture is used. In Smartphone images, there is a certain amount of intrinsic blur due to the optics and time captured by the camera. Blur is a highly complex regression due to many different sources causing different types of blur which different mathematical models represent. Image deblurring generates a high-quality image with clean sharpness for a blurred image. The goal is to recover a sharper version of the real original image by removing the blur. A blurred image is an integration of multi-image instances and sharp snapshots. The traditional blurring method handles this problem by applying a blur filter. A sharper version of the input blur image can be recovered through a blur filter. The proposed method uses blurred and sharp pairs to focus on a regression motion blurring model. Ghosting artifacts were avoided and the energy function was processed minimally with customized image processing algorithms. This paper focuses on two goals: deblur images with small blur and eliminate artifacts results. The estimation parameters problem is the goal to recover the latent clean signal. The model has been designed to remove small motion blur and minimize loss function to do denoising. The estimation blur parameters method is simple to implement and avoids loss function in the case of unidimensional vectors. Peak Signal-to-Noise Ratio (PSNR) and Structural Similarity Index Measure (SSIM) measurement evaluate the restoration image compared with the target image in the smartphone platform. The proposed method consists of three phases. First, estimate image blur treats small noise. Second, apply an improved blur estimation parameters blur filter and, third, remove undesirable artifacts that may have been introduced during the improved blur estimation parameters. The blur estimation parameters have been improved by combining gradient parameters. The operator blur filter was extended to three order models to restore the image. Image deblurring is an improved blur.

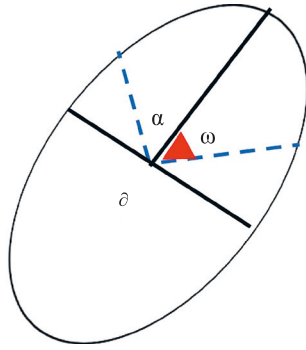
Related work

The image blur problem has been discussed in many papers over the previous thirty decades [1]. In [2], Baptiste Magnier works to reverse the heat equation. Improving the sharpness of an image is related to image deblurring.

In [3] and [4], regression methods for non-blind and blind combined priors and optimization energy functions have been used. Model regression was used in the papers [5] and [6]. Based on these two things, a space of high-quality images and a solution to the restoration problem were obtained. The common technique uses a large amount of data and then applies deep training models for restoration. In the paper [7], total variation can be seen. Later in the [8] and [9], the latest tendencies started designing other approaches to modeling high-quality signals. Wavelets or sparse representation dictionaries help us to remove blur. Many articles discussed extended other research types that leverage ideas from other domains. For example, there has been an attempt to use image denoisers as priors, as in red or plan-and-play methods, and more recently, to leverage genetic models learned from data as good image priors. In [10], Generative Adversarial Networks variation autoencoders or diffusion models as priors were used. The model presents a different method that tries to solve this deep learning problem in very specific conditions. Two papers [11, 12] needed to focus on dataset real-world scenes which vary color distributions and apply pre-pressing operations to reduce varying distribution. Heavy-tailed gradients have been used for small blur instead of Gaussian distribution with adaptive scale. Paper produced sharp reconstruction images versus time-consuming and complex. Authors of [13, 14] proposed to approximate the inverse operation to better control the noise amplification. They designed a multi-degree blur deburring polynomial. In [12], an approach involving different ordination distributions is proposed, which makes this feature invariant to small shifts and noise with an optimized loss function. The classical methods model high-quality images degradation and space and solve a restoration problem based on these two things. The current trend is slightly different based on using large amounts of data and training deep models. To solve a restoration problem, the goal is to target a small blur instead of trying to accurately estimate a full blur kernel. The paper proposed a simple blending mask that blends the de-blurred image and the input image, which removes small motion bluer and artifacts.

Deblur modeling based on estimation blur parameter

Blur removal is modeled based on blur parameter estimation. Previous methods processed blurred images revealing unseen image details. The proposed methods modeled priori information producing estimated image blur based on the Gaussian Orientation Blur filter (GOF). Filter parameters are modeled to satisfy a variety of light distributions. The proposed model has three goals: remove small blurs from camera shake and lens aberration. Generate a sharper image without introducing any new artifacts. Some limitations, such as object movement and depth of field, might be unrealistic and it should be able to run fast on smartphone platforms. The proposed model goals would be achieved in three stages.

Fig. 1. GOF parameters (α , δ , ω)**Stage 1: blur estimation.**

Estimation bluer is based on parametrizing the space of possible blur. GOF runs on small noise. GOF is defined by three parameters (α , δ , ω), where ω is the main orientation of blur while α , δ are standard divisions at both principal axes, as shown in Fig. 1.

These assumptions are accepted for small blurs to parameterize the space of blurs using anisotropic Gaussian functions defined by three parameters (α , δ , ω). An angle is the main orientation of the blur. The standard deviation refers to both the principal axis and the orthogonal one. Scan the gradient intensity at a discrete of image numbers from i to n at different orientations. The minimum value determines the direction of the blur at the maximum gradient value and estimates the standard deviation of the Gaussian blur, as shown in Fig. 2.

The image gradient is related to the Gaussian blur standard deviation. The image gradient in different directions can identify which direction is the blurriest. Estimating the Gaussian parameters is shown in Fig. 2. The Gaussian parameters obtained from the maximum gradient values in that direction and the orthogonal one as procedure below:

1. scan the gradient intensity at N different orientations $R_{\omega N}$;
2. compute the maximum gradient values $R_{\omega 1}$, $R_{\omega 2}$, $R_{\omega 3}$ $R_{\omega n}$;
3. find minimum $R_{\omega N}$ to determine the direction of the blur receptive to the standard deviation value (σ);
4. estimate the Gaussian parameters equation

$$\alpha_x = \sqrt{\frac{\sigma^2}{R_{\omega}^2} - \alpha_y} = \sqrt{\frac{\sigma^2}{R_{\frac{\pi}{2}\omega}^2} - b^2}. \quad (1)$$

The coefficient b in equation (1) is set to sense the blur, leading to slightly noisier results. Scan the image gradient in different directions to identify the blurry direction. The maximum gradient values in that direction and the orthogonal R_{ω} , α_x , α_y estimate the Gaussian parameters.

Stage 2: multi-order model improves bluer estimation.

The first phase output is an estimation of blur parameters roughly under the assumption small blur is put on to estimate GOF parameters. To solve the problem of another blur, the paper proposed an approach associating different blur parameters to detect missing estimation blur. Expand the blur filter operator into three orders. The operator is close to the identity when the blur is small. The general filter to remove noise follows the equation:

$$v = u * k + n. \quad (2)$$

Where: v is the captured image; u is the underlying sharp image; k is the unknown blur kernel; n is additive noise; $*$ is convolution operation.

The equation (2) blind deconvolution is solved by minimizing a function with constraints relative to the blur kernel. The proposed approach with a functional maximum gradient is to minimize the direction of the blur. The order model adds and subtracts the value of the estimated image blur. Multi-order equation combines estimate GOF parameters to improve estimation bluer. Multi-order model modified General filter to remove noise follows the equation

$$h(k)v = k(k)u + h(k)n, \quad (3)$$

where $h(k)$ function equal to equation

$$h(k) = ak^2 + dk + c, \quad (4)$$

where $h(k)$ is the equation of the three-order deblur model; a , d , c the coefficients of the deblur model.

The equation order degree is three, and the coefficients (a , d , c) are set independently of the blur and image. The coefficients are chosen related to size, type and blur effect. Coefficient c is controlling the assumed linear relation between the gradient feature and the level of blur while d leads to sharper but slightly noisier results. Joint equations (3) and (4) characterize proposed deblur modeling based on estimation blur parameters. The model will force the reconstruction images to be divergent, forming high-quality images. The multi-order coefficients will be fixed and set

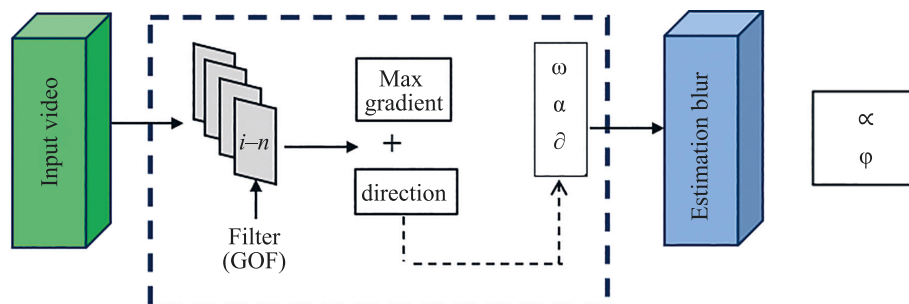


Fig. 2. Blur Estimation

independently of the blur in the image to generate appealing results and avoid amplified noise.

Stage 3: deblur image (artifacts detected and removed).

Parameters extracted from the distribution of light gradient are appropriate for high-frequency information such as image sharpness. Using the distribution makes this feature invariant to small shifts in noise and other small changes presented in images. Artifacts are generated due to mis-estimation or due to operator model mismatch. The blur estimation is rough, and the model might introduce artifacts that can be characterized as gradient reversal pixels. Equation below displays the treatment of the artifacts problem:

$$M(x) = -\nabla v(x) * \nabla u(x). \quad (5)$$

Equation (5) is the final image of the reconstruction $M(x)$ which has opposite gradients, blurry image v and restored image u . Generate a merger filter that balances the de-blurred and input images, minimizing the gradient reversal. This allows for the removal of the most of the sharpening artifacts. The model is accepted for low and high-quality images. The parameters model satisfies the minimized loss function. The loss function shows the mismatch between the prediction and the high-quality reference target. The square pixel reconstruction error is computed directly to measure the variance in image pixels. Images de-blurring does not have a unique solution. An infinite number of high-quality images leads to the same low-quality target.

The predicted average of all possible solutions was justified to optimize and minimize the loss function. Through the best circumstances, it can minimize error perfectly. The predicted image does not wholly de-blurry due to being the average of many possible candidates. Apply blur filter through the sharpen feature and the integration to images.

Experiment results

Experiment results present the analysis evaluation and cost of the processing. Motion deblur and noise removal are implemented based on the estimation of blur parameters. The model is implemented to eliminate slight image blurring in a smartphone video. Smartphone platforms capture dataset videos with specifications shown in Table 1.

Dataset designation recovers diverse motion blur situations where results obtained from examining different environment videos are as follows:

Scenario 1. Indoor in the daytime. One object includes one moving object parallel with the smartphone camera movement direction and both of them move slowly with global motion central.

Scenario 2. Indoor in the daytime. Includes two moving objects and the smartphone camera itself. Objects move faster than the camera but both move in the same direction. Another shot is taken of the same object but the object walks in front of a static smartphone camera. Local motion dominates in the video.

Scenario 3. Outdoors in the daytime. It includes one moving object parallel with the smartphone camera movement direction. The smartphone camera moves quickly when facing an object so any change that occurs in image intensity results from the camera movement.

Scenario 4. Outdoors at nighttime. The video includes one moving object and a smartphone camera moving in the same direction but slower than the object moves.

Scenario 5. Outdoors at nighttime. Include two objects moving against the smartphone camera direction and both objects have a slow move global motion dominates. Another sense comes from the interference of two objects.

The video splits into 30 frames per second (fps). The performance measured in each phase individually compares the blur frame with the target. Experimental results are examined in a variety of circumstances, as shown in Fig. 3.

In general, quality image measurement compares the content loss by estimations of blur in frames. Estimation was adjusted to maximize parameters precisely, controlling blur detection from the low-quality input. Time-consuming computing for the deblur model phases individually. Proposed de-blur model exams on various moving objects; each video reported the average of the results computed 10 times.

Deblur model average computing time in an 8 MP frame on a modern mobile platform in 300 ms. Estimation blur phase time expends a bigger processing time than another phase. The estimation needs less time according to different scene complexity. The main factor consuming time is camera movement rate and video acquired in a shining degree environment. Based on the results, an average value of 30 fps for each video was calculated. Frame quality characterizes the sharpness of the restoration frame.

Table 1. Smartphone specifications

Features	Specification	Details
Display	type	super retina xdr oled, 120 Hz, hdr10
	resolution	1170 × 2532 pixels, 19.5:9 ratio
	cpu	hexa-core (2 × 3.23 GHz, 4 × 1.82 GHz)
	gpu	apple gpu (5-core graphics)
Main camera	triple	12 MP, f/1.5, 26 mm, 1.9 μm, dual pixel pdaf, 12 MP, f/2.8, 77 mm, 1.0 μm, 3 × optical zoom 12MP, f/1.8, 13 mm, 1.0 μm 3d scanner (depth)
	features	dual-led dual-tone flash, hdr photo
	video	4k@24/30/60fps, 1080p@30/60/120/240fps, up to 60fps

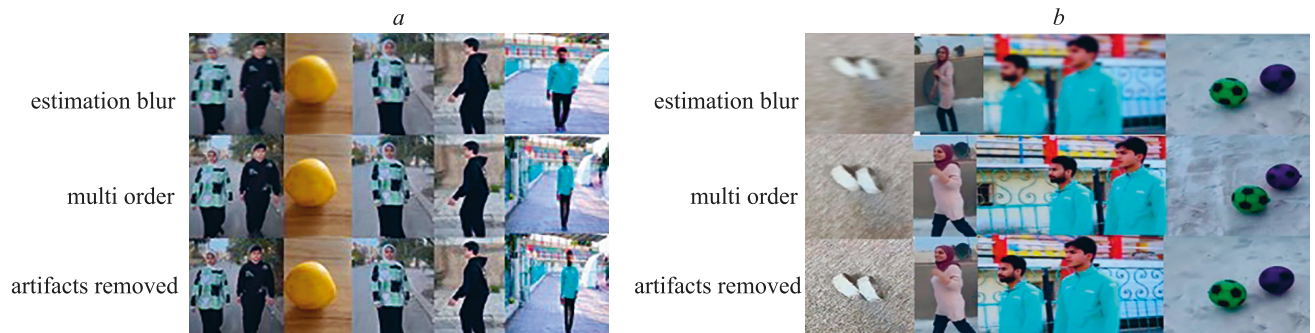


Fig. 3. The phase deblurring model fits different states of the outdoor and indoor dataset at night (a) and daytime (b)

Table 2. Time computing, ms

Dataset	Blur Estimation	Multi Order Parameter Model	Removal Artifacts
Scenrio 1	66	13	9
Scenrio 2	203	94	14
Scenrio 3	235	35	16
Scenrio 4	61	19	3
Scenrio 5	152	75	20

Table 3. PSNR, dB

Dataset	Blur Estimation	Multi Order Parameter Model	Removal Artifacts
Scenrio 1	25.345	27.471	26.457
Scenrio 2	27.681	29.356	25.395
Scenrio 3	29.426	28.910	28.921
Scenrio 4	29.168	30.001	29.041
Scenrio 5	26.534	27.325	27.375

Table 4. SSIM computing, dB

Dataset	Blur Estimation	Multi Order Parameter Model	Removal Artifacts
Scenrio 1	0.958	0.681	0.429
Scenrio 2	0.953	0.654	0.579
Scenrio 3	0.947	0.708	0.558
Scenrio 4	0.950	0.595	0.403
Scenrio 5	0.955	0.789	0.432

SSIM is the similarity measurement, the resultant SSIM index is a decimal value between -1 and 1 .

A distributed blur distance exists between the model phase and the target image. Measurement of PSNR and SSIM assessment frame data, which depends on the previous stage, was done as illustrated in Table 3 and Table 4.

According to the dominant type of motion, whether global or local, the obtained deblur frame is generated from a phase model. SSIM and PSNR indicate sharp grades after the removal of artifacts. Estimate the Gaussian parameters of the blur using an empirical observation that sharp images have more or less the same maximum gradient intensity in every direction. The image gradient is related to the Gaussian blur standard deviation. Fig. 4 displays the maximum gradient values in that direction,

and orthogonal ones estimate the Gaussian parameters. Fig. 4 shows different multi-orders and shapes are affected by the parameters α , ∂ , ω for 100 iterations. An infinite number of high-quality images leads to the same low-quality observation. This implies variables to minimize the loss function to predict the average of all possible solutions.

Minimize error predicted image being the average of many possible candidates the regression to the mean issue as shown in Fig. 5.

The loss function measures the mismatch in image pixels by computing the Mean Square Error between the prediction and the reference target. Blur estimated parameters error in Fig. 5 shows the relation between the

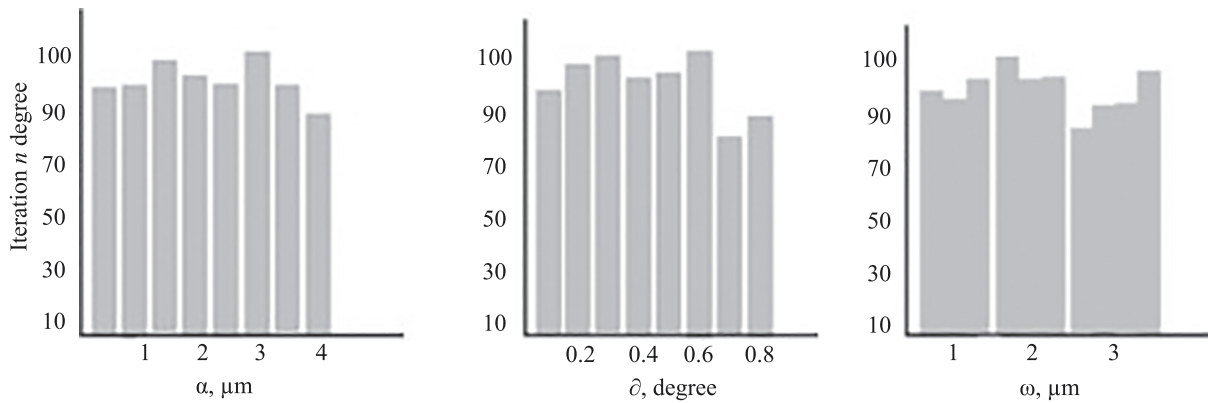
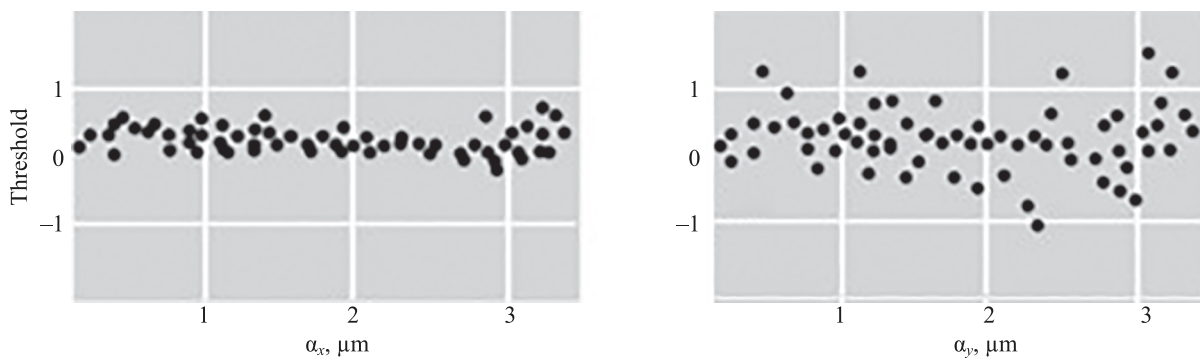
Fig. 4. Distribution parameters for blur estimation (α , δ , ω)

Fig. 5. Blur model estimated error parameters (MSE)

estimated gradient (α_x , α_y) blur value. A threshold value between $(-1, 1)$ applies to detect the accepted noise result and the rejected noise value. The estimation is close to the real value. Multi-order can enhance bluer estimation results as in previous stage to eliminate artifacts. Comparing the results of Table 2 and Table 3, find that the removal of the artifacts phase does not affect the process blur estimation accurately. Scenarios have a high value of PSNR, and SSIM reduces process time by about 50 %. The complexity quantity of the estimation procedure is an important factor that affects on performance and motion of the video.

Conclusion

Image deblurring is an improved blur estimation parameters problem which is the goal to recover the hidden clean signal. Modeling the variation of the gradient degree and direction in the image was done. Models in three orders

to restore images that minimize some loss function of the blur were used. Blur estimation parameters coefficient improved deblur image that close to the identity blur. The result moves toward the average of a low degree. The approximated model then processes the image noise remaining from the filter. Multiple high-quality signals can lead to the same target image. This paper proposed solving an improved blur estimation parameters problem by variational formulation. Variational formulation progresses an energy function that has multiple terms. The optimization problem is solved by the data fitting observable image and found compatible with the regression model. The accuracy of the deblur motion was affected by the blur estimation, improved model, and elimination of artifacts detection and removal. PSNR and SSIM are set to evaluate the performance of the proposed model for each phase.

References

1. Baptiste M., Behrang M., Cédric M. A shock filter for image deblurring and enhancement with oriented hourglass tensor. *Proc. of the 11th International Symposium on Image and Signal Processing and Analysis (ISPA)*, 2019, pp. 111–116. <https://doi.org/10.1109/ispa.2019.8868552>
2. Lai W.-S., Huang J.-B., Hu Z., Ahuja N., Yang M.-H. A comparative study for single image blind deblurring. *Proc. of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR)*, 2016, pp. 1701–1709. <https://doi.org/10.1109/cvpr.2016.188>
3. Zhang K., Luo W., Zhong Y., Ma L., Stenger B., Liu W., Li H. Deblurring by realistic blurring. *Proc. of the IEEE/CVF Conference*

Литература

1. Baptiste M., Behrang M., Cédric M. A shock filter for image deblurring and enhancement with oriented hourglass tensor // *Proc. of the 11th International Symposium on Image and Signal Processing and Analysis (ISPA)*. 2019. P. 111–116. <https://doi.org/10.1109/ispa.2019.8868552>
2. Lai W.-S., Huang J.-B., Hu Z., Ahuja N., Yang M.-H. A comparative study for single image blind deblurring // *Proc. of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR)*. 2016. P. 1701–1709. <https://doi.org/10.1109/cvpr.2016.188>
3. Zhang K., Luo W., Zhong Y., Ma L., Stenger B., Liu W., Li H. Deblurring by realistic blurring // *Proc. of the IEEE/CVF Conference*

- on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR), 2020, pp. 2734–2743. <https://doi.org/10.1109/cvpr42600.2020.00281>
4. Wieschollek P., Hirsch M., Scholkopf B., Lensch H. Learning blind motion deblurring. *Proc. of the IEEE International Conference on Computer Vision (ICCV)*, 2017, pp. 231–240. <https://doi.org/10.1109/iccv.2017.34>
 5. Pan J., Sun D., Pfister H., Yang M.-H. Deblurring images via dark channel prior. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 2018, vol. 40, no. 10, pp. 2315–2328. <https://doi.org/10.1109/tpami.2017.2753804>
 6. Chen L., Fang F., Wang T., Zhang G. Blind image deblurring with local maximum gradient prior. *Proc. of the IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR)*, 2019, pp. 1742–1750. <https://doi.org/10.1109/cvpr.2019.00184>
 7. Guo Q., Feng W., Gao R., Liu Y., Wang S. Exploring the effects of blur and deblurring to visual object tracking. *IEEE Transactions on Image Processing*, 2021, vol. 30, pp. 1812–1824. <https://doi.org/10.1109/tip.2020.3045630>
 8. Whang J., Delbracio M., Talebi H., Saharia C., Dimakis A.G., Milanfar P. Deblurring via stochastic refinement. *Proc. of the IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR)*, 2022, pp. 16272–16282. <https://doi.org/10.1109/cvpr52688.2022.01581>
 9. Carbajal G., Vitoria P., Lezama J., Musé P. Blind motion deblurring with pixel-wise kernel estimation via kernel prediction networks. *IEEE Transactions on Computational Imaging*, 2023, vol. 9, pp. 928–943. <https://doi.org/10.1109/tci.2023.3322012>
 10. Zhang R., Isola P., Efros A.A., Shechtman E., Wang O. The unreasonable effectiveness of deep features as a perceptual metric. *Proc. of the IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, 2018, pp. 586–595. <https://doi.org/10.1109/cvpr.2018.00068>
 11. Niklaus S., Mai L., Liu F. Video frame interpolation via adaptive separable convolution. *Proc. of the IEEE International Conference on Computer Vision (ICCV)*, 2017, pp. 261–270. <https://doi.org/10.1109/iccv.2017.37>
 12. Ge X., Liu J., Hu D., Tan J. An extended sparse model for blind image deblurring. *Signal, Image and Video Processing*, 2024, vol. 18, no. 2, pp. 1863–1877. <https://doi.org/10.1007/s11760-023-02888-2>
 13. Fergus R., Singh B., Hertzmann A., Roweis S.T., Freeman W.T. Removing camera shake from a single photograph. *ACM Transactions on Graphics*, 2006, vol. 25, no. 3, pp. 787–794. <https://doi.org/10.1145/1141911.1141956>
 14. Delbraico M., Garcia-Dorado I., Choi S., Kelly D., Milanfar P. Polyblur: Removing mild blur by polynomial reblurring. *IEEE Transactions on Computational Imaging*, 2021, vol. 7, pp. 837–848. <https://doi.org/10.1109/tci.2021.3100998>

Author

Resen Adhab Sallama — PhD, Lecturer, Directorate General of Vocational Education — Vocational Edu Iraq, Bagdad, 10001, Iraq salamaresen@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0007-5044-8857>

Автор

Саллама Ресен Адхаб — PhD, преподаватель, Главное управление профессионального образования — профессиональное образование Ирака, Багдад, 10001, Ирак, [https://orcid.org/0009-0007-5044-8857](mailto:salamaresen@gmail.com), salamaresen@gmail.com

Received 19.03.2024

Approved after reviewing 23.04.2024

Accepted 16.05.2024

Статья поступила в редакцию 19.03.2024

Одобрена после рецензирования 23.04.2024

Принята к печати 16.05.2024



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-490-499

An approach to detecting L_0 -optimized attacks on image processing neural networks via means of mathematical statistics

Dmitry A. Esipov✉

ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation
 some1else.d.ma@gmail.com✉, <https://orcid.org/0000-0003-4467-5117>

Abstract

Artificial intelligence has become widespread in image processing tasks. At the same time, the number of vulnerabilities is increasing in systems implementing these artificial intelligence technologies (the attack surface is increasing). The main threats to information security can be implemented by introducing malicious perturbations into the input data, regardless of their type. To detect such attacks, approaches and methods have been developed based, in particular, on the use of an auto-encoder or the analysis of layers of the target neural network. The disadvantage of existing methods, which significantly reduce the scope of their application, is binding to the dataset or model architecture. This paper discusses the issues of expanding the scope (increasing scalability) of methods for detecting L_0 -optimized perturbations introduced by unconventional pixel attacks. An approach to detecting these attacks using statistical analysis of input data, regardless of the model and dataset, is proposed. It is assumed that the pixels of the perturbation embedded in the image, as a result of the L_0 -optimized attack, will be considered both local and global outliers. Outlier detection is performed using statistical metrics such as deviation from nearest neighbors and Mahalanobis distance. The evaluation of each pixel (anomaly score) is performed as a product of the specified metrics. A threshold clipping algorithm is used to detect an attack. When a pixel is detected for which the received score exceeds a certain threshold, the image is recognized as distorted. The approach was tested on the CIFAR-10 and MNIST datasets. The developed method has demonstrated high accuracy in detecting attacks. On the CIFAR-10 dataset, the accuracy of detecting onepixel attack (accuracy) was 94.3 %, and when detecting a Jacobian based Saliency Map Attack (JSMA) — 98.3 %. The proposed approach is also applicable in the detection of modified pixels. The proposed approach is applicable for detecting one-pixel attacks and JSMA, but can potentially be used for any L_0 -optimized distortions. The approach is applicable for color and grayscale images regardless of the dataset. The proposed approach is potentially universal for the architecture of a neural network, since it uses only input data to detect attacks. The approach can be used to detect images modified by unconventional adversarial attacks in the training sample before the model is formed.

Keywords

artificial neural network, image processing, adversarial attack, pseudonorm L_0 , malicious perturbation, one-pixel attack, Jacobian Saliency Map Attack

For citation: Esipov D.A. An approach to detecting L_0 -optimized attacks on image processing neural networks via means of mathematical statistics. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 490–499. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-490-499

УДК 004.056

Подход к обнаружению неконвенциональной пиксельной атаки на нейронные сети обработки изображений методами статистического анализа

Дмитрий Андреевич Есипов✉

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация
 some1else.d.ma@gmail.com✉, <https://orcid.org/0000-0003-4467-5117>

Аннотация

Введение. Искусственный интеллект получил широкое распространение в задачах обработки изображений. Вместе с тем в системах, реализующих технологии искусственного интеллекта, растет количество уязвимостей

© Esipov D.A., 2024

(увеличивается поверхность атаки). Основные угрозы информационной безопасности могут быть реализованы посредством внесения вредоносных возмущений во входные данные вне зависимости от их типа. Для обнаружения таких атак были разработаны подходы и методы, основанные, в частности, на применении автокодировщика или анализе слоев целевой нейронной сети. Недостатком существующих методов, значительно снижающих области их применения, является привязка к набору данных или архитектуре модели. В данной работе рассматриваются вопросы расширения областей применения (повышения масштабируемости) методов обнаружения, оптимизированных по псевдонорме L_0 искажений, вносимых неконвенциональными пиксельными атаками. Предложен подход к обнаружению пиксельных атак методами статистического анализа входных данных независимо от модели и набора данных. **Метод.** Предполагается, что пиксели возмущения, встроенные в изображение при адресации атаки, оптимизированной по L_0 , будут считаться одновременно и локальными, и глобальными выбросами. Обнаружение выбросов выполняется с использованием таких статистических метрик, как отклонение от ближайших соседей и расстояние Махаланобиса. Оценка каждого пикселя (оценка аномальности) производится как произведение статистических метрик. Для обнаружения атаки применяется алгоритм отсечения по порогу. При обнаружении пикселя, для которого полученная оценка превышает некоторый порог, изображение признается искаженным. **Основные результаты.** Апробация подхода выполнена на наборах данных CIFAR-10 и MNIST. Разработанный метод продемонстрировал высокую точность обнаружения атак. На наборе данных CIFAR-10 точность обнаружения однопиксельной атаки (accuracy) составила 94,3 %, а при обнаружении атаки по карте значимости на основе Якобиана (Jacobian based Saliency Map Attack, JSMA) — 98,3 %. Представленный подход может быть использован в задачах обнаружения искаженных пикселей. **Обсуждение.** Предложенный подход применим для обнаружения однопиксельных атак и JSMA, но потенциально может быть использован для любых искажений, оптимизированных по L_0 . Подход применим к цветным изображениям и изображениям в оттенках серого независимо от набора данных. Рассмотренный подход потенциально универсален к архитектуре нейронной сети, поскольку для обнаружения атак использует исключительно входные данные. Подход может быть использован для обнаружения искаженных неконвенциональными пиксельными атаками изображений в обучающей выборке до формирования модели.

Ключевые слова

искусственная нейронная сеть, обработка изображений, состязательная атака, вредоносное возмущение, псевдонорма возмущения L_0 , однопиксельная атака, атака по карте значимости на основе Якобиана

Ссылка для цитирования: Есипов Д.А. Подход к обнаружению неконвенциональной пиксельной атаки на нейронные сети обработки изображений методами статистического анализа // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 3. С. 490–499 (на англ. яз.). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-490-499

Introduction

Artificial intelligence and machine learning have become widespread due to its significant effectiveness in solving a variety of applied tasks [1]. Neural networks are used for image processing in medical diagnostics [2, 3], biometric authentication [4–6] and in autonomous vehicles [7–9].

At the same time, the use of machine learning and artificial intelligence is associated with characteristic threats. One of these threats is machine learning model evasion¹.

The phenomenon of neural network evasion as a result of an adversarial attack was first demonstrated by Szegedy C. et al. [10] in 2013. Attack methods based on malicious perturbations on neural networks have been continuously improved, methods of disrupting the operation of neural networks in processing various types of data and tasks of the target model have been proposed [1, 11, 12]. Attack algorithms with different characteristics of the introduced perturbation have also been developed.

Attacks based on malicious perturbation. Attacks based on malicious perturbation, including adversarial attacks, involve machine learning model evasion or embedding a backdoor into the specified model by distorting the input data. Evasion involves introducing a

perturbation to the input data when using a trained model, in order to embed a backdoor, perturbation of the training dataset is necessary.

The attacks considered are based on the specifics of image processing. Machine learning models, including artificial neural networks, do not see in the understanding familiar to humans. To process images, it performs certain mathematical transformations based on the pixel values of the image. In the learning process, to solve classification tasks, models identify pixel patterns characteristic of a certain class. Elements that have a greater correlation with the target class have greater importance and greater weight. Due to the described specifics of image processing, the introduction of even small perturbations can lead to an incorrect response of the model.

The perturbation introduced by the attack is characterized by distance metrics or norms [1, 11, 12]. Along with such norms as Manhattan distance L_1 , Euclid distance L_2 and Chebyshev distance L_∞ , the pseudonorm L_0 also used, characterizing the number of elements (pixels) distorted by the attack regardless of the degree of deviation from the original value. It should be noted that the model evasion can be performed by changing only one pixel of the image [13].

The algorithms of generating adversarial examples, characterized by L_0 , include one-pixel attack [13], Jacobian Saliency Map Attack (JSMA) [14], Localized and Visible Adversarial Noise (LaVAN) [15], etc.

A one-pixel attack [13] is a neural network evasion attack by perturbing single pixel of the input image. The

¹ MITRE. Adversarial Threat Landscape for Artificial-Intelligence Systems (ATLAS). Available at: <https://atlas.mitre.org/>, free access (accessed: 12.12.2023).

attack involves the use of Differential Evolution Algorithm (DEA) [16] to determine the position and value of the embedded pixel. The perturbation introduced by this attack has the lowest value of L_0 since the value of only one-pixel changes. Modifications of the specified attack allow modification of a larger number of pixels.

JSMA [14] is a neural network evasion by perturbing a certain proportion of pixels of the input image. Pixel positions and values are determined in accordance with saliency map created using the neural network forward derivative. This attack involves the distortion of a larger number of pixels than a one-pixel attack; therefore it has a greater impact on the statistical characteristics of the image.

In the current work, L_0 -optimized attack algorithms will be considered.

Related works. Due to the relevance of the threat of machine learning model evasion, L_0 -optimized attack detection algorithms have been developed [17–21].

OPADA [17] assumes the use of the one-pixel attack itself to protect target model against it. To do this, a set of training data is generated, including both clean images and adversarial examples. The generated set is used to train the classifier based on logistic regression; the responses of the protected neural network are used as predictors. It should be noted that the specified algorithm achieves detection accuracy of 100 % on some neural network architectures, while on others it demonstrates 36.67 %.

Another option to protect against one-pixel attack is to train a variational auto-encoder [18]. The specified defense method involves passing the input data of the target model through a variational auto-encoder trained on the data processed by the model. At the same time, the malicious perturbation introduced by the attack can be eliminated. The considered method achieves 99 % detection and elimination accuracy. However, the auto-encoder allows organizing attack protection only on the dataset on which it was trained.

Wang P. et al. [19] introduced a method for detecting one-pixel attack by analyzing the layers of a neural network and determining the most significant elements of the input data (pixel positions) for each class. The definition of such elements for each class forms a set of coordinates of pixels potentially modified by the attack. Then detection involves checking certain elements in each input image and searching for outliers among the values of these pixels. The presence of an outlier may indicate the fact of an image attack. The accuracy of this method on real data reaches 9.1 %. Since one-pixel attack is addressed in black-box mode, the attacker does not have access to such an investigation of the target of the attack. The position and value of the distorted pixel is determined by the DEA [16]. Then the final coordinates may allow model evasion, but they do not match with those defined when organizing protection. In addition, there may be more than one element for each class that has a significant effect on the model response. Then the attack can be successful if not the most significant element is modified.

Grosse K. et al. [20] introduced an approach to detect attacks by testing statistical hypotheses. Detection is performed by extracting the characteristics of the statistical distribution of image pixels and evaluating these parameters

by a trained classifier. This approach makes it possible to detect various types of attacks, including those optimized according to different norms (Fast Gradient Sign Method [22], JSMA [14]). The classifier achieved a JSMA detection accuracy of 83.76 %. One of the limitations of the proposed approach is the strict dependence of the detection quality on the training sample. Therefore, the proposed approach does not allow detecting attacks that are not represented in the mentioned dataset.

Guo et al. [21] used the difference in the response of different models to detect the attack. The proposed approach is based on the possibility of transferring attacks among models due to the similarity of their decision-making boundaries. At the same time, the responses of models trained on the same data may differ in adversarial examples due to differences in the boundaries of decision-making. This phenomenon is called Transferability Prediction Difference. Then the attack marker may be a difference in the response of several models. This detection method allows detecting various attacks. The JSMA detection accuracy of the developed method reaches 97 % on the MNIST¹ dataset and 94 % on CIFAR-10². It should be mentioned that this approach to detection involves significant redundancy, namely the use of several models. Also, when using this method, there is a slight decrease in the quality of the model on undistorted data.

Important disadvantages of existing defense methods are its binding to the architecture of a neural network [16], a dataset [17] or a particular model [18] due to the specifics of the approaches used, which limits their scope of application. Detection by means of mathematical statistics [19] is more universal; however, the proposed approach does not allow detecting various types of L_0 -optimized attacks. Then there is a need to develop a more comprehensive approach to detecting the attacks considered, which is the purpose of the current work. The objectives to achieve this purpose are to determine the essence of the proposed approach, develop the algorithms used, design the experiment and evaluate the proposed solution.

Proposed method

The proposed approach involves detection in two stages: image preprocessing and attack detection. Image preprocessing is aimed at calculating the pixel anomaly score. The detection of an attack is assumed by analyzing the data obtained at the previous stage.

The approach is based on the assumption that the pixels of the perturbation will be both local and global outliers. Then their detection consists in the intersection of the sets of specified outliers.

Image preprocessing algorithm. To detect local outliers, the use of deviation from the average of the nearest

¹ Kaggle. MNIST Dataset. Available at: <https://www.kaggle.com/datasets/hojjatk/mnist-dataset>, free access (accessed: 02.02.2024).

² Kaggle. CIFAR-10 — Object Recognition in Images. Available at: <https://www.kaggle.com/c/cifar-10/>, free access (accessed: 02.02.2024).

neighbors was chosen. It is important to highlight that a distorted pixel can differ significantly in only one of the color components. Then the sum of deviations by color components was chosen as the final deviation estimate:

$$n = \sum_{i=1}^c \frac{x_i - \sum_{j=1}^k \frac{y_{i,j}}{k}}{255},$$

where n — estimation of deviation from nearest neighbors; i — color channel; c — number of color channels; x_i — value of i -th channel of the pixel being tested; k — number of neighbor pixels; $y_{i,j}$ — value of i -th channel of j -th neighbor pixel.

To determine global outliers, the Mahalanobis distance m [23] from the pixel being tested to the image as a class of pixels was chosen:

$$m = \sqrt{(\mathbf{x} - \boldsymbol{\mu})^T \mathbf{S}^{-1} (\mathbf{x} - \boldsymbol{\mu})},$$

where \mathbf{x} — the pixel being tested; $\boldsymbol{\mu}$ — mean pixel value; \mathbf{S} — image pixel covariance matrix.

Z-score (standard score) can also be used to detect global outliers [24]. Since a pixel in a color image is a vector of three elements (RGB component), Z-score is not suitable for it. At the same time, the pixel of a grayscale image has only one value x' , so for such images, along with the Mahalanobis distance, a Z-score z can be used:

$$z = \frac{x' - \mu'}{\sigma},$$

where z — Z-score; x' — the pixel being tested in grayscale; μ' — mean pixel value in grayscale; σ — standard pixel deviation.

As an analogy for the intersection of sets of local and global outliers, the product of the estimates obtained can be used. Thus, the final evaluation of a pixel as modified by an attack (anomaly score) is calculated as the product of previously calculated values. Pixel anomaly scores are recorded in a matrix according to their positions in the image. An example of image processing is shown in Fig. 1.

Attack detection algorithm. A cut-off algorithm based on a certain threshold can be used for detection. Then, when a pixel whose anomaly score exceeds the specified value is detected, the algorithm determines the image as attacked. The value of the cut-off threshold is the only parameter of the algorithm. It should be noted that for this

algorithm it is not necessary to have a complete matrix of pixel anomaly scores. A comparison with the threshold for each pixel can be performed immediately after calculating its anomaly score. In the case of forming a complete matrix, cutting off the threshold will show the positions of the pixels distorted by the attack.

Further in the text, a combination of the above algorithms will be used as the L_0 -optimized attack detection method. It should be noted that other attack detection algorithm options can be used.

Design of the experiment

Attack algorithms. Two attack algorithms were chosen as L_0 -optimized attacks: one-pixel attack and JSMA. It should be emphasized that the proposed approach is potentially applicable to other L_0 -optimized attacks.

An open access program code was used to address the one-pixel attack¹. JSMA was performed using the advtorch² library of the Python programming language.

Datasets used. According to [13], one-pixel attack is effective for low-resolution images (up to 65×65 pixels). Therefore, three sets of images satisfying the specified limitation were used to conduct the experiment.

CIFAR-10³ contains 60,000 color images with a resolution of 32×32 pixels, pertaining to 10 classes. The specified dataset was used to evaluate the performance of the proposed approach on color images.

MNIST⁴ contains 60,000 grayscale images with a resolution of 28×28 pixels, corresponding to numbers from 0 to 9, that is, 10 classes. The specified dataset was used to evaluate the approach performance on grayscale images. It is important to note that the images in MNIST have significant contrast, which is why they are close to black and white images. At that time, the discolored

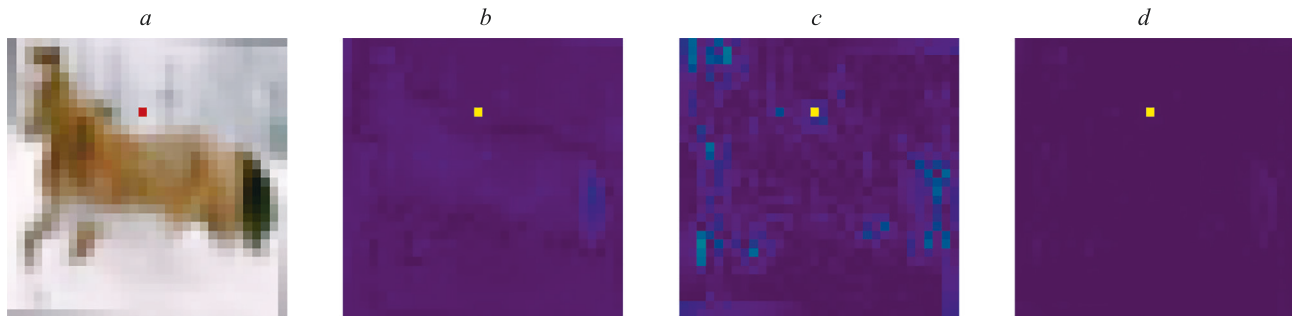


Fig. 1. An example of image processing: initial image (a); matrix of Mahalanobis distances (b); matrix of deviations from nearest neighbors (c); matrix of pixel final evaluation (d)

Table 1. Characteristics of the datasets used

Dataset	Attack algorithm		Number of elements	
	name	gamma, %	total	used for evaluation
CIFAR-10	One-pixel attack	—	10,945	10,000
	JSMA	1	17,098	10,000
		3	38,991	10,000
		5	48,709	10,000
CIFAR-10-G	One-pixel attack	—	17,353	10,000
	JSMA	1	35,126	10,000
		3	39,778	10,000
		5	44,106	10,000
MNIST	One-pixel attack	—	7472	2000
	JSMA	1	2081	2000
		3	13,390	2000
		5	24,404	2000

CIFAR-10 (CIFAR-10-G) was also used to evaluate the approach on grayscale images.

The characteristics of the obtained sets of adversarial examples are shown in Table 1.

The sets of perturbed images used in further experiments, as well as the attacked neural networks, are available on GitHub¹.

Evaluation metrics. Accuracy shows the proportion of correct responses of the algorithm, regardless of the type of error. Precision shows the ability of the algorithm to distinguish objects of a certain class from objects of other classes, thereby taking into account only type-I errors. Recall determines the possibility of identifying objects of a certain class by an algorithm and takes into account type-II errors. When detecting the fact of an attack, it is necessary to consider both types of errors separately; therefore, the F1-score was chosen to evaluate the algorithm. Accuracy was also calculated for comparison with analogues.

Since the perturbation introduced by the attacks takes up a small fraction of the pixels of the image, there will be significant disparity of classes, which does not allow the use of the accuracy metric. Then the metrics precision, recall and F1-score can be calculated. The F1-score was chosen for the final evaluation of the perturbation detection.

Then F1-score and accuracy will be used as quality indicators to detect an attack and F1-score to detect a perturbation.

Results and analysis

Determining the cut-off threshold for detecting an attack on color images. To determine the value of the cut-off threshold corresponding to the highest indicator of the F1-score of attack detection, the proposed method with different values of the cut-off threshold was applied

to the formed dataset. Since the values of the Mahalanobis distance and the deviation from the nearest neighbors are non-negative, their product is also non-negative. Then the values of the cut-off threshold were selected from the range from 0 to 10 in increments of 0.01 (Fig. 2). The value of the cut-off threshold at which the highest values of the evaluation metrics are achieved is shown in Table 2.

According to Table 2, the L_0 -optimized attack detection method based on the proposed approach demonstrates high quality indicators of one-pixel attack detection and JSMA. The approach can also be used to detect other similar attacks. It should be noted that for various attacks, the maximum value of the evaluation metrics is observed at different values of the cut-off threshold, which does not allow detecting various attacks simultaneously. An option to eliminate this shortcoming is to use a different approach to detection. Then the statistical distribution of the obtained pixel anomaly scores and the characteristics of this distribution can be used.

Determining the algorithms used and the cut-off threshold for detecting an attack on grayscale images.

Determining the threshold for detecting an L_0 -optimized attack on grayscale images was performed similarly to the previous step. In addition to the values of the cut-off thresholds, the application of various algorithms for detecting global outliers, namely calculating the Mahalanobis distance and Z-score, was also considered. The obtained results of detecting attacks on the CIFAR-10-G dataset are shown in Table 3, on MNIST — in Table 4.

According to Table 3, the choice of an algorithm for detecting global outliers does not significantly affect the quality of attack detection. The method also demonstrates high detection quality indicators on the CIFAR-10-G dataset.

According to Table 4, there is a significant decline in quality indicators in high-contrast images, due to limitations of global outlier detection algorithms. Then the developed method and the proposed approach have a limited scope of application in images with high contrast.

¹ GitHub. iNDm3802 / L_0 -optimized_attack_detection. Available at: https://github.com/iNDm3802/L0-optimized_attack_detection, free access (accessed: 01.03.2023).

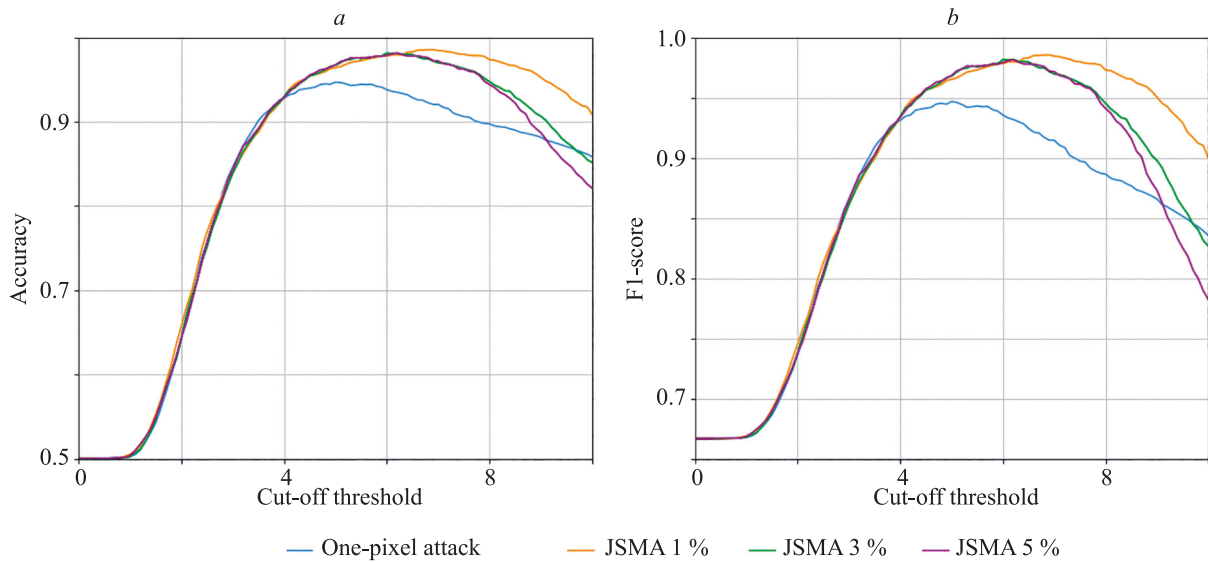


Fig. 2. Dependence of quality indicators on the cut-off threshold: accuracy (a); F1-score (b)

Table 2. The highest quality indicators for detecting attacks on color images (CIFAR-10)

Attack		Cut-off threshold	Accuracy, %	F1-score, %
One-pixel attack		5.05	94.27	94.27
JSMA	gamma = 1 %	6.55	98.32	98.32
	gamma = 3 %	6.27	98.06	98.07
	gamma = 5 %	6.08	98.11	98.12

Table 3. The highest quality indicators for detecting attacks on grayscale images (CIFAR-10-G)

Attack		Algorithm	Cut-off threshold	Accuracy, %	F1-score, %
One-pixel attack		Mahalanobis distance	1.07	88.67	88.76
		Z-score	1.07	88.68	88.77
JSMA	gamma = 1 %	Mahalanobis distance	1.44	94.10	93.96
		Z-score	1.43	94.09	93.95
	gamma = 3 %	Mahalanobis distance	1.37	94.20	94.12
		Z-score	1.38	94.21	94.12
	gamma = 5 %	Mahalanobis distance	1.35	94.10	94.04
		Z-score	1.35	94.10	94.05

Table 4. The highest quality indicators for detecting attacks on grayscale images (MNIST)

Attack		Algorithm	Cut-off threshold	Accuracy, %	F1-score, %
One-pixel attack		Mahalanobis distance	2.00	80.05	80.53
		Z-score	1.99	79.93	80.50
JSMA	gamma = 1 %	Mahalanobis distance	1.40	62.25	69.81
		Z-score	1.40	62.20	69.78
	gamma = 3 %	Mahalanobis distance	1.51	67.15	72.41
		Z-score	1.51	67.15	72.42
	gamma = 5 %	Mahalanobis distance	1.35	62.95	71.42
		Z-score	1.37	63.25	71.45

Determination of the cut-off threshold for perturbation detection. The determination of the threshold for detecting the perturbation introduced by the considered attacks was performed similarly to the previous sections (Fig. 3, Table 5). It should be noted that the perturbation detection was performed only on the attacked images, which is possible only after determining the fact of the attack. Both the initial value of the pixel anomaly scores and the normalized value were also used. The CIFAR-10 dataset was used to detect the perturbation.

According to Table 5, the method also demonstrates high quality indicators for perturbation detection in color images. It should be noted that in order to detect a perturbation characteristic of a one-pixel attack, a higher value of the F1-score is achieved using normalized values of the anomaly score. At the same time, to detect the perturbation characteristic of JSMA, a greater value of the F1-score is observed when using the initial values. It should be noted that the difference in JSMA perturbation detection quality when using both types of values is limited. Then, in order to detect a perturbation, an attack classification should be performed, which is also possible by analyzing the statistical distribution of the obtained pixel anomaly scores and its characteristics.

Data on the detection of perturbation on other datasets, as well as more complete information about the results of the experiment, are available on GitHub¹.

Performance evaluation. The preprocessing algorithm, like the detection algorithm, has a linear computational complexity of $O(n)$, where n corresponds to the number of pixels of the image taking into account the number of color channels, that is, its shape.

Performance evaluation of the L_0 -optimized attack detection method based on the proposed approach is shown in Table 6. Calculations were performed on the following hardware:

- CPU: Intel(R) Core(TM) i7-10700 CPU @ 2.90GHz, 2904 MHz, cores: 8, logical processors: 16;
- RAM: 32.0 GB.

According to Table 6, the method demonstrated processing speeds from 17.7 to 46.7 images per second for CIFAR-10 and MNIST, respectively, depending on their characteristics.

¹ GitHub. iNDm3802 / L0-optimized_attack_detection. Available at: https://github.com/iNDm3802/L0-optimized_attack_detection, free access (accessed: 01.03.2023).

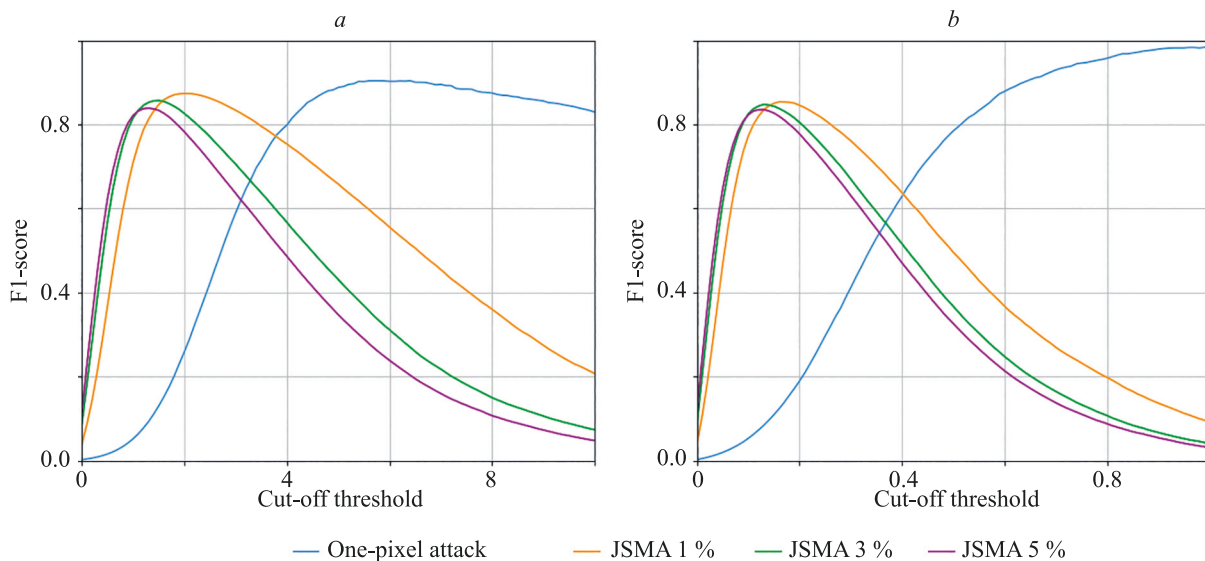


Fig. 3. Dependence of F1-score vs. the cut-off threshold when using: initial values (a); normalized values (b)

Table 5. The highest quality indicators for detecting perturbation on color images (CIFAR-10)

Attack		Anomaly score value	Cut-off threshold	F1-score, %
One-pixel attack		Initial	6.06	91.10
		Normalized	1.00	98.24
JSMA	gamma = 1 %	Initial	2.00	88.23
		Normalized	0.17	85.58
	gamma = 3 %	Initial	1.46	85.43
		Normalized	0.13	84.41
	gamma = 5 %	Initial	1.30	83.64
		Normalized	0.13	83.20

Table 6. Performance evaluation of the method

Dataset	Count of images	Image shape	Time, s	
			Total	Per image
CIFAR-10	10,000	3 color channels, 32×32 pixels	564.966	0.056
CIFAR-10-G		1 color channel, 32×32 pixels	272.771	0.027
MNIST		1 color channel, 28×28 pixels	214.132	0.021

Table 7. Comparative analysis of L_0 -optimized attack detection methods

Method	Dataset	Attack		Accuracy, %
OPADA [17]	CIFAR-10	One-pixel attack		36.67–100
Alatalo J. et al. [18]	TUPAC16	One-pixel attack		99
Wang P. et al. [19]	CIFAR-10	One-pixel attack		9.1
Grosse K. et al. [20]	MNIST	JSMA		83.76
Guo F. et al. [21]	CIFAR-10	JSMA		94
	MNIST			97
Developed	CIFAR-10	One-pixel attack		94.27
		JSMA	gamma = 1 %	98.32
			gamma = 3 %	98.06
			gamma = 5 %	98.11
	MNIST	One-pixel attack		80.05
		JSMA	gamma = 1 %	62.25
			gamma = 3 %	67.15
			gamma = 5 %	62.95

Discussion

A comparative analysis of the developed L_0 -optimized attack detection method based on the proposed approach with analogues is shown in Table 7.

According to the comparative analysis, the developed method demonstrates quality indicators comparable to analogues. However, unlike analogues, the method and the proposed approach is not bound to either a dataset or the architecture of a neural network, or to the presence of a trained model. Then it can be used to detect perturbed images in the training sample [25]. In addition, it allows detecting both the fact of an attack and the pixels modified by the attack. The method and the approach are also applicable to various L_0 -optimized attacks.

The developed method has the following limitations: different values of the cut-off threshold for different attacks, the need to classify attacks in order to detect perturbation. To eliminate these limitations, it is necessary to develop another attack detection algorithm based on the obtained pixel anomaly scores. Also, due to the use of the Mahalanobis distance, the disadvantage of the developed

method and the proposed approach is a decline in attack detection quality on contrasting images.

Conclusion

The proposed approach allows detecting the fact of an attack based on L_0 -optimized perturbation, as well as the perturbation introduced by the specified attack. The method based on the approach demonstrates high quality indicators when detecting one-pixel attack and JSMA and can be used to detect other similar attacks. The approach is bound neither to a dataset, nor to the architecture of a neural network, nor to the presence of a trained model, which is why it can be used to detect distorted images in a training sample.

The direction of further work is to develop an algorithm for detecting attacks based on the obtained pixel anomaly scores, namely by analyzing the statistical distribution of the obtained values and its characteristics. Another direction is to verify the applicability and possible modification of the developed method for detecting an attack by embedding an adversarial patch.

References

Литература

1. Esipov D.A., Buchaev A.Y., Kerimbay A., Puzikova Y.V., Saidumarov S.K., Sulimenko N.S., Popov I.Yu., Karmanovskiy N.S. Attacks based on malicious perturbations on image processing systems and defense methods against them. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2023, vol. 23, no. 4, pp. 720–733. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2023-4-720-733>
2. Sarvamangala D.R., Kulkarni R.V. Convolutional neural networks in medical image understanding: a survey. *Evolutionary Intelligence*, 2022, vol. 15, no. 1, pp. 1–22. <https://doi.org/10.1007/s12065-020-00540-3>
3. Mahmood M., Al-Khateeb B., Alwash W. A review on neural networks approach on classifying cancers. *IAES International Journal of Artificial Intelligence*, 2020, vol. 9, no. 2, pp. 317–326. <https://doi.org/10.11591/ijai.v9.i2.pp317-326>
4. Almabdy S., Elrefaei L. Deep convolutional neural network-based approaches for face recognition. *Applied Sciences*, 2019, vol. 9, no. 20, pp. 4397. <https://doi.org/10.3390/app9204397>
5. Khan M.Z., Harous S., Hassan S.U., Khan M.U.G., Iqbal R., Mumtaz S. Deep unified model for face recognition based on convolution neural network and edge computing. *IEEE Access*, 2019, vol. 7, pp. 72622–72633. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2918275>
6. Zhang Y., Shi D., Zhan X., Cao D., Zhu K., Li Z. Slim-ResCNN: A deep residual convolutional neural network for fingerprint liveness detection. *IEEE Access*, 2019, vol. 7, pp. 91476–91487. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2927357>
7. Severino A., Curto S., Barberi S., Arena F., Pau G. Autonomous vehicles: an analysis both on their distinctiveness and the potential impact on urban transport systems. *Applied Sciences*, 2021, vol. 11, no. 8, pp. 3604. <https://doi.org/10.3390/app11083604>
8. Wang L., Fan X., Chen J., Cheng J., Tan J., Ma X. 3D object detection based on sparse convolution neural network and feature fusion for autonomous driving in smart cities. *Sustainable Cities and Society*, 2020, vol. 54, pp. 102002. <https://doi.org/10.1016/j.scs.2019.102002>
9. Chen L., Lin S., Lu X., Cao D., Wu H., Guo C., Liu C., Wang F.Y. Deep neural network based vehicle and pedestrian detection for autonomous driving: A survey. *IEEE Transactions on Intelligent Transportation Systems*, 2021, vol. 22, no. 6, pp. 3234–3246. <https://doi.org/10.1109/TITS.2020.2993926>
10. Szegedy C., Zaremba W., Sutskever I., Bruna J., Erhan D., Goodfellow I., Fergus R. Intriguing properties of neural networks. *arXiv*, 2013, arXiv:1312.6199, <https://doi.org/10.48550/arXiv.1312.6199>
11. Akhtar N., Mian A., Kardan N., Shah M. Advances in adversarial attacks and defenses in computer vision: A survey. *IEEE Access*, 2021, vol. 9, pp. 155161–155196. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2021.3127960>
12. Huang X., Kroening D., Ruan W., Sharp J., Sun Y., Thamo E., Wu M., Yi X. A survey of safety and trustworthiness of deep neural networks: Verification, testing, adversarial attack and defence, and interpretability. *Computer Science Review*, 2020, vol. 37, pp. 100270. <https://doi.org/10.1016/j.cosrev.2020.100270>
13. Su J., Vargas D.V., Sakurai K. One pixel attack for fooling deep neural networks. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, 2019, vol. 23, no. 5, pp. 828–841. <https://doi.org/10.1109/TEVC.2019.2890858>
14. Papernot N., McDaniel P., Jha S., Fredrikson M., Celik Z.B., Swami A. The limitations of deep learning in adversarial settings. *Proc. of the 2016 IEEE European Symposium on Security and Privacy (EuroS&P)*, 2016, pp. 372–387. <https://doi.org/10.1109/EuroSP.2016.36>
15. Karmon D., Zoran D., Goldberg Y. Lavan: Localized and visible adversarial noise. *Proceedings of Machine Learning Research*, 2018, vol. 80, pp. 2507–2515.
16. Das S., Suganthan P.N. Differential evolution: A survey of the state-of-the-art. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, 2011, vol. 15, no. 1, pp. 4–31. <https://doi.org/10.1109/TEVC.2010.2059031>
17. Nguyen-Son H.Q., Thao T.P., Hidano S., Bracamonte V., Kiyomoto S., Yamaguchi R.S. OPA2D: One-pixel attack, detection, and defense in deep neural networks. *Proc. of the 2021 International Joint Conference on Neural Networks (IJCNN)*, 2021, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1109/IJCNN52387.2021.9534332>
18. Esipov D.A., Buchaev A.Y., Kerimbay A., Пузикова Я.В., Сайдумаров С.К., Сулименко Н.С., Попов И.Ю., Кармановский Н.С. Атаки на основе вредоносных возмущений на системы обработки изображений и методы защиты от них // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2023. Т. 23. № 4. С. 720–733. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2023-4-720-733>
2. Sarvamangala D.R., Kulkarni R.V. Convolutional neural networks in medical image understanding: a survey // *Evolutionary Intelligence*. 2022. V. 15. N 1. P. 1–22. <https://doi.org/10.1007/s12065-020-00540-3>
3. Mahmood M., Al-Khateeb B., Alwash W. A review on neural networks approach on classifying cancers // *IAES International Journal of Artificial Intelligence*. 2020. V. 9. N 2. P. 317–326. <https://doi.org/10.11591/ijai.v9.i2.pp317-326>
4. Almabdy S., Elrefaei L. Deep convolutional neural network-based approaches for face recognition // *Applied Sciences*. 2019. V. 9. N 20. P. 4397. <https://doi.org/10.3390/app9204397>
5. Khan M.Z., Harous S., Hassan S.U., Khan M.U.G., Iqbal R., Mumtaz S. Deep unified model for face recognition based on convolution neural network and edge computing // *IEEE Access*. 2019. V. 7. P. 72622–72633. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2918275>
6. Zhang Y., Shi D., Zhan X., Cao D., Zhu K., Li Z. Slim-ResCNN: A deep residual convolutional neural network for fingerprint liveness detection // *IEEE Access*. 2019. V. 7. P. 91476–91487. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2927357>
7. Severino A., Curto S., Barberi S., Arena F., Pau G. Autonomous vehicles: an analysis both on their distinctiveness and the potential impact on urban transport systems // *Applied Sciences*. 2021. V. 11. N 8. P. 3604. <https://doi.org/10.3390/app11083604>
8. Wang L., Fan X., Chen J., Cheng J., Tan J., Ma X. 3D object detection based on sparse convolution neural network and feature fusion for autonomous driving in smart cities // *Sustainable Cities and Society*. 2020. V. 54. P. 102002. <https://doi.org/10.1016/j.scs.2019.102002>
9. Chen L., Lin S., Lu X., Cao D., Wu H., Guo C., Liu C., Wang F.Y. Deep neural network based vehicle and pedestrian detection for autonomous driving: A survey // *IEEE Transactions on Intelligent Transportation Systems*. 2021. V. 22. N 6. P. 3234–3246. <https://doi.org/10.1109/TITS.2020.2993926>
10. Szegedy C., Zaremba W., Sutskever I., Bruna J., Erhan D., Goodfellow I., Fergus R. Intriguing properties of neural networks // *arXiv*. 2013. arXiv:1312.6199. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1312.6199>
11. Akhtar N., Mian A., Kardan N., Shah M. Advances in adversarial attacks and defenses in computer vision: A survey // *IEEE Access*. 2021. V. 9. P. 155161–155196. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2021.3127960>
12. Huang X., Kroening D., Ruan W., Sharp J., Sun Y., Thamo E., Wu M., Yi X. A survey of safety and trustworthiness of deep neural networks: Verification, testing, adversarial attack and defence, and interpretability // *Computer Science Review*. 2020. V. 37. P. 100270. <https://doi.org/10.1016/j.cosrev.2020.100270>
13. Su J., Vargas D.V., Sakurai K. One pixel attack for fooling deep neural networks // *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*. 2019. V. 23. N 5. P. 828–841. <https://doi.org/10.1109/TEVC.2019.2890858>
14. Papernot N., McDaniel P., Jha S., Fredrikson M., Celik Z.B., Swami A. The limitations of deep learning in adversarial settings // *Proc. of the 2016 IEEE European Symposium on Security and Privacy (EuroS&P)*. 2016. P. 372–387. <https://doi.org/10.1109/EuroSP.2016.36>
15. Karmon D., Zoran D., Goldberg Y. Lavan: Localized and visible adversarial noise // *Proceedings of Machine Learning Research*. 2018. V. 80. P. 2507–2515.
16. Das S., Suganthan P.N. Differential evolution: A survey of the state-of-the-art // *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*. 2011. V. 15. N 1. P. 4–31. <https://doi.org/10.1109/TEVC.2010.2059031>
17. Nguyen-Son H.Q., Thao T.P., Hidano S., Bracamonte V., Kiyomoto S., Yamaguchi R.S. OPA2D: One-pixel attack, detection, and defense in deep neural networks // *Proc. of the 2021 International Joint Conference on Neural Networks (IJCNN)*. 2021. P. 1–10. <https://doi.org/10.1109/IJCNN52387.2021.9534332>
18. Alatalo J., Sipola T., Kokkonen T. Detecting one-pixel attacks using variational autoencoders // *Lecture Notes in Networks and Systems*.

18. Alatalo J., Sipola T., Kokkonen T. Detecting one-pixel attacks using variational autoencoders. *Lecture Notes in Networks and Systems*, 2022, vol. 468, pp. 611–623. https://doi.org/10.1007/978-3-031-04826-5_60
19. Wang P., Cai Z., Kim D., Li W. Detection mechanisms of one-pixel attack. *Wireless Communications and Mobile Computing*, 2021, vol. 2021, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1155/2021/8891204>
20. Grosse K., Manoharan P., Papernot N., Backes M., McDaniel P. On the (statistical) detection of adversarial examples. *arXiv*, 2017, arXiv:1702.06280, <https://doi.org/10.48550/arXiv.1702.06280>
21. Guo F., Zhao Q., Li X., Kuang X., Zhang J., Han Y., Tan Y.A. Detecting adversarial examples via prediction difference for deep neural networks. *Information Sciences*, 2019, vol. 501, pp. 182–192. <https://doi.org/10.1016/j.ins.2019.05.084>
22. Goodfellow I.J., Shlens J., Szegedy C. Explaining and harnessing adversarial examples. *arXiv*, 2014, arXiv:1412.6572. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1412.6572>
23. McLachlan G.J. Mahalanobis distance. *Resonance*, 1999, vol. 4, no. 6, pp. 20–26. <https://doi.org/10.1007/bf02834632>
24. Curtis A.E., Smith T.A., Ziganshin B.A., Elefteriades J.A. The mystery of the Z-score. *Aorta*, 2016, vol. 4, no. 4, pp. 124–130. <https://doi.org/10.12945/j.aorta.2016.16.014>
25. Zhong H., Liao C., Squicciarini A., Zhu S., Miller D. Backdoor embedding in convolutional neural network models via invisible perturbation. *Proc. of the Tenth ACM Conference on Data and Application Security and Privacy*, 2020, pp. 97–108. <https://doi.org/10.1145/3374664.3375751>
2022. V. 468. P. 611–623. https://doi.org/10.1007/978-3-031-04826-5_60
19. Wang P., Cai Z., Kim D., Li W. Detection mechanisms of one-pixel attack // *Wireless Communications and Mobile Computing*. 2021. V. 2021. P. 1–8. <https://doi.org/10.1155/2021/8891204>
20. Grosse K., Manoharan P., Papernot N., Backes M., McDaniel P. On the (statistical) detection of adversarial examples // *arXiv*. 2017. arXiv:1702.06280. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1702.06280>
21. Guo F., Zhao Q., Li X., Kuang X., Zhang J., Han Y., Tan Y.A. Detecting adversarial examples via prediction difference for deep neural networks // *Information Sciences*. 2019. V. 501. P. 182–192. <https://doi.org/10.1016/j.ins.2019.05.084>
22. Goodfellow I.J., Shlens J., Szegedy C. Explaining and harnessing adversarial examples // *arXiv*. 2014. arXiv:1412.6572. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1412.6572>
23. McLachlan G.J. Mahalanobis distance // *Resonance*. 1999. V. 4. N 6. P. 20–26. <https://doi.org/10.1007/bf02834632>
24. Curtis A.E., Smith T.A., Ziganshin B.A., Elefteriades J.A. The mystery of the Z-score // *Aorta*. 2016. V. 4. N 4. P. 124–130. <https://doi.org/10.12945/j.aorta.2016.16.014>
25. Zhong H., Liao C., Squicciarini A., Zhu S., Miller D. Backdoor embedding in convolutional neural network models via invisible perturbation // *Proc. of the Tenth ACM Conference on Data and Application Security and Privacy*. 2020. P. 97–108. <https://doi.org/10.1145/3374664.3375751>

Author

Dmitry A. Esipov — Assistant, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0003-4467-5117>, someelse.d.ma@gmail.com

Received 11.03.2024

Approved after reviewing 25.04.2024

Accepted 24.05.2024

Автор

Есипов Дмитрий Андреевич — ассистент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, <https://orcid.org/0000-0003-4467-5117>, someelse.d.ma@gmail.com

Статья поступила в редакцию 11.03.2024

Одобрена после рецензирования 25.04.2024

Принята к печати 24.05.2024



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ MODELING AND SIMULATION

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-500-504

УДК 534.01

О влиянии сосредоточенного включения на спектр собственных колебаний струны и балки Бернулли–Эйлера

Дмитрий Сергеевич Вавилов¹, Виктория Владимировна Головина²✉,
Алексей Андреевич Кудрявцев³

^{1,2} Военно-космическая академия имени А.Ф. Можайского, Санкт-Петербург, 197198, Российская Федерация

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 195251, Российская Федерация

¹ londr@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0137-152X>

² victoria_gol@mail.ru✉, <https://orcid.org/0000-0002-2691-7680>

³ alex.18.11@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1228-8377>

Аннотация

Предмет исследования. Представлены результаты исследования малых поперечных колебаний струны и балки Бернулли–Эйлера с сосредоточенным включением. Физические характеристики струны и балки считаются постоянными величинами, а включение моделируется с помощью дельта-функции Дирака и описывается двумя параметрами: местоположением и массой. Рассматривается задача об определении этих параметров по измерению сдвига резонансной частоты. **Метод.** В качестве основного метода исследования предложено разложение функции перемещения по собственным формам. Коэффициенты разложения определяются с помощью метода Гринберга. В случае точечного дефекта их подстановка в исходное разложение позволяет получить характеристическое уравнение, определяющее влияние включения на собственные частоты струны и балки. **Основные результаты.** Представлено аналитическое решение задачи о малых поперечных колебаниях струны и балки Бернулли–Эйлера с точечным включением. Предложен метод нахождения частотных уравнений, полностью определяющих его влияние на спектр колебаний. На основе предложенного метода выведены соотношения, позволяющие идентифицировать параметры включения, получены зависимости этих параметров от сдвига резонансной частоты. Показана возможность независимого определения массы и местоположения дефекта по измерению сдвига двух собственных частот. **Обсуждение.** Работа направлена на развитие аналитических методов моделирования динамики континуальных механических систем с неоднородной структурой. Описание их динамического отклика представляет значительный практический интерес при создании различного типа датчиков, таких как акселерометры, датчики скорости, давления и другие. Полученные результаты могут быть использованы при разработке детекторов массы, работа которых основана на изменении собственной частоты колебаний.

Ключевые слова

балка Бернулли–Эйлера, струна, спектральная задача, собственные частоты, сосредоточенное включение

Ссылка для цитирования: Вавилов Д.С., Головина В.В., Кудрявцев А.А. О влиянии сосредоточенного включения на спектр собственных колебаний струны и балки Бернулли–Эйлера // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 3. С. 500–504. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-500-504

On the influence of a concentrated inclusion on the spectrum of natural vibrations of a string and Bernoulli-Euler beam

Dmitry S. Vavilov¹, Victoria V. Golovina²✉, Aleksey A. Kudryavtsev³

^{1,2} Mozhaisky Military Aerospace Academy, Saint Petersburg, 197198, Russian Federation

³ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, 195251, Russian Federation

¹ londr@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0137-152X>

² victoria_gol@mail.ru✉, <https://orcid.org/0000-0002-2691-7680>

³ alex.18.11@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1228-8377>

Abstract

The results of a study of small transverse vibrations of a string and Bernoulli-Euler beam with a concentrated inclusion are presented. The physical properties of the string and the beam are assumed to be constant, the inclusion is modeled using the Dirac delta function and described by two parameters: location and mass. The problem of determining these parameters by measuring the shift of the resonant frequency is considered. The basic method is the eigenfunction expansion of displacement. Expansion coefficients are determined using the Greenberg method. Their substitution into the original expansion in the case of a point defect allows us to obtain a characteristic equation that determines the effect of inclusion on the string and beam natural frequencies. An analytical solution to the problem of small transverse vibrations of a string and Bernoulli-Euler beam with a point inclusion is presented. A method for possessing frequency equations that completely determine the influence of inclusion on the oscillation spectrum is proposed. Basing on the proposed method, expressions for identifying the inclusion parameters are derived, and the dependences of these parameters on the resonant frequency shift are presented. The possibility of independently determining the mass and location of the defect by measuring the shift of two natural frequencies is shown. The work is aimed at developing analytical methods for modeling the dynamics of continuum mechanical systems with a heterogeneous structure. The description of their dynamic response is of significant practical interest for creating various types of sensors, such as accelerometers, speed sensors, pressure sensors and others. The results obtained in this article can be used in the elaboration of mass detectors, the operation of which is based on changes in the natural frequency of oscillations.

Keywords

Bernoulli-Euler beam, string, spectral problem, natural frequencies, concentrated inclusion

For citation: Vavilov D.S., Golovina V.V., Kudryavtsev A.A. On the influence of a concentrated inclusion on the spectrum of natural vibrations of a string and Bernoulli-Euler beam. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 500–504 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-500-504

Введение

Современные материалы часто обладают сложной многокомпонентной структурой, которая включает в себя разнообразные включения и дефекты, отличающиеся друг от друга по геометрическим и энергетическим характеристикам. Их присутствие в материалах проявляется в особом протекании динамических процессов, т. е. не по классическим моделям сплошной среды [1, 2]. Таким образом, на сегодняшний день важной задачей, имеющей большое практическое значение для разработки методов неразрушающего контроля, является определение параметров включения по динамическому отклику материала [3–5]. Еще одно направление, где данная тематика находит широкое применение, связано с разработкой различного типа датчиков: акселерометры, датчики давления, детекторы масс и т. д. Работа этих электромеханических устройств основана на явлении модальной локализации [6–8] или изменении собственной частоты колебаний [9–12]. Например, в работе [12] рассмотрена задача определения массы точечного включения на струне по сдвигу первых двух резонансных частот. В настоящей работе рассмотрена механическая система, состоящая из балки или струны с сосредоточенным включением, полностью характеризующимся только двумя параметрами — местоположением дефекта и его массой. Данная упрощенная модель дефекта позволяет получить точные аналитические выражения для его характеристик в зависимости от смещения резонансной частоты. В отличие от [12] предложен более общий подход, связанный с получением частотных уравнений, который позволяет использовать для определения параметров включения любую пару собственных частот.

Цель работы — получить на основе частотных уравнений точные аналитические выражения для характеристик включения в зависимости от сдвига резонансной частоты.

Вывод частотных уравнений для струны и балки Бернулли–Эйлера с сосредоточенным включением

Рассмотрим изгибные колебания шарнирно-закрепленной балки Бернулли–Эйлера длиной l с точечной массой m , расположенной в точке с координатой ξ , отсчитываемой от левого конца балки. Уравнение, описывающее динамику данной системы, имеет вид [13]

$$\frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + \frac{1}{\mu^2} \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = -\frac{m\delta(x-\xi)\ddot{w}}{\rho\mu^2}, \quad (1)$$

где $w(x, t)$ — поперечное смещение балки; $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака. Параметр $\mu^2 = \frac{EJ}{\rho}$ равен отношению изгибной жесткости балки к ее линейной плотности ρ , где E — модуль Юнга материала; J — момент инерции поперечного сечения.

Решение, соответствующее свободным колебаниям, может быть представлено в виде:

$$w(x, t) = v(x)e^{i\omega t}, \quad (2)$$

где ω — частота; $v(x)$ — амплитудная функция, определяющая форму колебаний. После подстановки выражения (2) в (1) получим обыкновенное дифференциальное уравнение для функции $v(x)$, удовлетворяющей граничным условиям: $v(0) = v(l) = 0$, $v''(0) = v''(l) = 0$,

$$\frac{\partial^4 v}{\partial x^4} - \frac{\omega^2 v}{\mu^2} = \frac{\omega^2 m \delta(x-\xi)}{\rho\mu^2}. \quad (3)$$

Представим решение уравнения (3) в виде разложения в ряд по собственным формам балки без включения

$$v(x) = \sum_{n=1}^{\infty} v_n \sin \frac{\pi n x}{l}. \quad (4)$$

Тогда, используя фильтрующее свойство дельта-функции, с помощью метода Гринберга [14] найдем выражение для неизвестных коэффициентов

$$v_n = \frac{2m\omega^2}{\rho l} \frac{v(\xi)}{\mu^2 \pi^4 n^4 - \omega^2} \sin \frac{\pi n \xi}{l}. \quad (5)$$

Подставив (5) в (4) и положив $x = \xi$, получим характеристическое уравнение

$$\frac{2m\omega^2 l^3}{\rho \mu^2 \pi^4} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2 \frac{\pi n \xi}{l}}{n^4 - a^4} = 1, \quad (6)$$

где $a^2 = \frac{\omega l^2}{\pi^2 \mu}$ — параметр, определяющий смещение собственной частоты балки. Чтобы привести уравнение (6) к удобному для вычислений виду, запишем выражение, стоящее под знаком суммы, в виде

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2 \frac{\pi n \xi}{l}}{n^4 - a^4} = \frac{1}{2a^2} \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2 - a^2} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2 + a^2} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2 - a^2} \cos \frac{2\pi n \xi}{l} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2 + a^2} \cos \frac{2\pi n \xi}{l} \right). \quad (7)$$

Суммирование рядов в скобках выражения (7) выполним с помощью формул, приведенных в работе [15]. В результате преобразований характеристическое уравнение (6) примет вид

$$\frac{\pi m a}{4 \rho l} F(a, \xi) = 1, \quad (8)$$

где аналитическое представление функции $F(a, \xi)$ определим выражением

$$F(a, \xi) = \frac{\cos(\pi a(1 - 2\beta)) - \cos(\pi a)}{\sin(\pi a)} + \frac{\operatorname{ch}(\pi a(1 - 2\beta)) - \operatorname{ch}(\pi a)}{\operatorname{sh}(\pi a)}, \quad (9)$$

т. е. изменение спектра колебаний зависит от двух параметров: отношения массы включения к массе балки $\alpha = \frac{m}{\rho l}$ и его относительного положения $\beta = \frac{\xi}{l}$.

Пример графического решения уравнения (8) при $\alpha = 0,1$ и $\beta = 0,5$ для первых трех частот приведен на рис. 1.

Искомое значение параметра a найдем в точке пересечения графика $aF(a, \beta)$ с горизонтальной прямой $\frac{4}{\pi \alpha}$.

Вертикальные прямые на графике, при которых a принимает целые значения, соответствуют собственным частотам балки без включения. Отсутствие корня вблизи прямой $a = 2$ объясняется тем, что рассматривается случай, когда дефект расположен в узле второй формы и не может оказать влияние на ее частоту.

Отметим, что описанный подход применим и для уравнения 2-го порядка, моделирующего поперечные колебания струны с инерционным включением

$$\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} - \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = \frac{m \delta(x - \xi) \ddot{w}}{T}, \quad (10)$$

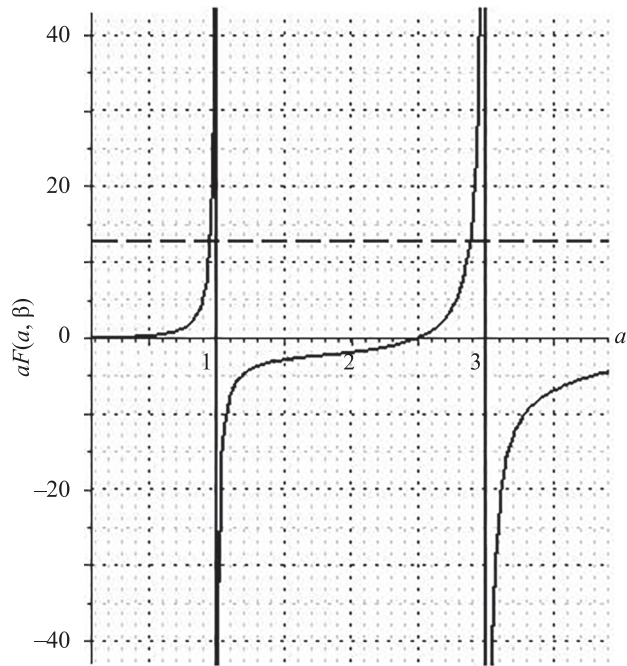


Рис. 1. Спектр колебаний балки, $\alpha = 0,1$, $\beta = 0,5$

Fig. 1. Beam vibration spectrum, $\alpha = 0.1$, $\beta = 0.5$

где T — сила натяжения струны; $c_0 = \sqrt{\frac{T}{\rho}}$ — скорость распространения звука в струне.

Выполним аналогичные преобразования для уравнения (10). В результате характеристическое уравнение (8), определяющее спектр собственных колебаний, имеет вид

$$\frac{\pi m a}{2 \rho l} F(a, \xi) = 1, \quad (11)$$

где $a = \frac{\omega l}{\pi c_0}$ и $F(a, \xi) = \frac{\cos(\pi a(1 - 2\beta)) - \cos(\pi a)}{\sin(\pi a)}$ — первое слагаемое уравнения (9).

Существенно более простой вид этой функции по сравнению с аналогичной для балки Бернулли–Эйлера позволяет не только найти массу включения, но и решить обратную задачу: найти местоположение дефекта с заданной массой. Рассмотрим несколько модельных примеров.

Определение параметров сосредоточенного включения

Если известно расположение точечного включения на балке, то уравнение (8) может быть использовано для определения его массы по измеренному сдвигу первой резонансной частоты, определяющему параметр a . Зависимость $a(a)$ при различных значениях параметра β показана на рис. 2.

Аналогичные кривые получаются при выбранных граничных условиях и при симметричном расположении дефекта относительно центра балки.

С помощью уравнения (11) найдем не только массу, но и относительное расстояние между положением

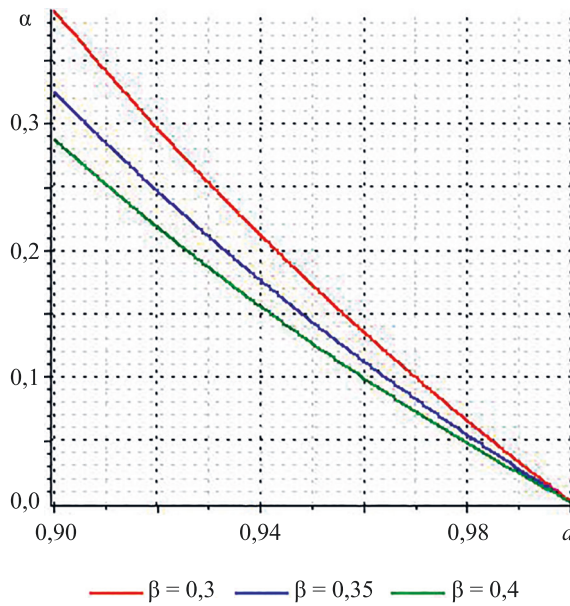


Рис. 2. Зависимость $\alpha(a)$
Fig. 2. Dependence $\alpha(a)$

включения и центром струны, т. е. определим величину $r = \left| \frac{1}{2} - \beta \right|$. В результате решения тригонометрического уравнения запишем:

$$r = \frac{1}{2\pi a} \arccos \left(\cos \pi a + \frac{2 \sin \pi a}{a \pi a} \right). \quad (12)$$

Отметим, что область допустимых значений параметра a регулируется выполнением неравенства:

$$\left| \cos \pi a + \frac{2 \sin \pi a}{a \pi a} \right| \leq 1.$$

Кривые, соответствующие выражению (12), представлены на рис. 3.

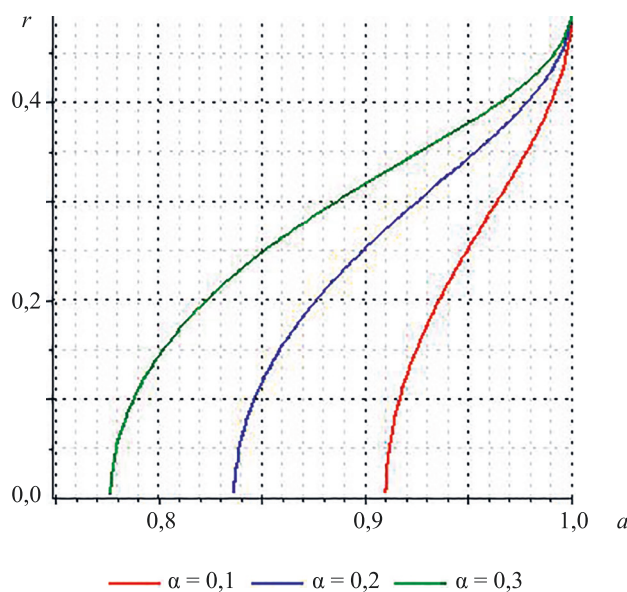


Рис. 3. Зависимость $r(a)$
Fig. 3. Dependence $r(a)$

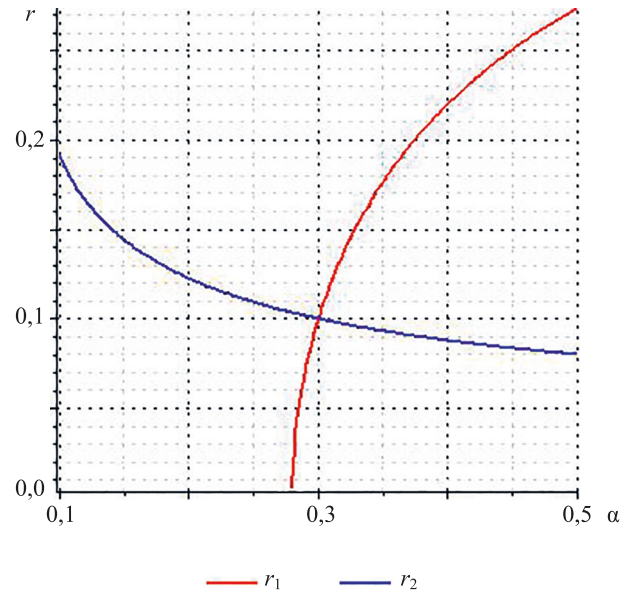


Рис. 4. Зависимости $r_1(\alpha)$ и $r_2(\alpha)$
Fig. 4. Dependence $r_1(\alpha)$ and $r_2(\alpha)$

Однако при проведении исследования чаще складывается ситуация, когда имеется очень мало априорной информации о свойствах дефекта, т. е. неизвестны и масса, и его положение. Покажем, что выражение (12) может быть использовано для определения обоих параметров, если существует возможность провести измерение не одной, а двух собственных частот, в качестве которых примем $\omega_1 = \frac{a_1 \pi c_0}{l}$ и $\omega_2 = \frac{a_2 \pi c_0}{l}$. Для этого заметим, что данное выражение остается справедливым независимо от номера частоты:

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{1}{2\pi a_1} \arccos \left(\cos \pi a_1 + \frac{2 \sin \pi a_1}{a \pi a_1} \right); \\ r_2 &= \frac{1}{2\pi a_2} \arccos \left(\cos \pi a_2 + \frac{2 \sin \pi a_2}{a \pi a_2} \right). \end{aligned} \quad (13)$$

Рассматривая в соотношениях (13) a как независимый параметр, построим на одном графике зависимости $r_1(a)$ и $r_2(a)$. Тогда точка пересечения этих кривых определит относительную массу включения a и его расстояние r относительно центра струны. Пример построения кривых при $a_1 = 0,788$ и $a_2 = 1,856$ приведен на рис. 4.

Заключение

В результате проведенного исследования получены частотные уравнения для струны и балки Бернулли–Эйлера с сосредоточенным включением, характеризующимся его положением и массой. С помощью полученных уравнений можно определить массу дефекта в зависимости от изменения резонансной частоты. Для струны удалось решить обратную задачу определения местоположения дефекта с заданной массой. Предложен метод определения обоих параметров включения по сдвигам двух резонансных частот.

Литература

1. Glazov A.L., Muratikov K.L. Generalized thermoelastic effect in real metals and its application for describing photoacoustic experiments with Al membranes // *Journal of Applied Physics*. 2020. V. 128. N 9. P. 095106. <https://doi.org/10.1063/5.0013308>
2. Glazov A.L., Muratikov K.L. The influence of mechanical stresses on the characteristics of laser-ultrasonic signals in the vicinity of a hole in silicon nitride ceramics // *Technical Physics Letters*. 2021. V. 47. N 8. P. 605–608. <https://doi.org/10.1134/s1063785021060225>
3. Акуленко Л.Д., Нестеров С.В. Влияние дефекта массы на частоты и формы продольных колебаний стержня // *Известия Российской академии наук. Механика твердого тела*. 2014. № 1. С. 135–144.
4. Akulenko L.D., Baidulov V.G., Georgievskii D.V., Nesterov S.V. Evolution of natural frequencies of longitudinal vibrations of a bar as its cross-section defect increases // *Mechanics of Solids*. 2017. V. 52. N 6. P. 708–714. <https://doi.org/10.3103/s0025654417060103>
5. Rabinovich D., Givoli D., Turkel E. Single-field identification of inclusions and cavities in an elastic medium // *International Journal for Numerical Methods in Engineering*. 2024. V. 125. N 1. P. e7364. <https://doi.org/10.1002/nme.7364>
6. Thiruvengatanathan P., Yan J., Woodhouse J., Aziz A., Seshia A.A. Ultrasensitive mode-localized mass sensor with electrically tunable parametric sensitivity // *Applied Physics Letters*. 2010. V. 96. N 8. P. 081913. <https://doi.org/10.1063/1.3315877>
7. Pachkawade V. State-of-the-art in mode-localized MEMS coupled resonant sensors: A comprehensive review // *IEEE Sensors Journal*. 2021. V. 21. N 7. P. 8751–8779. <https://doi.org/10.1109/jsen.2021.3051240>
8. Индейцев Д.А., Можгова Н.В., Лукин А.В., Попов И.А. Модель микромеханического модально-локализованного акселерометра с чувствительным элементом в виде балки с начальной погибью // *Известия Российской академии наук. Механика твердого тела*. 2023. № 3. С. 135–151. <https://doi.org/10.31857/S0572329922600645>
9. Dohn S., Svendsen W., Boisen A., Hansen O. Mass and position determination of attached particles on cantilever based mass sensors // *Review of Scientific Instruments*. 2007. V. 78. N 10. P. 103303. <https://doi.org/10.1063/1.2804074>
10. Schmid S., Dohn S., Boisen A. Real-time particle mass spectrometry based on resonant micro strings // *Sensors*. 2010. V. 10. N 9. P. 8092–8100. <https://doi.org/10.3390/s100908092>
11. Bouchaala A., Nayfeh A.H., Jaber N., Younis M.I. Mass and position determination in MEMS mass sensors: a theoretical and an experimental investigation // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2016. V. 26. N 10. P. 105009. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/26/10/105009>
12. Bouchaala A., Nayfeh A.H., Younis M.I. Frequency shifts of micro and nano cantilever beam resonators due to added masses // *Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control*. 2016. V. 138. N 9. P. 091002. <https://doi.org/10.1115/1.4033075>
13. Бидерман В.Л. Теория механических колебаний. М: Высшая школа, 1980. 406 с.
14. Свешников А.Г., Боголюбов А.Н., Кравцов В.В. Лекции по математической физике. М.: Изд-во МГУ, 2004. 414 с.
15. Прудников А.П., Брычков Ю.А., Маричев О.И. Интегралы и ряды. М.: Физматлит, 1981. 798 с.

Авторы

Вавилов Дмитрий Сергеевич — кандидат физико-математических наук, доцент, Военно-космическая академия имени А.Ф. Можайского, Санкт-Петербург, 197198, Российская Федерация, [sc 55939416900](https://orcid.org/0000-0002-0137-152X), londr@yandex.ru

Головина Виктория Владимировна — кандидат технических наук, доцент, Военно-космическая академия имени А.Ф. Можайского, Санкт-Петербург, 197198, Российская Федерация, [sc 17434019700](https://orcid.org/0000-0002-2691-7680), victoria_gol@mail.ru

Кудрявцев Алексей Андреевич — инженер-исследователь, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 195251, Российская Федерация, [sc 57208774821](https://orcid.org/0000-0002-1228-8377), alex.18.11@yandex.ru

References

1. Glazov A.L., Muratikov K.L. Generalized thermoelastic effect in real metals and its application for describing photoacoustic experiments with Al membranes. *Journal of Applied Physics*, 2020, vol. 128, no. 9, pp. 095106. <https://doi.org/10.1063/5.0013308>
2. Glazov A.L., Muratikov K.L. The influence of mechanical stresses on the characteristics of laser-ultrasonic signals in the vicinity of a hole in silicon nitride ceramics. *Technical Physics Letters*, 2021, vol. 47, no. 8, pp. 605–608. <https://doi.org/10.1134/s1063785021060225>
3. Akulenko L.D., Nesterov S.V. Mass defect influence on the longitudinal vibration frequencies and mode shapes of a beam. *Mechanics of Solids*, 2014, vol. 49, no. 1, pp. 104–111. <https://doi.org/10.3103/s0025654414010129>
4. Akulenko L.D., Baidulov V.G., Georgievskii D.V., Nesterov S.V. Evolution of natural frequencies of longitudinal vibrations of a bar as its cross-section defect increases. *Mechanics of Solids*, 2017, vol. 52, no. 6, pp. 708–714. <https://doi.org/10.3103/s0025654417060103>
5. Rabinovich D., Givoli D., Turkel E. Single-field identification of inclusions and cavities in an elastic medium. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 2024, vol. 125, no. 1, pp. e7364. <https://doi.org/10.1002/nme.7364>
6. Thiruvengatanathan P., Yan J., Woodhouse J., Aziz A., Seshia A.A. Ultrasensitive mode-localized mass sensor with electrically tunable parametric sensitivity. *Applied Physics Letters*, 2010, vol. 96, no. 8, pp. 081913. <https://doi.org/10.1063/1.3315877>
7. Pachkawade V. State-of-the-art in mode-localized MEMS coupled resonant sensors: A comprehensive review. *IEEE Sensors Journal*, 2021, vol. 21, no. 7, pp. 8751–8779. <https://doi.org/10.1109/jsen.2021.3051240>
8. Indeitsev D.A., Mozhgova N.V., Lukin A.V., Popov I.A. Model of a micromechanical mode-localized accelerometer with an initially curved microbeam as a sensitive element. *Mechanics of Solids*, 2023, vol. 58, no. 3, pp. 779–792. <https://doi.org/10.3103/S0025654422601355>
9. Dohn S., Svendsen W., Boisen A., Hansen O. Mass and position determination of attached particles on cantilever based mass sensors. *Review of Scientific Instruments*, 2007, vol. 78, no. 10, pp. 103303. <https://doi.org/10.1063/1.2804074>
10. Schmid S., Dohn S., Boisen A. Real-time particle mass spectrometry based on resonant micro strings. *Sensors*, 2010, vol. 10, no. 9, pp. 8092–8100. <https://doi.org/10.3390/s100908092>
11. Bouchaala A., Nayfeh A.H., Jaber N., Younis M.I. Mass and position determination in MEMS mass sensors: a theoretical and an experimental investigation. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2016, vol. 26, no. 10, pp. 105009. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/26/10/105009>
12. Bouchaala A., Nayfeh A.H., Younis M.I. Frequency shifts of micro and nano cantilever beam resonators due to added masses. *Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control*, 2016, vol. 138, no. 9, pp. 091002. <https://doi.org/10.1115/1.4033075>
13. Бидерман В.Л. *Mechanical Vibration Theory*. Moscow, Vysshaja shkola Publ., 1980, 406 p. (in Russian)
14. Sveshnikov A.G., Bogoliubov A.N., Kravtsov V.V. *Lectures in Mathematical Physics*. Moscow, MSU Publ., 2004, 414 p. (in Russian)
15. Prudnikov A.P., Brychkov Iu.A., Marichev O.I. *Integrals and Series*. Moscow, Fizmatlit Publ., 1981, 798 p. (in Russian)

Authors

Dmitry S. Vavilov — PhD (Physics & Mathematics), Associate Professor, Mozhaisky Military Aerospace Academy, Saint Petersburg, 197198, Russian Federation, [sc 55939416900](https://orcid.org/0000-0002-0137-152X), londr@yandex.ru

Victoria V. Golovina — PhD, Associate Professor, Associate Professor, Mozhaisky Military Aerospace Academy, Saint Petersburg, 197198, Russian Federation, [sc 17434019700](https://orcid.org/0000-0002-2691-7680), victoria_gol@mail.ru

Aleksey A. Kudryavtsev — Research Engineer, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, 195251, Russian Federation, [sc 57208774821](https://orcid.org/0000-0002-1228-8377), alex.18.11@yandex.ru

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-505-512

УДК 536.6

Восстановление нестационарного теплового потока от аккумулятора тепловой энергии путем решения обратной задачи теплопроводности

Николай Васильевич Пилипенко¹, Павел Андреевич Колодийчук^{2✉},
Виктория Юрьевна Захарова³, Рафаэль Олегович Файзуллин⁴

^{1,2,3,4} Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

¹ pilipenko38@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9328-3166>

² pkolodiychuk@itmo.ru✉, <https://orcid.org/0000-0002-9984-1613>

³ vizakharova@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8554-3260>

⁴ rofaizullin@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3045-4447>

Аннотация

Введение. Рассмотрена задача восстановления нестационарного теплового потока от хладоносителя к теплоаккумулирующему веществу отдельного элемента теплового аккумулятора. Решение задачи позволяет избежать ошибок, связанных с усреднением теплового потока по всем аккумуляторным элементам, и предоставляет возможность находить оптимальные размеры и состав наполнителя для каждого элемента аккумулятора. Задача особенно актуальна для каскадных аккумуляторов, где одновременно применяются элементы с различными наполнителями. **Метод.** Проведено сравнение двух методов решения задачи. Первый метод основан на численном моделировании процесса разрядки аккумулятора тепловой энергии с использованием программного пакета Computational Fluid Dynamics. Второй метод, представленный в настоящей работе, основан на параметрической идентификации дифференциально-разностной модели переноса тепла с решением обратной задачи теплопроводности совместно со сквозным счетом. Предлагаемый метод позволяет сглаживать скачкообразно изменяющиеся теплофизические характеристики и учитывать подвижную границу раздела фаз вещества. **Основные результаты.** Метод решения обратной задачи теплопроводности дает возможность существенно уменьшить время восстановления нестационарных граничных условий теплообмена для всего аккумулятора. В результате снижаются требования к вычислительным ресурсам при проектировании и оптимизации аккумулятора за счет облегчения экспериментального перебора. Впервые рассмотрено и предложено применение метода параметрической идентификации и сквозного счета при решении задачи Стефана. **Обсуждение.** Полученные результаты могут быть использованы для вычисления теплового потока от отдельного элемента аккумулятора тепловой энергии.

Ключевые слова

аккумулирование тепловой энергии, математическое моделирование, восстановление теплового потока, обратная задача теплопроводности, нелинейный фильтр Калмана

Благодарности

Исследование выполнено при поддержке Университета ИТМО в рамках проекта «Повышение эффективности энергетических систем путем использования аккумуляторов тепловой энергии» (№ 620150).

Ссылка для цитирования: Пилипенко Н.В., Колодийчук П.А., Захарова В.Ю., Файзуллин Р.О. Восстановление нестационарного теплового потока от аккумулятора тепловой энергии путем решения обратной задачи теплопроводности // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 3. С. 505–512. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-505-512

Restoration of unsteady heat flow from a thermal energy accumulator by solving the inverse heat conduction problem

Nikolai V. Pilipenko¹, Pavel A. Kolodiychuk²✉, Victoria Yu. Zakharova³, Rafael O. Faizullin⁴

^{1,2,3,4} ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

¹ pilipenko38@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9328-3166>

² pkolodiychuk@itmo.ru✉, <https://orcid.org/0000-0002-9984-1613>

³ vizakharova@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8554-3260>

⁴ rofaizullin@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3045-4447>

Abstract

This paper considers the problem restoring a non-stationary heat flow from a coolant to a heat-storing substance of a separate element of a thermal accumulator. Solving the problem allows avoiding errors associated with averaging the heat flow over all battery cells, and provides the opportunity to find the optimal sizes and composition of the filler for each battery cell. The problem is especially relevant for cascade batteries where cells with different fillers are simultaneously used. A comparison is made of two methods for solving the problem. The first method is based on numerical simulation of the thermal energy storage discharge process using the Computational Fluid Dynamics software package. The second approach proposed by the authors is based on the parametric identification of a differential-difference model of heat transfer with the solution of the inverse problem of heat conduction together with coefficient smoothing calculation. The proposed method makes it possible to smooth out abruptly changing thermophysical characteristics and take into account the moving phase boundary of a substance. The method for solving the inverse heat conduction problem can significantly reduce the recovery time of non-stationary boundary conditions of heat transfer for the entire battery and, thus, reduce the requirements for computing resources when designing and optimizing the battery by facilitating experimental search. For the first time, the use of the method of parametric identification and calculation of smoothing coefficients for solving the Stefan problem was considered and proposed. The results obtained can be used to calculate the heat flow from an individual element of a thermal energy accumulator.

Keywords

thermal energy accumulation, mathematical modeling, heat flow restoration, inverse heat conduction problem, Kalman filter

Acknowledgements

This study was supported by ITMO University as part of the project “Increasing the efficiency of energy systems through the use of thermal energy batteries” (No. 620150).

For citation: Pilipenko N.V., Kolodiychuk P.A., Zakharova V.Yu., Faizullin R.O. Restoration of unsteady heat flow from a thermal energy accumulator by solving the inverse heat conduction problem. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 505–512 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-505-512

Введение

Увеличение спроса в мире на электроэнергию и истощение ископаемых природных ресурсов являются ключевыми факторами развития энергоэффективных технологий [1].

Солнечные, приливные и ветряные электростанции не обладают постоянством генерирующих мощностей [2] и без использования дополнительного оборудования не гарантируют стабильность передачи электроэнергии потребителю. Для бесперебойного снабжения электроэнергией применяются различные системы накопления тепловой энергии, которые могут размещаться как на стороне клиента, так и на стороне поставщика. Эксплуатация аккумуляторов пользователем снижает пиковые нагрузки на инфраструктуру поставщика и обеспечивает защищенность от кратковременных сбоев работы сети [3].

Аналогичный характер использования имеют системы вентиляции и охлаждения: в дневное время наблюдается пик потребления, а ночью активность уменьшается [4]. Применение накопителей холода является перспективной формой аккумулирования энергии [5–7]. В работах [8–12] описаны результаты экспериментальных исследований, в которых отсутствуют значения теплового потока от аккумуляторного элемента к те-

плоносителю. При этом были зафиксированы температуры хладоносителя на входе и выходе из резервуара аккумулятора, с использованием которых проводился расчет теплового потока. Значения теплового потока, полученные подобным образом, являются приближенными, поскольку включают в себя теплопритоки от окружающей среды через внешние стенки резервуара. В случае распределения элементов в виде засыпки с упорядоченной структурой (рис. 1) [13], выполненные расчеты характеризуют усредненный тепловой поток после прохождения слоя засыпки, не описывая тепловой поток от отдельных элементов. В эксперименте, приведенном в работе [9], наблюдается неравномерность скорости плавления в слое засыпки, что указывает на отклонения значений теплового потока отдельных элементов. В результате снижается эффективность работы аккумулятора тепловой энергии, поскольку максимальная энергоемкость приходится на теплоту фазового перехода, а часть аккумулятора уже прошла через фазовый переход и находится в нерабочем режиме, в отличие от оставшегося массива аккумулятора.

В связи с этим становится важным определение нестационарного теплового потока между хладоносителем и отдельным элементом в засыпке. Это позволит не только избежать ошибок, связанных с усреднением теплового потока по всем аккумуляторным элементам,

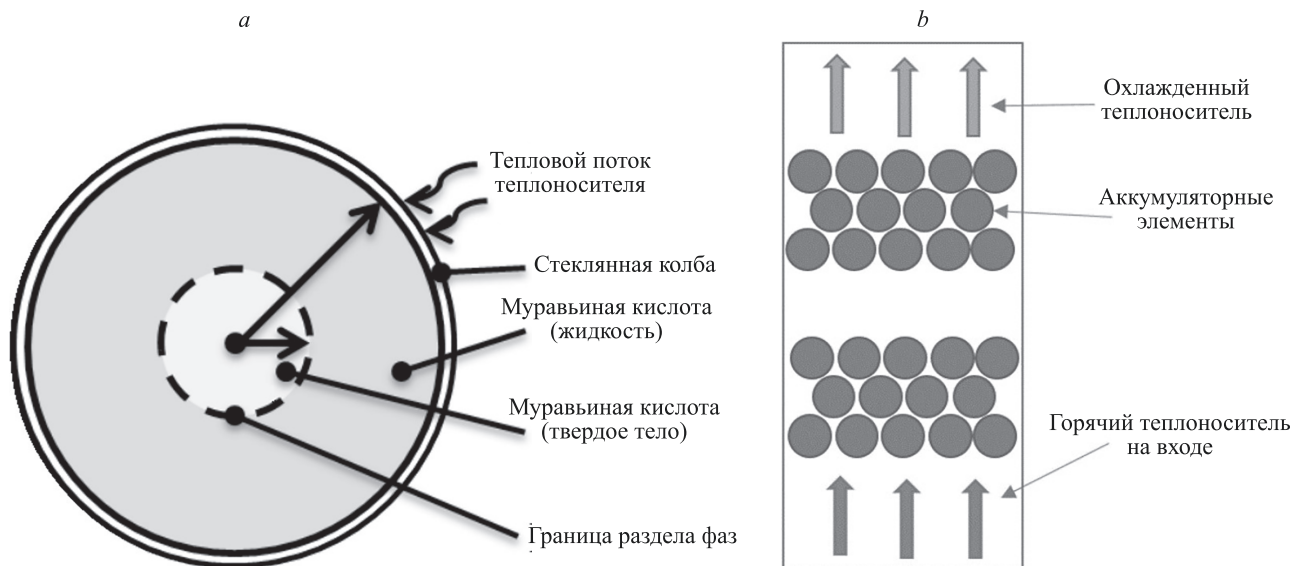


Рис. 1. Модель теплового аккумулятора: тепловая модель аккумуляторного элемента — капсулы (a); размещение капсул в аккумуляторе (b)

Fig. 1. Thermal accumulator model: thermal model of the battery element — capsule (a); placement of capsules in the battery (b)

но также предоставит возможность находить оптимальные размеры и состав наполнителя для каждого элемента в процессе эксперимента. Решение данной задачи особенно актуально для каскадных аккумуляторов, где одновременно применяются элементы с различными диаметрами капсул и их наполнителями [14, 15].

Постановка задачи и цель исследований

Необходимо восстановить нестационарный тепловой поток от теплоносителя (воды) к теплоаккумулирующему веществу (муравьиной кислоте) для отдельного элемента аккумулятора тепловой энергии через его стенку (стекло). Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- выполнить моделирование процесса разрядки аккумулятора тепловой энергии в пакете Computational Fluid Dynamics (CFD) для получения значений нестационарного теплового потока и температуры на внешней стенке элемента аккумулятора;
- на основе расчетных температур осуществить восстановление теплового потока с помощью решения обратной задачи теплопроводности (ОЗТ) методом параметрической идентификации;
- выполнить сравнение результатов определения теплового потока, полученных в результате CFD-моделирования, и с помощью решения ОЗТ методом параметрической идентификации.

Для определения нестационарного теплового потока и температур на внешней стенке элемента осуществим моделирование процесса плавления муравьиной кислоты, используя CFD-моделирование в программе Ansys Fluent 2021 R1.

С целью оптимизации скорости расчета в ходе CFD-моделирования процессов теплообмена в аккумуляторе тепловой энергии введем следующие допущения: осесимметричная постановка задачи; поверхность эле-

мента представляет собой идеальную сферу; для описания конвективных потоков применено приближение Буссинеска [16].

В программе Ansys Fluent 2021 R1 поведение однофазной неизотермической жидкости опишем уравнениями сохранения движения, массы и энергии. Для сжимаемой жидкости уравнение сохранения массы примет следующий вид [17]:

$$\frac{dp}{d\tau} + \nabla(\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (1)$$

где ρ — плотность; τ — время; \mathbf{v} — скорость.

Запишем уравнение количества движения:

$$\frac{d}{dt}(\rho \mathbf{v}) + \nabla(\rho \mathbf{v}^2) = -\nabla p + \nabla \boldsymbol{\sigma} + \rho \mathbf{g} + \mathbf{F}, \quad (2)$$

где p — давление; $\boldsymbol{\sigma}$ — тензор напряжений; \mathbf{g} — ускорение свободного падения; \mathbf{F} — внешние силы.

Уравнение сохранения энергии представляет собой закон сохранения тепла для элементарной ячейки:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau}(\rho E) + \nabla(\mathbf{v}(\rho E + p)) = \\ = \nabla(\lambda_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \mathbf{J}_j + (\boldsymbol{\sigma}_{eff} \mathbf{v})) + S, \end{aligned} \quad (3)$$

где $E = h - \frac{p}{\rho} + \frac{\mathbf{v}^2}{2}$ — полная энергия ячейки; $h = h_i + \int_{T_i}^T c_p dT$ — удельная энтальпия ячейки за счет теплоемкости; λ_{eff} — эффективная теплопроводность среды с учетом турбулентных эффектов для жидкой фазы; \mathbf{J}_j — скорость диффузионного потока; $\boldsymbol{\sigma}_{eff}$ — тензор вязких напряжений; S — источник теплоты, в том числе теплоты плавления; h_j и T — начальные значения энтальпии и среднеобъемной температуры ячейки; c_p — удельная теплоемкость.

Уравнения (1)–(3) образуют систему уравнений Навье–Стокса. Для описания конвективных эффектов используется приближение Буссинеска, особенностью которого является замена функциональной зависимости плотности от температуры в уравнениях сохранения импульса, массы и энергии на постоянную плотность, за исключением члена, отвечающего за плавучесть в уравнении импульса:

$$(\rho - \rho_0)\mathbf{g} \approx -\rho_0\beta(T - T_0)\mathbf{g},$$

где ρ_0 и T_0 — начальные значения плотности и температуры; β — коэффициент теплового расширения. Это приближение является точным, пока изменения плотности несущественны.

Энтальпия материала для каждой ячейки вычисляется как сумма теплоты фазового перехода H и теплоты h , полученной за счет теплоемкости:

$$H = h + H.$$

Теплоту фазового перехода в ячейке можно описать как произведение теплоты фазового перехода вещества L и объемной доли жидкости γ :

$$H = \gamma L.$$

Для задач фазового перехода уравнение энергии запишем в виде:

$$\frac{d}{dt}(\rho H) + \nabla(\rho \mathbf{v} H) = \nabla(\lambda_{eff} \nabla T) + S. \quad (4)$$

В результате значение температуры является следствием итерационного расчета уравнений (1), (2) и (4). Рассчитаем плотность теплового потока от теплоносителя к поверхности аккумуляторного элемента по закону Ньютона–Рихмана [18]:

$$q = \alpha(T_a - T_s),$$

где $\alpha = \frac{Nu \lambda_{eff}}{D}$ — коэффициент теплоотдачи от теплоносителя к поверхности аккумуляторного элемента; $Nu = 0,825 Re^{0,62}$; $Re = D|\mathbf{v}|/\mu$; D — наружный диаметр аккумуляторного элемента; μ — кинематическая вязкость; $|\mathbf{v}|$ — модуль вектора скорости; T_a и T_s — температуры теплоносителя и внешней поверхности стеклянной колбы.

Для ромбической засыпки капсул теплоаккумулирующих веществ уравнение Нуссельта применимо при значениях критерия Рейнольдса от $2 \cdot 10^2$ до $2 \cdot 10^4$. Формулы Нуссельта для других типов засыпок приведены в работе [18].

Аккумулятор тепловой энергии, состоящий из нескольких элементов с известным начальным равномерным распределением температуры, в начальный момент времени помещается в резервуар с текущим теплоносителем постоянной температуры T_a . Начальные и граничные условия приведены в [15]. На внешней поверхности элемента задается граничное условие 3-го рода. Температура теплоносителя на входе резервуара равна 298,15 К, а коэффициент теплоотдачи от поверх-

ности элемента к теплоносителю — 390 Вт/(м²·К), значение которого для данных параметров конструкции и расхода рассчитано в работе [19]. Начальная температура аккумуляторного элемента равна 275,15 К. Теплофизические свойства стекла и муравьиной кислоты приведены в [20].

Настройки алгоритма

Для решения поставленной задачи применим алгоритм SIMPLE (Semi-Implicit Method for Pressure Linked Equations) [21]. Для описания фазового перехода твердое тело-жидкость используем энтальпийно-пористый подход [22], при этом константа пористой зоны равна 10^7 . Пространственную оценку градиентов вычисляемых величин опишем схемой Green–Gauss Cell Based, а градиент давления — PRESTO [21]. Для уравнений импульса и энергии зададим 2-й порядок аппроксимации. Также для поля скоростей применим невязки 10^{-5} , для энергии 10^{-6} . Шаг по времени составит 0,1 с. Расчет выполним на рабочей станции с двумя процессорами Intel® Xeon® E5–2680 v3 и 64 ГБ оперативной памяти, используя 38 потоков. Получим итоговое время расчета 9 ч 27 мин.

Увеличение скорости расчета можно получить за счет использования структурированной расчетной сетки, размер и качество которой являются параметрами, значительно влияющими на точность и скорость расчета. В качестве элементов были выбраны выпуклые четырехугольники. С целью определения оптимальной пространственной сетки проведен ряд расчетов, в которых размер ее шага уменьшается до тех пор, пока не перестанет изменяться значение теплового потока от теплоносителя к элементу и объемной доли жидкой фазы муравьиной кислоты.

Результаты CFD-моделирования

Результаты, полученные с помощью компьютерного моделирования, хорошо соотносятся с эмпирическими данными [20]. Экспериментальное время полной разрядки аккумулятора составило 33 мин, в случаях с сетками размерами 16 тыс. и 20 тыс. элементов время разрядки — 31 мин. Данные, полученные с применением расчетных сеток размером в 16 тыс. и 20 тыс. элементов, практически соответствуют друг другу. Это говорит о том, что значение в 16 тыс. элементов является оптимальным и достигает точность, сравнимую с сеткой большего размера. При этом сокращаются время расчета и объем используемой оперативной памяти.

Отметим, что приведенный в разделе «Постановка задачи и цель исследований» численный метод решения задачи позволяет подробно моделировать температурные поля внутри объекта, но его использование требует большой вычислительной мощности и, соответственно, ведет к повышению времени выполнения расчета.

Рассмотренный в работе [23] метод параметрической идентификации, позволяет существенно упростить решение в части размерности и учета гидродинамических потоков, получить решение не только прямых, но и обратных задач теплопроводности, причем не

прибегая к одношаговым итерационным методам минимизации невязки исследуемой величины. Приведенная задача теплопроводности аккумулятора тепловой энергии представляет собой задачу Стефана, описывающую изменение фазового состояния вещества с подвижной границей раздела фаз, что делает постановку задачи нелинейной. Подобного рода задачи ранее считались методом параметрической идентификации либо с постепенным изменением начальных условий для учета движения границы раздела твердого тела и текучей среды, что вызывало разбиение автоматического этапа вычислений на множество промежуточных шагов, либо с введением источника или стока тепловой энергии на крайних элементах математической модели для учета изменения внутренней энергии при фазовом переходе.

Перечисленные особенности могут быть устранены введением метода сквозного счета [24], который является перспективным направлением дальнейшего развития метода параметрической идентификации и позволяет решать задачи Стефана более эффективно с точки зрения занимаемого времени и автоматизации расчета.

Параметрическая идентификация

В общем случае решение ОЗТ методом параметрической идентификации имеет следующую особенность — минимизация функции невязки проводится итерационным одношаговым методом, требующим рассмотрение большого массива данных. Для ускорения расчетов был выбран рекуррентный фильтр Калмана, позволяющий проводить многошаговое решение. При этом тепловой поток q представляется в виде обобщенного полинома, неизвестные коэффициенты которого определяются с помощью математической модели и результатов измерений [25]:

$$q(\tau) = \sum_{j=1}^r q_j \varphi_j(\tau),$$

где $\varphi_j(\tau)$ — система базисных функций; q_j — неизвестные коэффициенты, составляющие вектор искомых параметров; r — количество разбиений временной шкалы.

В Университете ИТМО разработана программа «Heat Identification» [26], позволяющая решать ОЗТ методом параметрической идентификации с помощью классического фильтра Калмана. Решение начинается с построения дифференциально-разностной модели, которая состоит из системы однородных дифференциальных уравнений с соответствующими граничными условиями, описывающими процессы теплопереноса в исследуемом теле. Такой модели достаточно для восстановления нестационарного теплового потока в исследуемом объекте [23, 27].

Метод сквозного счета

Решение задачи Стефана методом сквозного счета заключается в том, что скачкообразно изменяющиеся теплофизические характеристики исследуемого вещества сглаживаются, что облегчает решение задачи ценой потери информации о точном нахождении границы

фазового перехода [24]. При этом решение ОЗТ в одномерных координатах сводится к решению обобщенного уравнения теплопроводности [28]:

$$(c(T) + H\delta(T - T_*)) \frac{dT}{dt} = \frac{d}{dx} \left(\lambda(T) \frac{dT}{dx} \right),$$

$$c(T) = \begin{cases} c_1, & T < T_*, \\ c_2, & T > T_*, \end{cases}$$

$$\lambda(T) = \begin{cases} \lambda_1, & T < T_*, \\ \lambda_2, & T > T_*, \end{cases}$$

где T — температура исследуемого тела; T_* — температура фазового перехода вещества; c_i — удельная теплоемкость; δ — толщина исследуемого тела; λ_i — теплопроводность вещества; i — фаза вещества (индексы: 1 — твердое тело, 2 — жидкость).

При переходе к численному решению методом сквозного счета разрывные функции сглаживаются, а функция теплоемкости содержит теплоту плавления. Тогда уравнение теплопроводности преобразуем к виду:

$$c(T, \Delta) \frac{dT}{dt} = \frac{d}{dx} \left(\lambda(T, \Delta) \frac{dT}{dx} \right),$$

$$c(T, \Delta) = \begin{cases} c_1, & T < T_* - \Delta, \\ \frac{c_1 + c_2}{2} + \frac{H}{2\Delta}, & T_* - \Delta < T < T_* + \Delta, \\ c_2, & T > T_* + \Delta, \end{cases}$$

$$\lambda(T, \Delta) = \begin{cases} \lambda_1, & T < T_* - \Delta, \\ \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}, & T_* - \Delta < T < T_* + \Delta, \\ \lambda_2, & T > T_* + \Delta, \end{cases}$$

где Δ — половина интервала сглаживания.

Отметим, что скачок значения теплоемкости стремится к бесконечности, так как теплота плавления выделяется или поглощается без изменения температуры. Применение метода сквозного счета позволило ограничить значение теплоемкости путем расширения скачка на короткий интервал изменения температуры. В работе [29] теплота фазового перехода равномерно прибавлялась к теплоемкости теплоаккумулирующего материала в некотором интервале температур. Такой подход позволял описывать линейную математическую модель, однако приводил к тяжело оцениваемым неопределенностям. Интервал температур заранее неизвестен и его необходимо было рассчитывать заново для каждой новой постановки задачи. Край этого интервала должны соответствовать экстремумам значений температуры в течение эксперимента, которые заранее неизвестны. В свою очередь, предложенный метод позволяет решать задачу Стефана с коротким интервалом сглаживания скачкообразных изменений свойств исследуемого вещества.

Подчеркнем, что решение методом сквозного счета не позволяет точно определить границу раздела фаз. Если температура в определенной точке удовлетворяет условию $T < T_*$, то тело имеет твердое агрегатное состояние, если $T > T_*$ — то жидкое. Таким образом, для

рассматриваемой задачи критерием завершения процесса разморозки является условие, что в любой точке исследуемого тела, где находится муравьиная кислота, соблюдается неравенство $T > T_*$.

Так как физическая модель имеет шаровую симметрию, решение выполнено в одномерных координатах, где $x = 0$ — центр элемента, а $x = 33$ мм — его внешняя поверхность. Разобьем модель на сферические блоки толщиной 2 мм для муравьиной кислоты и 0,5 мм для стекла. Пограничные блоки имеют толщину, равную половине от толщины соседнего блока, описывающего аналогичное вещество.

Принцип построения системы дифференциальных уравнений, описывающих теплоперенос в объекте с геометрической симметрией, представлен в работе [27]. Изменение температуры поверхности элемента во времени, которое было получено из решения CFD-моделирования, подаются на вход программы «Heat Identification». Итоговое время расчета данным методом составляет 14 мин.

В условиях реального эксперимента значения температуры принимаются по показаниям преобразователя температуры, прикрепленного на поверхность исследуемого объекта.

Результаты решения

На рис. 2 представлены результаты решения ОЗТ — восстановления нестационарного теплового потока методом параметрической идентификации и сопоставлены с решением, полученным при CFD-моделировании. Вследствие резких перепадов температур в начальный момент времени результаты определения теплового потока методом параметрической идентификации подвержены значительным колебаниям, для борьбы с которыми выходные данные были аппроксимированы В-сплайнами 1-го порядка с шириной аппроксимации 30 с.

Заключение

Рассмотрены два метода восстановления нестационарного теплового потока от хладоносителя к теплоаккумулирующему веществу для отдельного элемента

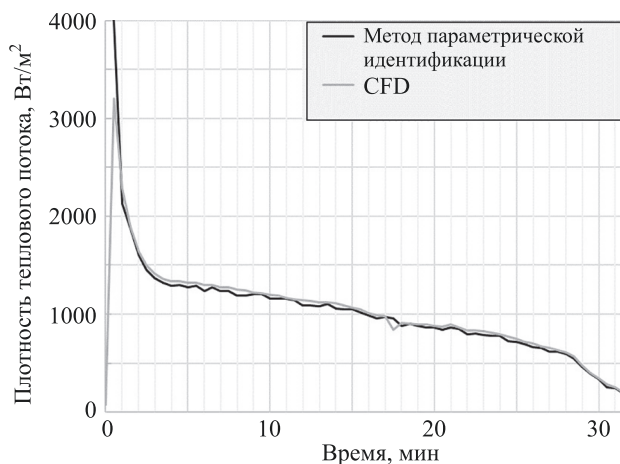


Рис. 2. Плотность нестационарного теплового потока на поверхности аккумуляторного элемента тепловой энергии

Fig. 2. Non-stationary heat flux on the surface of a thermal energy battery element

аккумулятора тепловой энергии. Первый метод — с помощью численного моделирования процесса разрядки с использованием Computational fluid dynamics пакета. Второй — путем параметрической идентификации дифференциально-разностной модели теплопереноса при решении обратной задачи теплопроводности совместно со сквозным счетом, который позволяет сглаживать скачкообразно изменяющиеся теплофизические характеристики и учитывать подвижную границу раздела фаз вещества. Предложенный метод решения обратной задачи теплопроводности значительно сокращает время восстановления граничных условий теплообмена для элемента аккумулятора с 9 ч 27 мин до 14 мин и, таким образом, существенно ускоряет процесс перебора оптимизационных параметров при проектировании и снижает требования к вычислительным мощностям. Такого результата удалось добиться благодаря тому, что метод параметрической идентификации восстанавливает тепловой поток напрямую, в отличие от других пакетов программ, которые делают это методом параметрической оптимизации. К недостаткам можно отнести работу исключительно с одномерными телами, в том числе с симметрией.

Литература

1. Sorrell S. Reducing energy demand: A review of issues, challenges and approaches // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. V. 47. P. 74–82. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.03.002>
2. Rahman A., Farrok O., Haque M.M. Environmental impact of renewable energy source based electrical power plants: Solar, wind, hydroelectric, biomass, geothermal, tidal, ocean, and osmotic // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2022. V. 161. P. 112279. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112279>
3. Cirocco L., Pudney P., Riahi S., Liddle R., Semsarilar H., Hudson J., Bruno F. Thermal energy storage for industrial thermal loads and electricity demand side management // *Energy Conversion and Management*. 2022. V. 270. P. 116190. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116190>
4. Vakialtojjar S.M., Saman W. Analysis and modelling of a phase change storage system for air conditioning applications // *Applied*

References

1. Sorrell S. Reducing energy demand: A review of issues, challenges and approaches. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, no. 47, pp. 74–82. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.03.002>
2. Rahman A., Farrok O., Haque M.M. Environmental impact of renewable energy source based electrical power plants: Solar, wind, hydroelectric, biomass, geothermal, tidal, ocean, and osmotic. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, vol. 161, pp. 112279. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112279>
3. Cirocco L., Pudney P., Riahi S., Liddle R., Semsarilar H., Hudson J., Bruno F. Thermal energy storage for industrial thermal loads and electricity demand side management. *Energy Conversion and Management*, 2022, vol. 270, pp. 116190. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116190>
4. Vakialtojjar S.M., Saman W. Analysis and modelling of a phase change storage system for air conditioning applications. *Applied*

- Thermal Engineering, 2001. V. 21. N 3. P. 249–263. [https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(00\)00037-5](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(00)00037-5)
5. DNV GL. Energy Transition Outlook 2020 (A global and regional forecast to 2050). DNV GLAS Publications, 2020. P. 44–46.
6. Nada S., Alshaer W., Saleh R. Experimental investigation of PCM transient performance in free cooling of the fresh air of air conditioning systems // *Journal of Building Engineering*, 2020. V. 29. P. 101153. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2019.101153>
7. Jin X., Wu F., Xu T., Huang G., Wu H., Zhou X., Wang D., Liu Y., Lai A.C. Experimental investigation of the novel melting point modified Phase–Change material for heat pump latent heat thermal energy storage application // *Energy*, 2021. V. 216. P. 119191. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119191>
8. Kasibhatla R.R., Brüggemann D. Coupled conjugate heat transfer model for melting of PCM in cylindrical capsules // *Applied Thermal Engineering*, 2021. V. 184. P. 116301. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.116301>
9. Arkar C., Medved S. Influence of accuracy of thermal property data of a phase change material on the result of a numerical model of a packed bed latent heat storage with spheres // *Thermochimica Acta*, 2005. V. 438. N 1–2. P. 192–201. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.08.032>
10. Cho K., Choi S.H. Thermal characteristics of paraffin in a spherical capsule during freezing and melting processes // *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2000. V. 43. N 17. P. 3183–3196. [https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(99\)00329-4](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(99)00329-4)
11. Benmansour A., Hamdan M.A., Benguaddach A. Experimental and numerical investigation of solid particles thermal energy storage unit // *Applied Thermal Engineering*, 2006. V. 26. N 5–6. P. 513–518. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2005.07.014>
12. Bédécarrats J.P., Strub F., Falcon B., Dumas J.P. Phase–change thermal energy storage using spherical capsules: performance of a test plant // *International Journal of Refrigeration*, 1996. V. 19. N 3. P. 187–196. [https://doi.org/10.1016/0140-7007\(95\)00080-1](https://doi.org/10.1016/0140-7007(95)00080-1)
13. Захарова В.Ю., Файзуллин Р.О., Бараненко А.В., Кузнецов П.А. Методика расчета аккумуляторов холода с веществами с фазовым переходом // *Вестник Международной академии холода*, 2021. № 2(79). С. 13–20. <https://doi.org/10.17586/1606-4313-2021-20-2-13-20>
14. Mao Q., Cao W. Effect of variable capsule size on energy storage performances in a high-temperature three-layered packed bed system // *Energy*, 2023. V. 273. P. 127166. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.127166>
15. Gao L., Dong L., Liu Z., Gegentana, Che D., Sun B. Thermal performance analysis and multi-objective optimization of thermal energy storage unit with cascaded packed bed in a solar heating system // *Applied Thermal Engineering*, 2023. V. 219. P. 119416. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2022.119416>
16. Батуринов О.В., Морозов И.И., Рабесов И.В. Изучение гидрогазодинамических течений с помощью универсального программного комплекса Fluent: учебное пособие. Самара: СГАУ, 2007. 128 с.
17. Павловский В.А., Никущенко Д.В. Вычислительная гидродинамика. Теоретические основы: учебное пособие. СПб.: Издательство «Лань», 2018. 368 с.
18. Деменок С.Л., Медведев В.В., Сивуха С.М. Гидродинамика и теплообмен в шаровых укладках: монография. СПб.: Страта, 2012. 192 с.
19. Кузнецов П.А. Повышение эффективности систем кондиционирования воздуха на основе аккумулирования низкотемпературной энергии: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. СПб.: Университет ИТМО, 2021 [Электронный ресурс]. URL: <https://dissovet.itmo.ru/dissertation/?number=461692>, свободный. Яз. рус. (дата обращения: 17.02.2024).
20. Захарова В.Ю., Файзуллин Р.О., Бараненко А.В., Калимжанов Д. Численные и экспериментальные исследования фазовых переходов муравьиной кислоты как теплоаккумулирующего вещества // *X Международная научно-техническая конференция «Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке»* (Санкт-Петербург, 27–29 октября 2021 г.): материалы конференции. 2021. С. 176–181.
21. Patanka S. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. Washington, DC: CRC Press, 1980. 214 p. <https://doi.org/10.1201/9781482234213>
22. Priyanshu G., Dutta A., Verma V., Thangamani I. Enthalpy porosity method for CFD simulation of natural convection phenomenon for phase change problems in the molten pool and its importance during melting of solids. *Proc. of the COMSOL Conference in Bangalore*, 2013.
23. Piliipenko N.V. Uncertainty of non-stationary heat flux recovery by parametric identification of differential-difference model of heat transmission. *Journal of Instrument Engineering*, 2017, vol. 60, no. 7, P. 249–263. [https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(00\)00037-5](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(00)00037-5)
5. DNV GL. Energy Transition Outlook 2020 (A global and regional forecast to 2050). DNV GLAS Publications, 2020, pp. 44–46.
6. Nada S., Alshaer W., Saleh R. Experimental investigation of PCM transient performance in free cooling of the fresh air of air conditioning systems. *Journal of Building Engineering*, 2020, vol. 29, pp. 101153. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2019.101153>
7. Jin X., Wu F., Xu T., Huang G., Wu H., Zhou X., Wang D., Liu Y., Lai A.C. Experimental investigation of the novel melting point modified Phase–Change material for heat pump latent heat thermal energy storage application. *Energy*, 2021, vol. 216, pp. 119191. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119191>
8. Kasibhatla R.R., Brüggemann D. Coupled conjugate heat transfer model for melting of PCM in cylindrical capsules. *Applied Thermal Engineering*, 2021, vol. 184, pp. 116301. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.116301>
9. Arkar C., Medved S. Influence of accuracy of thermal property data of a phase change material on the result of a numerical model of a packed bed latent heat storage with spheres. *Thermochimica Acta*, 2005, vol. 438, no. 1–2, pp. 192–201. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.08.032>
10. Cho K., Choi S.H. Thermal characteristics of paraffin in a spherical capsule during freezing and melting processes. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2000, vol. 43, no. 17, pp. 3183–3196. [https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(99\)00329-4](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(99)00329-4)
11. Benmansour A., Hamdan M.A., Benguaddach A. Experimental and numerical investigation of solid particles thermal energy storage unit. *Applied Thermal Engineering*, 2006, vol. 26, no. 5–6, pp. 513–518. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2005.07.014>
12. Bédécarrats J.P., Strub F., Falcon B., Dumas J.P. Phase–change thermal energy storage using spherical capsules: performance of a test plant. *International Journal of Refrigeration*, 1996, vol. 19, no. 3, pp. 187–196. [https://doi.org/10.1016/0140-7007\(95\)00080-1](https://doi.org/10.1016/0140-7007(95)00080-1)
13. Zakharova V.Y., Faizullin R.O., Baranenko A.V., Kuznetsov P.A. Method for calculating latent heat thermal energy storage. *Journal of International Academy of Refrigeration*, 2021, no. 2(79), pp. 13–20. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/1606-4313-2021-20-2-13-20>
14. Mao Q., Cao W. Effect of variable capsule size on energy storage performances in a high-temperature three-layered packed bed system. *Energy*, 2023, vol. 273, pp. 127166. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.127166>
15. Gao L., Dong L., Liu Z., Gegentana, Che D., Sun B. Thermal performance analysis and multi-objective optimization of thermal energy storage unit with cascaded packed bed in a solar heating system. *Applied Thermal Engineering*, 2023, vol. 219, pp. 119416. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2022.119416>
16. Baturin O.V., Morozov I.I., Rabkesov I.V. *Studying Hydrogasdynamic Flows Using the Universal Software Package Fluent*. Samara, Samara University, 2007, 128 p. (in Russian)
17. Pavlovskii V.A., Nikushchenko D.V. *Computational hydrodynamics. Theoretical foundations*. St. Petersburg, Lan’ Publ., 2018, 368 p. (in Russian)
18. Demenok S.L., Medvedev V.V., Sivukha S.M. *Hydrodynamics and Heat Transfer in Spherical Packings*. St. Petersburg, Strata Publ., 2012, 192 p. (in Russian)
19. Kuznetsov P.A. *Increasing the efficiency of air conditioning systems based on low-temperature energy storage*. Dissertation for the degree of candidate of technical sciences. St. Petersburg, ITMO University, 2021. Available at: <https://dissovet.itmo.ru/dissertation/?number=461692> (accessed: 17.02.2024). (in Russian)
20. Zakharova V.Iu., Faizullin R.O., Baranenko A.V., Kalimzhanov D. Numerical and experimental studies of formic acid phase transitions as a heat-accumulating substance. *Proc. of the X International Scientific and Technical Conference “Low-Temperature and food Technologies in the 21st Century”*, 2021, pp. 176–181. (in Russian)
21. Patanka S. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. Washington, DC: CRC Press, 1980. 214 p. <https://doi.org/10.1201/9781482234213>
22. Priyanshu G., Dutta A., Verma V., Thangamani I. Enthalpy porosity method for CFD simulation of natural convection phenomenon for phase change problems in the molten pool and its importance during melting of solids. *Proc. of the COMSOL Conference in Bangalore*, 2013.
23. Piliipenko N.V. Uncertainty of non-stationary heat flux recovery by parametric identification of differential-difference model of heat transmission. *Journal of Instrument Engineering*, 2017, vol. 60, no. 7,

- melting of solids // Proc. of the COMSOL Conference in Bangalore, 2013.
23. Пилипенко Н.В. Неопределенность восстановления нестационарного теплового потока путем параметрической идентификации дифференциально-разностных моделей теплопереноса // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. 2017. Т. 60. № 7. С. 664–671. <https://doi.org/10.17586/0021-3454-2017-60-7-664-671>
 24. Самарский А.А., Моисеенко Б.Д. Экономичная схема сквозного счета для многомерной задачи Стефана // Журнал вычислительной математики и математической физики. 1965. Т. 5. № 5. С. 816–827.
 25. Пилипенко Н.В., Заричняк Ю.П., Иванов В.А., Халыavin А.М. Параметрическая идентификация дифференциально-разностных моделей теплопереноса в одномерных телах на основе алгоритмов фильтра Калмана // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2020. Т. 20. № 4. С. 584–588. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2020-20-4-584-588>
 26. Кириллов К.В., Пилипенко Н.В. Алгоритмы программ для решения прямых и обратных задач теплопроводности при использовании дифференциально-разностных моделей // Научно-технический вестник Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики. 2010. № 5(69). С. 106–109.
 27. Пилипенко Н.В., Колодийчук П.А., Заричняк Ю.П. Дифференциально-разностная модель теплопереноса в твердых телах с использованием метода параметрической идентификации // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2022. Т. 22. № 6. С. 1237–1240. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2022-22-6-1237-1240>
 28. Курбатова Г.И. О расчете оледенения поверхностей в морской воде // Вестник Санкт-Петербургского университета. Прикладная математика. Информатика. Процессы управления. 2018. Т. 14. № 3. С. 186–199. <https://doi.org/10.21638/11702/spbu10.2018.301>
 29. Дружинин П.В., Коричев А.А., Косенков И.А., Юрчик Е.Ю. Математическая модель процесса разрядки теплового аккумулятора фазового перехода // Техничко-технологические проблемы сервиса. 2009. № 4(10). С. 17–22.
 - pp. 664–671. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/0021-3454-2017-60-7-664-671>
 24. Samarskii A.A., Moiseyenko B.D. An economic continuous calculation scheme for the stefan multidimensional problem. *USSR Computational Mathematics and Mathematical Physics*, 1965, vol. 5, no. 5, pp. 43–58. [https://doi.org/10.1016/0041-5553\(65\)90004-2](https://doi.org/10.1016/0041-5553(65)90004-2)
 25. Pilipenko N.V., Zarichnyak Yu.P., Ivanov V.A., Khalyavin A.M. Parametric identification of differential-difference models of heat transfer in one-dimensional bodies based on Kalman filter algorithms. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2020, vol. 20, no. 4, pp. 584–588. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2020-20-4-584-588>
 26. Kirillov K., Pilipenko N. Solution algorithms for direct and backward heat conductivity problems by means of differential-difference models. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2010, no. 5(69), pp. 106–109. (in Russian)
 27. Pilipenko N.V., Kolodiychuk P.A., Zarichnyak Yu.P. Differential-difference model of heat transfer in solids using the method of parametric identification. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2022, vol. 22, no. 6, pp. 1237–1240. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2022-22-6-1237-1240>
 28. Kurbatova G.I. On the calculation of surfaces glaciation in seawater. Vestnik of Saint Petersburg University. *Applied Mathematics. Computer Science. Control Processes*, 2018, vol. 14, no. 3, pp. 186–199. (in Russian). <https://doi.org/10.21638/11702/spbu10.2018.301>
 29. Druzhinin P.V., Korichev A.A., Kosenkov I.A., Iurchik E.Iu. Mathematical model of the process of discharging a phase transition thermal accumulator. *Tehniko-tehnologicheskie problemy servisa*, 2009, no. 4(10), pp. 17–22. (in Russian)

Авторы

Пилипенко Николай Васильевич — доктор технических наук, профессор, доцент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 7006938207](https://orcid.org/0000-0001-9328-3166), <https://orcid.org/0000-0001-9328-3166>, pilipenko38@mail.ru

Колодийчук Павел Андреевич — ассистент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 58038475100](https://orcid.org/0000-0002-9984-1613), <https://orcid.org/0000-0002-9984-1613>, pkolodiychuk@itmo.ru

Захарова Виктория Юрьевна — кандидат технических наук, доцент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 57216971647](https://orcid.org/0000-0002-8554-3260), <https://orcid.org/0000-0002-8554-3260>, vizakharova@itmo.ru

Файзуллин Рафаэль Олегович — аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 57216968372](https://orcid.org/0000-0002-3045-4447), <https://orcid.org/0000-0002-3045-4447>, rofaizullin@itmo.ru

Authors

Nikolai V. Pilipenko — D.Sc, Professor, Associate Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 7006938207](https://orcid.org/0000-0001-9328-3166), <https://orcid.org/0000-0001-9328-3166>, pilipenko38@mail.ru

Pavel A. Kolodiychuk — Asistant, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 58038475100](https://orcid.org/0000-0002-9984-1613), <https://orcid.org/0000-0002-9984-1613>, pkolodiychuk@itmo.ru

Victoria Yu. Zakharova — PhD, Associate Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 57216971647](https://orcid.org/0000-0002-8554-3260), <https://orcid.org/0000-0002-8554-3260>, vizakharova@itmo.ru

Rafael O. Faizullin — PhD Student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 57216968372](https://orcid.org/0000-0002-3045-4447), <https://orcid.org/0000-0002-3045-4447>, rofaizullin@itmo.ru

Статья поступила в редакцию 19.01.2024

Одобрена после рецензирования 01.04.2024

Принята к печати 16.05.2024

Received 19.01.2024

Approved after reviewing 01.04.2024

Accepted 16.05.2024



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-513-519

УДК 004.942, 519.8, 658.51

Применение теории нечетких множеств при решении задач управления временным ресурсом радиолокационной станции мониторинга космического пространства

Юрий Владимирович Бабкин¹, Глеб Петрович Зверев²,
Александр Васильевич Тимошенко³✉, Анатолий Юрьевич Перлов⁴,
Марат Фатыхович Булатов⁵

¹ АО «НПО дальней радиолокации», Москва, 127083, Российская Федерация

^{2,3,4,5} Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Российская Федерация

¹ yuvlababkin@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0002-1603-5374>

² glebzverev2001@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0003-3634-6169>

³ u567ku78@gmail.com✉, <https://orcid.org/0000-0002-9791-142X>

⁴ laperlov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8480-3772>

⁵ bulatov_agu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7839-8416>

Аннотация

Введение. Современные радиолокационные станции (РЛС) мониторинга космического пространства одновременно решают по несколько разноплановых задач обнаружения и сопровождения большого числа объектов. Данное обстоятельство обуславливает актуальность оптимизации распределения временного ресурса между задачами в условиях большого потока объектов мониторинга. Анализ потенциальных возможностей существующих методов распределения временного ресурса между текущими задачами РЛС показал, что распределение ресурса, основанное на статически заданной системе приоритетов целей, не позволяет оптимально управлять временным ресурсом. В работе представлен оригинальный способ решения задачи динамического распределения временного ресурса между задачами РЛС, основанный на использовании теории нечетких множеств. Показано, что использование математического аппарата нечеткой логики позволяет учитывать влияние на функционирование РЛС особенностей режимов работы РЛС, в том числе для высокоточного измерения координат космического объекта. Также теория нечетких множеств учитывает текущие значения характеристик РЛС и деструктивное влияние ряда внешних параметров в реальном масштабе времени. **Метод.** Задача управления временным ресурсом РЛС формализуется как поиск оптимального расписания работы станции в эфире (распределения ресурса между задачами) с целью минимизации количества пропусков целей. Для решения этой задачи применяется теория нечетких множеств, что позволяет учесть неопределенность и динамику изменения количества космических объектов в секторе обзора РЛС. **Основные результаты.** Приведено описание основных операций алгоритма управления ресурсом РЛС, продемонстрированы результаты работы алгоритма, обеспечивающие оптимальное распределение между текущими задачами. **Обсуждение.** В отличие от известных методов распределения временного ресурса между текущими задачами РЛС, использование теории нечетких множеств применительно к задаче управления временным ресурсом РЛС позволяет гибко реагировать на изменения внешних условий выполнения задач в условиях временных ограничений. В перспективе данный подход может быть адаптирован и применен в других областях, где существует необходимость оптимизации ресурсов при условии их ограниченности и неопределенности внешних факторов.

Ключевые слова

РЛС, временной ресурс, мониторинг космического пространства, нечеткие множества

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ, проект № 24-Ш01-04.

Ссылка для цитирования: Бабкин Ю.В., Зверев Г.П., Тимошенко А.В., Перлов А.Ю., Булатов М.Ф. Применение теории нечетких множеств при решении задач управления временным ресурсом радиолокационной станции мониторинга космического пространства // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 3. С. 513–519. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-513-519

Management of space surveillance radar temporal resource on fuzzy set theory

Yuri V. Babkin¹, Gleb P. Zverev², Alexander V. Timoshenko³✉,
Anatoly Yu. Perlov⁴, Marat F. Bulatov⁵

¹ JSC “NPO Long-Range Radar”, Moscow, 127083, Russian Federation

^{2,3,4,5} Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russian Federation

¹ yuvlbabkin@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0002-1603-5374>

² glebzverev2001@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0003-3634-6169>

³ u567ku78@gmail.com✉, <https://orcid.org/0000-0002-9791-142X>

⁴ laperlov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8480-3772>

⁵ bulatov_agu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7839-8416>

Abstract

This paper addresses the problem of optimizing the use of temporal resources of a radar station (RS) under limited time resources. Special attention is given to the necessity of considering a multitude of compensatory optimality criteria when allocating the RS operating time. The proposed approach is based on the use of fuzzy set theory which represents an innovative solution in the context of this task. The task of managing the RS temporal resources is formulated as the search for an optimal work schedule among all potentially possible options. This schedule should minimize the values of all partial optimality criteria. Fuzzy set theory is applied to solve this problem, allowing for the consideration of uncertainty and variability in task execution conditions. An algorithm for managing the RS temporal resources was presented. The review results confirm the probable increase in efficiency, especially in conditions of acute shortage of temporal resources, ensuring their optimal distribution among current tasks. Furthermore, the algorithm enables decisions to be made about the possibility of performing special or additional tasks without compromising the main monitoring functions. The review of the proposed algorithm provides a basis for hypothesizing its advantages over traditional methods of managing the RS temporal resources. In particular, the use of fuzzy set theory allows for more flexible responses to changes in task execution conditions and enhances the overall adaptability of the system. In the future, this approach could be adapted and applied in other areas where there is a need for resource optimization under conditions of limitation and uncertainty of external factors.

Keywords

RLS, temporal resource, space monitoring, fuzzy sets

Acknowledgements

This work was done with the support of MSU Program of Development, Project No. 24-S01-04.

For citation: Babkin Yu.V., Zverev G.P., Timoshenko A.V., Perlov A.Yu., Bulatov M.F. Management of space surveillance radar temporal resource on fuzzy set theory. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 513–519 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-513-519

Введение

В последние годы решение задач мониторинга околоземного космического пространства стало более затруднительно в связи с усложнением космической обстановки [1]. Например, по сравнению с 2000 г. (по данным каталога NORAD) в 2020 году количество космических объектов (КО) увеличилось в два раза, и по прогнозам в ближайшие десятилетия будет возрастать с еще большей интенсивностью [2]. Кроме того, кластерные запуски КО, в том числе вывод на рабочие орбиты спутников системы StarLink, а также планирующихся европейского, российского и китайского аналогов [3], в еще большей степени усложняют функционирование радиолокационных станций (РЛС) мониторинга космического пространства, и тем самым затрудняют обеспечение требуемых значений их характеристик в целом.

На рис. 1 показаны задачи, решаемые функционирующей радиолокационной станцией.

Отметим, что степень деструктивного влияния реального космического фона на характеристики РЛС в значительной степени определяется и особенностями

режима функционирования РЛС мониторинга космического пространства.

Основными штатными режимами (задачами) являются: обзор барьерной зоны, характеризующийся поиском объектов космического пространства (ОКП); захват, сопровождение целей (с накоплением траекторной информацией, вычислением параметров движения и последующим сбросом с сопровождения) [4].

К специальным (дополнительным) задачам можно отнести: поиск и сопровождение ОКП, в том числе и высокоскоростных и маневрирующих объектов во всем секторе ответственности; обнаружение и сопровождение высокоорбитальных космических объектов (ВОКО) по целеуказанию; радиопортретирование КО.

Для каждой из перечисленных задач требуется выделение временного ресурса РЛС, который определяется количеством времени, затраченным РЛС для решения данной задачи. Время работы РЛС при мониторинге объектов складывается из отрезков времени циклов работы РЛС по каждому объекту, состоящих из периода излучения, ожидания и приема ответного сигнала. Такой временной цикл функционирования РЛС

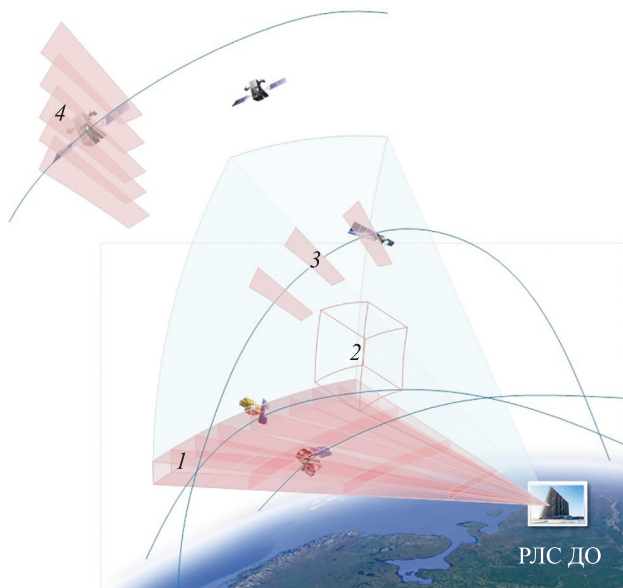


Рис. 1. Иллюстрация функционирования радиолокационной станции дальнего обнаружения (РЛС ДО) при решении различных задач:

- 1 — поиск космических объектов в карьерной зоне и их сопровождение; 2 — дополнительная зона поиска цели по указанию от командного пункта; 3 — сопровождение особо важных космических объектов через весь сектор ответственности; 4 — работа по высокоорбитальным космическим объектам

Fig. 1. Illustration of the functioning of the long range detection radar station in solving various problems:

- 1 — search for space objects in the quarry zone and their tracking; 2 — additional target search area as directed by the command post; 3 — escort of particularly important space objects across the entire sector of responsibility; 4 — work on high-orbit space objects

назовем заявкой. Существующие способы управления временными ресурсами РЛС основаны на составлении тактового расписания по принципу очереди, где каждая заявка имеет свой вес и приоритет, зависящий от длительности ожидания заявки в очереди на исполнение и типа КО. Тактовое расписание РЛС представляет собой последовательно выстроенные в ряд по времени заявки.

Данные способы в современных условиях функционирования РЛС дальнего обнаружения имеет следующие недостатки: приоритеты целей являются статическими; не учитывается текущая космическая обстановка (количество КО в секторе действия РЛС), текущее состояние РЛС и прочие факторы, имеющие влияние на пропускную способность локатора.

Вместе с тем существует потенциальная возможность повышения эффективности системы космического мониторинга в условиях кластерных пусков за счет реализации динамического управления временным ресурсом РЛС между решаемыми задачами на основе их приоритета. Однако реализация динамического управления временным ресурсом РЛС потребует оперативного и достоверного решения задачи определения приоритета задачи (в частности, при наблюдении КО — с учетом оценки длительности сопровождения объекта, оценки точности получаемой траекторной информации,

классификации объекта, факта идентификации объекта), а также внешних факторов и состояния РЛС фактически в реальном масштабе времени.

Таким образом, актуальной задачей является совершенствование существующих способов управления временным ресурсом РЛС с учетом совокупности факторов: приоритеты задач, космическая обстановка и состояние РЛС.

Алгоритм управления ресурсом РЛС

Целью работы является управление распределением временного ресурса РЛС между задачами для обеспечения оптимального решения штатных и дополнительных задач. Для работы РЛС в условиях большого потока целей и ограничения временного ресурса алгоритм распределения временного ресурса, в условиях его нехватки, должен: обеспечить минимизацию пропуска целей при максимизации характеристик РЛС; принимать решение о работе РЛС по специальным, дополнительным задачам — фактически выделять или совсем не выделять для решения задач требуемый объем ресурса.

В качестве исходных данных для решения задачи управления ресурсами РЛС космического мониторинга примем следующие величины:

- текущие параметры работы РЛС по штатным задачам (количество объектов на сопровождении);
- фактический период обзора зоны поиска;
- прогноз количества КО в секторе;
- команды от командного пункта (КП) на работу по дополнительной задаче.

Блок-схема алгоритма управления ресурсом РЛС приведена на рис. 2.

Последовательность этапов алгоритма заключается в следующем.

Этап 1. На основе данных о параметрах текущих задач РЛС оценивается количество временного ресурса, требуемое для решения этих задач.

Общий вид оценки объема временного ресурса для задачи имеет вид:

$$T = \frac{\tau N_a}{\delta t},$$

где τ — длительность реализации используемого сигнала зондирования; N_a — количество осматриваемых направлений; δt — периодичность зондирования. А также метрики качества выполнения задач.

Этап 2. Фазификация входных переменных. На основе заданных четких значений текущего состояния решения задач проводится процедура преобразования данных в нечеткие переменные (рис. 2).

Этап 3. Агрегирование подусловий, активизация подзаключений, агрегирование заключений. На данном этапе проводится процедура логического вывода. Для формирования нечеткого логического вывода была выбрана функция Мамдани, описываемая выражением

$$1 - k_j (i = \widehat{1}, n; x_i = a_{ijp}) = d_j,$$

где $a_{ijp} = \int_{x_i}^{x_{i-1}} \mu_{jp}(x_i)/x_i$ — нечеткий терм входа (принадлежит множеству условий); $\mu_{jp}(x)$ — функция при-

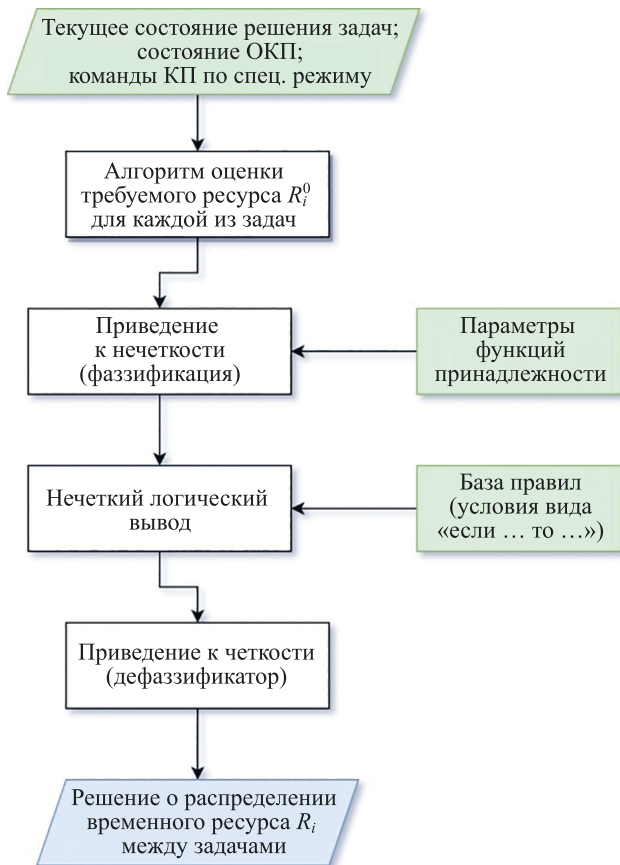


Рис. 2. Блок-схема алгоритма управления ресурсом радиолокационной станции.

R_i — распределение ресурса по задачам; R_i^0 — распределение в нулевой такт времени

Fig. 2. Block diagram of the radar station resource management algorithm.

R_i — resource distribution among tasks; R_i^0 — distribution at zero time step

надлежности входа к нечеткому терму a_j ; d_j — нечеткий терм вывода; k_j — весовой коэффициент ($\sum k_j = 1$); n — количество переменных; x_i — i -ая входная переменная.

Этап 4. Дефаззификация логического вывода выполняется по методу центра тяжести, описываемого формулой

$$x = \frac{\int x^* \mu(x) dx}{\int \mu(x) dx}. \quad (1)$$

где x^* — фиксированное значение из области определения, полученное в результате нечеткого вывода.

На данном этапе происходит обратное преобразование и нормирование нечетких значений к управляющим переменным. На выходе операции дефаззификации содержатся численные значения выделяемого ресурса для решения задач РЛС и решение о работе РЛС по специальным задачам.

Идея алгоритма управления временным ресурсом РЛС основана на динамической приоритизации задач и учете относительного изменения тактового расписания [5], что позволяет статистически оптимизировать расписание на каждом последующем этапе по постав-

ленным задачам. Статистическая оптимизация осуществляется путем изменения выделяемого ресурса для выполнения задач в соответствии с установленными приоритетами. После каждого этапа происходит анализ относительного изменения качества расписания, что позволяет алгоритму динамически адаптироваться к изменяющимся условиям и требованиям.

Таким образом, разработанный алгоритм с учетом неопределенности и изменяющихся условий имеет потенциальную возможность эффективно оптимизировать временные ресурсы для многофункциональных РЛС различного назначения [6–8].

Новизна предложенного подхода заключается в применении аппарата нечеткой логики для составления «тактового» машинного расписания, что отличает его от большинства известных методов использования нечетких множеств. Традиционно нечеткая логика и теория нечетких множеств находят широкое применение в задачах, связанных с классификацией объектов [9], принятием решений в условиях неопределенности, управлением и оптимизацией процессов, где ключевым аспектом является обработка нечеткой информации о свойствах объектов или процессов. Эти подходы часто ориентированы на обработку и интерпретацию нечетких данных, получаемых из внешних источников, и использование нечеткой логики для моделирования неопределенности входных данных.

В отличие от данных подходов, использование нечеткой логики для составления тактового машинного расписания открывает новые перспективы в области управления производственными процессами. Представленный алгоритм позволяет более гибко учитывать множество факторов производственной среды, таких как временные рамки, приоритет задач, доступность ресурсов и возможные задержки, применяя нечеткие правила для оптимизации процесса планирования. Таким образом, вместо статической классификации или анализа свойств объектов, нечеткая логика используется для динамического управления процессами, что делает возможным более точное и эффективное распределение ресурсов и времени на производстве.

Основные результаты

Предположим, что при решении задачи распределения ресурсов при ограниченном общем временном ресурсе имеется множество компенсированных критериев. Для РЛС такими критериями могут служить: поток КО через сектор действия, количество КО, находящихся на обслуживании, а также ряд показателей, отражающих состояние работы РЛС в реальном времени (среднее время ожидания исполнения заявок, коэффициент готовности и др.). Перечисленные критерии могут быть сформулированы как требование к некоторой целевой функции $f_i(x)$, $i = 1, \dots, n$ (x — допустимое расписание, n — число критериев модели), отражающей отклонение x от оптимального расписания. Оптимальным расписанием назовем x^* такое, что $f_i(x^*) \geq f_i(x^{**})$ для любых x^{**} из множества возможных расписаний для i -го критерия. Область определения целевой функции

$f_i(x)$ обозначим через D_x — множество всех потенциально возможных расписаний.

Задачу построения расписания рассмотрим, как поиск такого $x \in D_x$, при котором достигается минимум всех частных критериев оптимальности.

$$\begin{cases} -f_i(x) \rightarrow \min, i = 1, \dots, n \\ x \in D_x \end{cases} \quad (2)$$

Однако различные критерии часто противоречат друг другу (например, чем больше ресурса на сопровождение, тем выше точность, но при этом меньше ресурса на поиск). Следовательно, решения, в котором одновременно достигается минимум всех критериев, не существует или оно существует как редкое исключение. Потому решение подобных задач возможно найти в множестве $P_x \in D_x$, так называемых Парето-определенных [10] решений, состоящих из всех недоминируемых расписаний.

В контексте многокритериальной оптимизации, Парето-определенное множество представляет собой множество всех решений, для которых невозможно улучшить значение одного критерия без ухудшения значения другого. Такие решения называются Парето-оптимальными или недоминируемыми [11].

Формально решение А не доминирует над решением В, если оно не хуже В по всем критериям и лучше В хотя бы по одному критерию. Парето-определенное множество включает в себя все недоминируемые решения, которые представляют оптимальные компромиссы между различными критериями.

Во избежание неопределенности выбора критериев зачастую используется линейная свертка, сводящая многокритериальную задачу к однокритериальной [12]. Рассмотрим двухкритериальный подход [12] к оценке расписания x , в котором наравне с линейной сверткой частных критериальных показателей рассматривается их оценка сверху. Задача определения x ставится в следующем виде

$$\begin{cases} F_k(x) \rightarrow \min, k = 1, 2, \\ F_1(x) = \sum_{i=1}^n W_i f_i(x), \\ F_2(x) = \max_{i=1, \dots, n} [W_i f_i(x)], \\ x \in D_x \end{cases}$$

где $W_i \in [0, 1]$ — весовой коэффициент, отражающий относительный приоритет i -го критерия; $F_k(x)$, $k = 1, 2$ — частные критериальные показатели задачи; $F_1(x)$ — общая оценка расписания x ; $F_2(x)$ — максимальная (наихудшая) индивидуальная оценка расписания x .

Примем во внимание вид i -ой частной целевой функции

$$f_i(x) = \sum_{r \in R} w_{i,r} q_{i,r}(x) \quad i = 1, \dots, n,$$

где $w_{i,r} \in [0, 1]$ — весовой коэффициент, отражающий относительный приоритет r -го требования среди всех требований i -го критерия, $r \in R$; R — множество рас-

сматриваемых в задаче типов требований к расписанию; $q_{i,r}(x) \in [0, 1]$ — функция, отражающая степень выполнения r -го требования i -го субъекта в расписании x ; $q_{i,r}(x) = 0$, $q_{i,r}(x) = f_i(x)$, если требование выполнено полностью, и $q_{i,r}(x) = 1$ — не выполнено. С учетом выражений (1) и (2) задача принимает вид

$$\begin{cases} F_k(x) \rightarrow \min, k = 1, 2, \\ F_1(x) = \sum_{i=1}^n \sum_{r \in R} v_{i,r} q_{i,r}(x), \\ F_2(x) = \max_{i=1, \dots, n} \left[\sum_{r \in R} v_{i,r} q_{i,r}(x) \right], \\ v_{i,r} = w_{i,r} W_i, i = 1, \dots, n, r \in R, \\ x \in D_x. \end{cases}$$

В общем случае требования минимизации показателей $F_1(x)$ и $F_2(x)$ противоречивы, не доминируют друг над другом и принадлежат одному Парето-определенному множеству. Для вычисления общей оценки расписания $F_1(x)$ и оценки расписания со стороны компонент $F_2(x)$ были выбраны критерии с учетом требований к изделию и разработана система динамического управления на основе аппарата нечеткой логики.

В результате критерии, по которым принимается решение о распределении временного ресурса РЛС, могут быть следующими:

- мера загруженности РЛС по временному ресурсу для каждой из задач;
- количество целей на сопровождении в данный момент;
- априорная оценка количества объектов в секторе действия РЛС по данным каталога КО;
- команда и целеуказание от командного пункта для работы РЛС по дополнительной задаче, а также оценка требуемого временного ресурса для ее решения.

Для каждого из критериев, на основе которых алгоритм принимает решение о выделении той или иной задачи требуемого временного ресурса, составляется так называемая функция принадлежности. Функция принадлежности описывает в парадигме нечетких множеств принадлежность лингвистической оценки конкретным числовым характеристикам выбранного показателя. Другими словами, функции принадлежности описывают степень принадлежности утверждения (например: большое количество КО в секторе действия РЛС) конкретным числам (конкретной величине количества КО в секторе действия РЛС).

На рис. 3 приведен пример функции принадлежности для критерия «требуемый ресурс для сопровождения целей».

На основе нечеткой логики определено соответствие лингвистической оценки количества требуемого временного ресурса для выполнения задачи по сопровождению целей (терм-множество). Получено соответствие лингвистическим понятиям: «достаточное количество временного ресурса для сопровождения целей»; «достаточное количество временного ресурса для работы только по важным целям»; «временного ресурса РЛС недопустимо мало для выполнения задач захвата

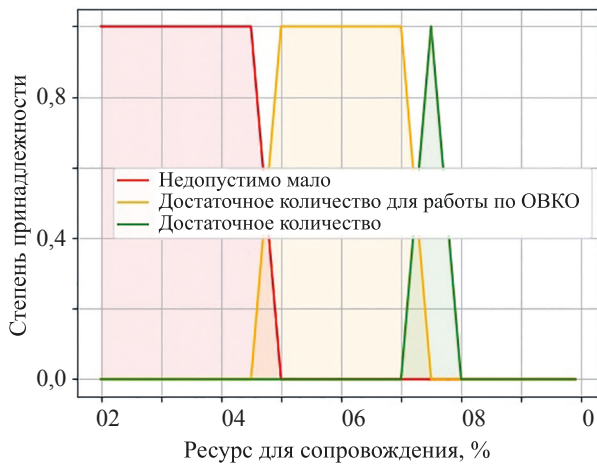


Рис. 3. Пример функции принадлежности для показателя «требуемый ресурс для сопровождения целей»

Fig. 3. Resource for tracking the objects

и сопровождения, соответствующим количественным оценкам». Также определены функции принадлежности для критериев «количество целей в секторе», «требуемый объем временного ресурса для работы по ВОКО» и др.

База правил является основой для проведения операций генерации нечеткого вывода. База представляет собой набор правил (условий) составления расписания работы РЛС по задачам. Правила должны быть основаны на перечисленных критериях распределения временного ресурса. В рамках настоящей работы правила могут устанавливать порядок выделения временного ресурса РЛС на задачи обзора, сопровождения, а также задавать условия начала/конца работы РЛС по дополнительным задачам. Правила должны составляться для каждой РЛС исходя из требований, количественных оценок потока КО через сектор ответственности, порядке взаимодействия с вышестоящим командным пунктом.

База правил состоит из двух элементов: предпосылок (условий) и заключений (выводов) вида: «если..., то...». Когда все предпосылки определенного правила выполняются или являются истинными, то активируются подзаключения (указанные в заключении правила) логический выводом.

Литература

1. Методы наблюдения и модели космического мусора / под науч. ред. Г.Г. Райкунова. М.: Физматлит, 2014. 248 с.
2. Левкина П.А. Физические и орбитальные характеристики объектов космического мусора по данным оптических наблюдений: диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук. Институт Астрономии РАН, 2016 [Электронный ресурс]. URL: <http://www.gaoran.ru/russian/diss/LevkinaPA.pdf>, свободный. Яз. рус. (дата обращения: 03.09.2023).
3. Вениаминов С.С., Червонов А.М. Космический мусор - угроза человечеству. М.: Изд-во ИКИ РАН, 2012. 192 с.
4. Саврасов Ю.С. Алгоритмы и программы в радиолокации. М.: Радио и Связь, 1985. 216 с.
5. Biacino L., Gerla G. Fuzzy Logic, Continuity and Effectiveness // Archive for Mathematical Logic. 2002. V. 41. N 7. P. 643–667. <https://doi.org/10.1007/s001530100128>

Правила должны определять условия начала/конца работы РЛС в специальных режимах, условия распределения ресурсов между штатными задачами РЛС.

В качестве входных параметров определим следующие показатели: параметры и состояние решения текущих задач РЛС, позволяющие оценить количество временного ресурса, которое необходимо для их успешного выполнения на ближайший отрезок времени; оценка и прогноз на ближайший отрезок времени текущей ситуации в околоземном космическом пространстве (прогноз количества КО в секторе действия РЛС); команды и целеуказания от командного пункта для работы РЛС в специальном режиме (ВОКО, радиопортретирование и др.).

Таким образом, решение задачи управления временным ресурсом РЛС может быть получено с использованием теории нечетких множеств. Доля временного ресурса, отводимая на решаемую задачу, будет определена с учетом текущих приоритетов, изменяемых в соответствии с установленными правилами. Ожидается, что данный подход позволит учесть динамические изменения космической обстановки, и минимизировать негативные последствия нехватки временного ресурса.

В отличие от существующих алгоритмов, в которых распределение временного ресурса основано на составлении тактового расписания за счет статически определенных приоритетов, предлагаемый алгоритм позволяет: оптимизировать работу РЛС на основе набора критериев оценки эффективности ее работы в целом; принимать решение о работе РЛС по специальным задачам; рассмотреть влияние предложенного алгоритма на показатели отказоустойчивости, восстановление работоспособности системы [13, 14].

Заключение

Предложен алгоритм управления временным ресурсом радиолокационной станции, который решает задачу распределения временного ресурса радиолокационной станции между текущими задачами. Рассмотренный подход основан на использовании теории нечетких множеств. Суть алгоритма заключается в принятии решения о выделении временного ресурса для наиболее приоритетных текущих задач.

References

1. *Observation Methods and Models of Space Debris*. Ed. by G.G. Raikunov. Moscow, Fizmatlit Publ., 2014, 248 p. (in Russian)
2. Levkina P.A. *Physical and orbital characteristics of space debris objects based on optical observation data*. Dissertation for the degree of candidate of physical and mathematical sciences. Institute of Astronomy of the Russian Academy of Sciences, 2016. Available at: <http://www.gaoran.ru/russian/diss/LevkinaPA.pdf> (accessed: 03.09.2023). (in Russian)
3. Veniaminov S.S., Chervonov A.M. *Space Debris is a Threat to Common Humanity*. Moscow, Space Research Institute Publ., 2012, 192 p. (in Russian)
4. Savrasov Yu.S. *Algorithms and Programs in Radio Detecting and Ranging*. Moscow, Radio i Svyaz' Pub., 1985, 216 p. (in Russian)
5. Biacino L., Gerla G. Fuzzy Logic, Continuity and Effectiveness. *Archive for Mathematical Logic*, 2002, vol. 41, no. 7, pp. 643–667. <https://doi.org/10.1007/s001530100128>

6. Laborie P., Rogerie J., Shaw P., Vilim P. IBM ILOG CP optimizer for scheduling // *Constraints*, 2018, V. 23, N 2, P. 210–250. <https://doi.org/10.1007/s10601-018-9281-x>
7. Ведяков А.А., Милованович Е.В., Слита О.В., Тertychny-Dauri В.Ю. Вариационная задача адаптивного оптимального управления. Теоретический и прикладной компьютерный анализ // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2023. Т. 23. № 2. С. 252–262. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2023-23-2-252-262>
8. Бессмертный И.А. Теоретико-множественный подход к логическому выводу в базах знаний // Научно-технический вестник Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики. 2010. № 2(66) С. 43–48.
9. Татарникова Т.М., Архипцев Е.Д. Алгоритм контроллера нечеткой логики для размещения файлов в системе хранения данных // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2023. Т. 23. № 6. С. 1171–1177. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2023-23-6-1171-1177>
10. Лазарев А.А., Гафаров Е.Р. Теория расписаний. Задачи и алгоритмы. М.: МГУ им. Ломоносова, 2011. 222 с.
11. Догадина Е.П., Кропотов Ю.А. Определение Парето-оптимального множества реализации работы на примере применения генетического алгоритма // Системы управления, связи и безопасности. 2015. № 4. С. 142–149.
12. Безгинов А.Н., Трегубов С.Ю. Многокритериальный подход к оценке расписания занятий на основе нечёткой логики // Проблемы управления. 2011. № 2. С. 52–59.
13. Богатырев В.А., Богатырев С.В., Богатырев А.В. Оценка готовности компьютерной системы к своевременному обслуживанию запросов при его совмещении с информационным восстановлением памяти после отказов // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2023. Т. 23. № 3. С. 608–617. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2023-23-3-608-617>
14. Bogatyrev V.A., Bogatyrev S.V., Bogatyrev A.V. Reliability and timeliness of servicing requests in infocommunication systems, taking into account the physical and information recovery of redundant storage devices // *Proc. of the 2022 International Conference on Information, Control, and Communication Technologies (ICCT)*. 2022. P. 1–4. <https://doi.org/10.1109/icct56057.2022.9976800>
6. Laborie P., Rogerie J., Shaw P., Vilim P. IBM ILOG CP optimizer for scheduling. *Constraints*, 2018, vol. 23, no. 2, pp. 210–250. <https://doi.org/10.1007/s10601-018-9281-x>
7. Vedyakov A.A., Milovanovich E.V., Slita O.V., Tertychny-Dauri V.Yu. Variational problem of adaptive optimal control. Theoretical and applied computer analysis. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2023, vol. 23, no. 2, pp. 252–262. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2023-23-2-252-262>
8. Bessmertniy I. A Set-theoretic approach to the logical inference in knowledge bases. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2010, no. 2(66), pp. 43–48. (in Russian)
9. Tatarnikova T.M., Arkhipsev E.D. Fuzzy logic controller algorithm for placing files in a data storage system. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2023, vol. 23, no. 6, pp. 1171–1177. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2023-23-6-1171-1177>
10. Lazarev A.A., Gafarov E.R. *Scheduling Theory. Problems and Algorithms*. Moscow, Lomonosov Moscow State University, 2011, 222 p. (in Russian)
11. Dogadina E.P., Kropotov Yu.A. Determination steamed ensemble to realization of the work on example of the using the genetic algorithm. *Systems of Control, Communication and Security*, 2015, no. 4, pp. 142–149. (in Russian)
12. Bezginov A.N., Tregubov S.Yu. Exploring the existing approaches for evaluating the quality of university course timetables and description of the novel multi-criteria approach based on fuzzy logic. *Control Sciences*, 2011, no. 2, pp. 52–59. (in Russian)
13. Bogatyrev V.A., Bogatyrev S.V., Bogatyrev A.V. Assessment of the readiness of a computer system for timely servicing of requests when combined with information recovery of memory after failures. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2023, vol. 23, no. 3, pp. 608–617. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2023-23-3-608-617>
14. Bogatyrev V.A., Bogatyrev S.V., Bogatyrev A.V. Reliability and timeliness of servicing requests in infocommunication systems, taking into account the physical and information recovery of redundant storage devices. *Proc. of the 2022 International Conference on Information, Control, and Communication Technologies (ICCT)*, 2022, pp. 1–4. <https://doi.org/10.1109/icct56057.2022.9976800>

Авторы

Бабкин Юрий Владимирович — начальник лаборатории, АО «НПО дальней радиолокации», Москва, 127083, Российская Федерация, [sc 57223594905](https://orcid.org/0009-0002-1603-5374), <https://orcid.org/0009-0002-1603-5374>, yuvlababkin@yandex.ru

Зверев Глеб Петрович — студент, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Российская Федерация, <https://orcid.org/0009-0003-3634-6169>, glebzverev2001@gmail.com

Тимошенко Александр Васильевич — доктор технических наук, профессор, старший преподаватель, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Российская Федерация, [sc 57217674240](https://orcid.org/0000-0002-9791-142X), <https://orcid.org/0000-0002-9791-142X>, u567ku78@gmail.com

Перлов Анатолий Юрьевич — кандидат технических наук, старший преподаватель, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Российская Федерация, [sc 57215321304](https://orcid.org/0000-0001-8480-3772), <https://orcid.org/0000-0001-8480-3772>, laperlov@yandex.ru

Булатов Марат Фатыхович — доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Российская Федерация, [sc 7003529716](https://orcid.org/0000-0001-7839-8416), <https://orcid.org/0000-0001-7839-8416>, bulatov_agu@mail.ru

Authors

Yuri V. Babkin — Head of Laboratory, JSC “NPO Long-Range Radar”, Moscow, 127083, Russian Federation, [sc 57223594905](https://orcid.org/0009-0002-1603-5374), <https://orcid.org/0009-0002-1603-5374>, yuvlababkin@yandex.ru

Gleb P. Zverev — Student, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russian Federation, <https://orcid.org/0009-0003-3634-6169>, glebzverev2001@gmail.com

Alexander V. Timoshenko — D.Sc., Professor, Senior Lecturer, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russian Federation, [sc 57217674240](https://orcid.org/0000-0002-9791-142X), <https://orcid.org/0000-0002-9791-142X>, u567ku78@gmail.com

Anatoly Yu. Perlov — PhD, Senior Lecturer, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russian Federation, [sc 57215321304](https://orcid.org/0000-0001-8480-3772), <https://orcid.org/0000-0001-8480-3772>, laperlov@yandex.ru

Marat F. Bulatov — D.Sc., Professor, Chief Researcher, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russian Federation, [sc 7003529716](https://orcid.org/0000-0001-7839-8416), <https://orcid.org/0000-0001-7839-8416>, bulatov_agu@mail.ru

Статья поступила в редакцию 20.01.2024
Одобрена после рецензирования 02.04.2024
Принята к печати 24.05.2024

Received 20.01.2024
Approved after reviewing 02.04.2024
Accepted 24.05.2024



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-520-527

УДК 531.01:612.766

Количественная оценка и моделирование биомеханических характеристик голеностопного сустава

Виктор Михайлович Мусалимов¹✉, Светлана Юрьевна Перепелкина²,
Елена Николаевна Гапеева³, Мати Аадусевич Паасуке⁴, Яан Яанович Эрелине⁵,
Михаил Александрович Ерофеев⁶

^{1,6} Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, 199178, Российская Федерация

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 195251, Российская Федерация

^{3,4,5} Тартуский университет, Тарту, 50090, Эстония

¹ musvm@ya.ru✉, <https://orcid.org/0000-0002-6461-0364>

² perepelkina_sy@spbstu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2455-2670>

³ helena.gapeyeva@ut.ee, <https://orcid.org/0000-0001-8160-0195>

⁴ mati.paasuke@ut.ee, <https://orcid.org/0000-0001-9465-2605>

⁵ jaan.ereline@ut.ee, <https://orcid.org/0000-0002-2252-8928>

⁶ mr.mikhail-erofeev@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0003-0706-8577>

Аннотация

Введение. Рассмотрена методика расчета биомеханических характеристик голеностопного сустава: жесткости сустава и моментов инерции стопы. В основу исследований положены экспериментальные данные сгибания-разгибания-ротации голеностопного сустава и реакций стопы при ходьбе, полученные в лаборатории кинезиологии и биомеханики Тартуского университета Эстонии. **Метод.** При расчете моментов инерции стопы применен закон сохранения кинетического момента с использованием данных о реакции стопы и последующей оценки импульса реактивной силы. Для оценки жесткости голеностопного сустава использованы данные эксперимента в фазе переноса стопы. **Основные результаты.** На основании экспериментальных данных реакций ступни и данных маркеров по угловым перемещениям рассчитаны моменты инерции стопы относительно двух осей голеностопного сустава. Для оценки жесткости сустава использованы данные эксперимента в фазе переноса стопы с последующим моделированием ее движения в этой фазе. **Обсуждение.** Результаты исследования могут помочь в разработке роботов с нижними конечностями. Кроме того, линейку данных по жесткостям голеностопного сустава можно использовать в качестве основы при разработке протоколов реабилитации сустава для конкретного пациента.

Ключевые слова

голеностопный сустав, сгибание/разгибание, ротация, передаточные отношения, момент инерции, жесткость

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 124041500009-8).

Ссылка для цитирования: Мусалимов В.М., Перепелкина С.Ю., Гапеева Е.Н., Паасуке М.А., Эрелине Я.Я., Ерофеев М.А. Количественная оценка и моделирование биомеханических характеристик голеностопного сустава // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 3. С. 520–527. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-520-527

Quantification and modeling of ankle biomechanical characteristics

Viktor M. Musalimov¹✉, Svetlana Yu. Perepelkina², Elena N. Gapeeva³, Mati Paasuke⁴,
Jaan J. Ereline⁵, Mikhail A. Erofeev⁶

^{1,6} Institute for Problems in Mechanical Engineering of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 199178, Russian Federation

² Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, 195251, Russian Federation

^{3,4,5} University of Tartu, Tartu, 50090, Estonia

¹ musvm@ya.ru✉, <https://orcid.org/0000-0002-6461-0364>

² perepelkina_sy@spbstu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2455-2670>

³ helena.gapeyeva@ut.ee, <https://orcid.org/0000-0001-8160-0195>

⁴ mati.paasuke@ut.ee, <https://orcid.org/0000-0001-9465-2605>

⁵ jaan.ereline@ut.ee, <https://orcid.org/0000-0002-2252-8928>

⁶ mr.mikhail-erofeev@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0003-0706-8577>

Abstract

Calculation method for ankle joint biomechanical characteristics is developed: gear relation, ankle joint rigidity, foot inertia moment. The basis of research is the experimental data on flexion-extension-rotation movement of ankle joint and foot walking reaction obtained in the laboratory of kinesiology and biomechanics of the Tartu University, Estonia. Conservation principles of angular momentum were used for foot inertia moments calculation. Angular momentum was calculated according to foot reaction and further estimation of reactive force impulse data. The free transfer dynamics method (FTD-method) was suggested that allowed assessing ankle joint rigidity. Ankle joint gear relation has been calculated for the first time. Foot inertia moments in reference to two ankle joint axes have been calculated on the basis of foot reaction experimental data and angular movement markers data. Experimental data in the phases of foot transfer with further foot movement modeling in this phases have been used in order to assess ankle joint rigidity. Practical relevance of this research is defined by the perspective of further researches and experiments, for example, with the usage of inertial sensors for personalized walk data assessment for patients with remote condition monitoring and information transfer to rehabilitation centers. The given assessments of ankle joint rigidity are useful for biomechatronic systems engineering.

Keywords

ankle joint, flexion/extension, rotation, gear relation, inertia moment, stiffness

Acknowledgements

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. 124041500009-8).

For citation: Musalimov V.M., Perepelkina S.Yu., Paasuke M.A., Gapeeva E.N., Ereline J.J., Erofeev M.A. Quantification and modeling of ankle biomechanical characteristics. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 520–527 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-520-527

Введение

Исследование биомеханики стопы и голеностопного сустава (ГСС) важно для понимания функционирования нижней конечности. В настоящей работе выполнен последовательный анализ кинематики ГСС при ходьбе по динамометрической платформе. Синтез силовых и кинематических данных дал основание развитию подходов определения моментов инерции ступни, а также жесткости ГСС, как комбинированного сопротивления мышц, костей и связок. Подобные исследования способствуют обновлению экспериментальных данных и развитию теоретической базы синтеза биомехатронных и робототехнических систем. Полученная база полезна для специалистов медицинских и спортивных областей — при создании протоколов реабилитации, а также при планировании достижимых травмобезопасных показателей [1–6], в том числе скоростей, усилий, действий у пациентов и спортсменов. Научный подход позволил установить связи между кинематическими параметрами опорно-двигательной системы и ее возможностями как динамической системы [7–10]. Особое внимание уделено исследованию ротаций ГСС. Данному вопросу посвящены работы [1, 2, 5], где ротация таранной и пяточной костей представлена как преобразование крутящего момента нижней конечности.

Использование аппаратно-компьютерных средств обработки информации [11–14] позволило перейти к синтезу данных кинематики и динамики с целью получения расчетных физико-механических характеристик ГСС и определить направление работ по созданию соответствующих биомехатронных систем. Цель работы — развитие методики определения биомеханических характеристик ГСС.

Кинематика голеностопного сустава

Для исследования используем экспериментальные данные по подошвенно-тыльному разгибанию-сгибанию (AnkleDorsiPlantarflex) и угловой ротации стопы (FootProgressionAngle) обеих ног: левой и правой. На рис. 1 изображена циклограмма шага.

Система координат представлена в сагиттальной плоскости двумя ортогональными осями, одна из которых жестко связана с осью голени. Отметим, что 60 % цикла шага (рис. 1) обозначают только последовательность конфигураций ГСС в фазе контакта с опорной поверхностью. При пяточном контакте наблюдается подошвенное разгибание — угол ψ_1 , при носочном контакте — тыльное сгибание с отсчетным углом ψ_2 . Третья конфигурация вписывается в ортогональные оси принятой системы координат — полное опирание

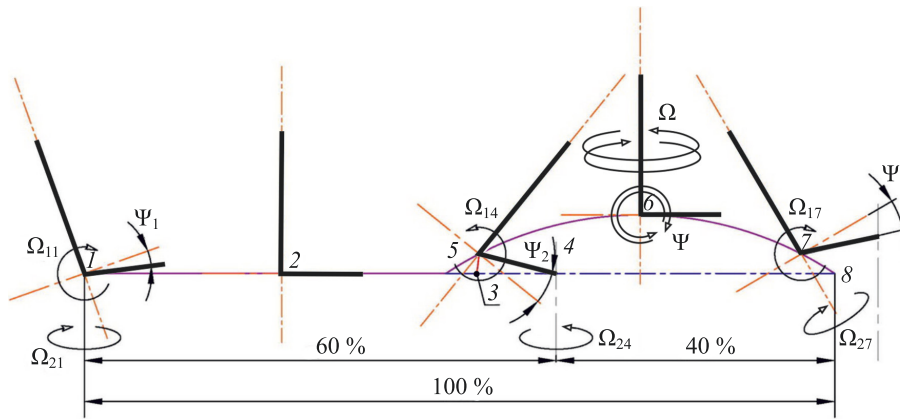


Рис. 1. Циклограмма шага: полный цикл шага (100 %); доли циклов шага при контакте (60 %) и при переносе стопы (40 %).

1 — пяточный контакт; 2 — полное опирание стопы; 3 — точка в момент перехода на носочную опору; 4 — точка предельного носочного контакта; 5 — точка в момент перехода в фазу переноса стопы; 6, 7 — точки в фазе переноса; 8 — точка пяточного контакта в момент завершения фазы переноса; Ω , Ψ — колебательные движения в точке 6

Fig. 1. Step cyclogram: full step cycle (100 %); proportion of step cycles during contact (60 %) and during foot swing (40 %).

1 — heel contact; 2 — full support of the foot; 3 — point at the moment of transition to the toe support; 4 — point of extreme toe contact; 5 — point at the moment of transition to the swing phase of the foot; 6, 7 — points in the transfer phase; 8 — point of heel contact at the end of the swing phase; Ω , Ψ — oscillatory movements at point 6

стопы. В целях удобства образного представления эти конфигурации на рисунке пространственно разнесены. При опоре на пятку возникает вращающий момент в сагиттальной плоскости и сопутствующий вращающий момент в опорной плоскости. Введем обозначения соответствующих угловых скоростей: Ω_{11} , Ω_{21} , рад/с. Первые индексы соотносятся с плоскостями, вторые — с обозначениями точек. При опоре на носок также возникают вращающие моменты. В опорной плоскости моменту соответствует угловая скорость Ω_{24} , а в сагиттальной плоскости — Ω_{14} . Фаза переноса стопы обозначена условной дугой с точками 5, 6, 7, 8. В этой фазе ступня совершает колебательные движения: $\Omega(t)$ — относительно оси, связанной с голенью и $\Psi(t)$ — в сагиттальной плоскости.

Отрезок прямой с граничными точками 3, 8 определяет длину шага. В работе использованы синхронизированные экспериментальные данные системы для захвата движений по исследованию кинематики ходьбы и динамометрической системы.

На рис. 2 представлены графики угловых сгибаний (тыльного и подошвенного — стопы для левой ноги в сагиттальной плоскости и ротационных поворотов в плоскости опоры одного из участников экспериментального проекта: $m = 70$ кг, $r = 0,2$ м (масса испытуемого и размер его ступни). Точки 1 и 7 (рис. 2) соответствуют моментам подошвенного сгибания стопы по аналогии с рис. 1.

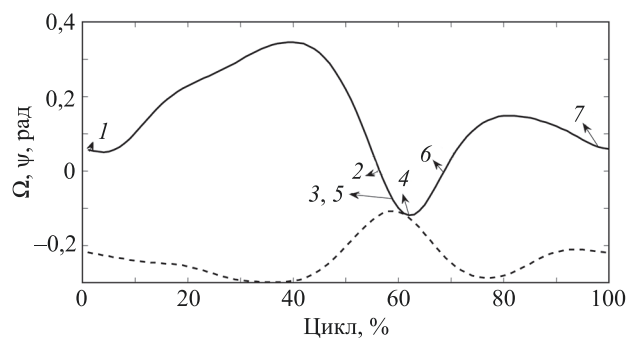


Рис. 2. Графики тыльного и подошвенного угловых сгибаний стопы (сплошная линия) для левой ноги в сагиттальной плоскости и ротационных поворотов в плоскости опоры (пунктирная линия)

Fig. 2. Ankle Dorsi-Plantarflexion: graphs of dorsiflexion and plantar flexion of the foot (solid line) for the left leg in the sagittal plane and rotational turns in the plane of support (dashed line)

В табл. 1 представлены значения измеренных величин. Величина t позволяет от меры цикла оси абсцисс переходить к мере времени. Так, например, для левой ноги доле цикла шага соответствует величина, равная отношению $t_l = 0,49/100$. А для правой ноги — отношению $t_r = 0,44/100$.

Используем для расчетов оценки угловых скоростей Ω_{14} и Ω_{25} . Линеаризируем ветви кривых на фрагментах цикла 40–60 % с использованием мер t_l и t_r . Тогда полу-

Таблица 1. Исходные данные

Table 1. Initial date

Нога	Измеренные величины			
	Длина стопы r , м	Скорость движения испытуемого v , м/с	Длина шага S , м	Время цикла шага t , с
Левая	0,2	1,38	0,68	0,49
Правая	0,2	1,45	0,65	0,44

Таблица 2. Расчетные значения угловых скоростей и частот собственных колебаний

Table 2. Calculated values of angular velocities and frequencies natural

Нога	Рассчитанные величины				
	$\Omega_{14}, \text{c}^{-1}$	$\Omega_{24}, \text{c}^{-1}$	W	k, c^{-1}	p, c^{-1}
Левая	4,11	2,41	1,67	15,57	40,80
Правая	3,30	4,52	0,73	36,22	32,61

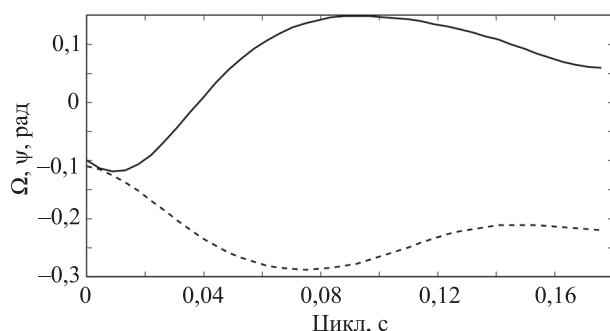


Рис. 3. Бесконтактная колебательная фаза стопы: тыльного и подошвенного угловые сгибания стопы (сплошная линия) для левой ноги в сагиттальной плоскости и ротационных поворотов в плоскости опоры (пунктирная линия)

Fig. 3. Non-contact oscillatory phase of the foot: dorsiflexion and plantar flexion of the foot (solid line) for the left leg in the sagittal plane and rotational turns in the plane of support (dashed line)

чим при расчете тангенсов углов наклона прямых — искомые угловые скорости. Значения угловых скоростей и передаточных отношений $W = \Omega_{14}/\Omega_{24}$, представлены в табл. 2.

Фаза переноса стопы 60–100 % с учетом меры времени соответствует значениям от 0 до 0,176 с, представленным на отсчетах оси абсцисс (рис. 3) для левой ноги. Видно, что стопа совершает свободные колебательные движения с частотами: k в сагиттальной плоскости; p в плоскости опоры, вычисленные значения которых приведены в табл. 2.

Динамика голеностопного сустава

Рассмотрим экспериментальные данные о составляющих опорных сил реакции: вертикальной F_1 в са-

гиттальной плоскости (VerticalForce) и F_2 в опорной плоскости (MedialLateralForce). На рис. 4 показаны закономерности изменения опорных реакций в фазе контакта стопы с опорной поверхностью для левой ноги доля цикла шага 60 %.

Целесообразно производить сопоставительный анализ рис. 2 и рис. 4. Остановимся на анализе частей графиков рис. 4 на интервале 29–58 % цикла, что соответствует промежутку времени 0–0,139 с. Эти интервалы обозначены метками на оси абсцисс Импульсы рассматриваемых сил в данном интервале конечны. Введем обозначение импульсов в виде:

$$Q = \int_0^{0,139} F dt.$$

Отметим, что на графиках рис. 2 видно, что на этом же интервале происходит изменение угловых скоростей сгибания/разгибания ступни по величине и направлению. Таким образом, наблюдаемое явление, как с точки зрения динамики, так и кинематики относится к ударному явлению [15, 16]. На рассматриваемом промежутке времени удар совершается носком ступни, вследствие чего связь ступни с опорной поверхностью мгновенно разрушается, а сама ступня к тому же получает пару угловых скоростей: угловую скорость Ω_{24} вращения вокруг оси голени в точке 5 и угловую скорость вращения Ω_{14} в фазе тыльного сгибания в сагиттальной плоскости (рис. 1). В дальнейшем будем использовать только первые индексы в обозначениях рассматриваемых угловых скоростей.

В табл. 3 приведены вычисленные значения импульсов моментов Q_1 и Q_2 : $Q_1 = \int_0^{0,139} F_1 dt$ и $Q_2 = \int_0^{0,139} F_2 dt$ для интервала 0–0,139 с.

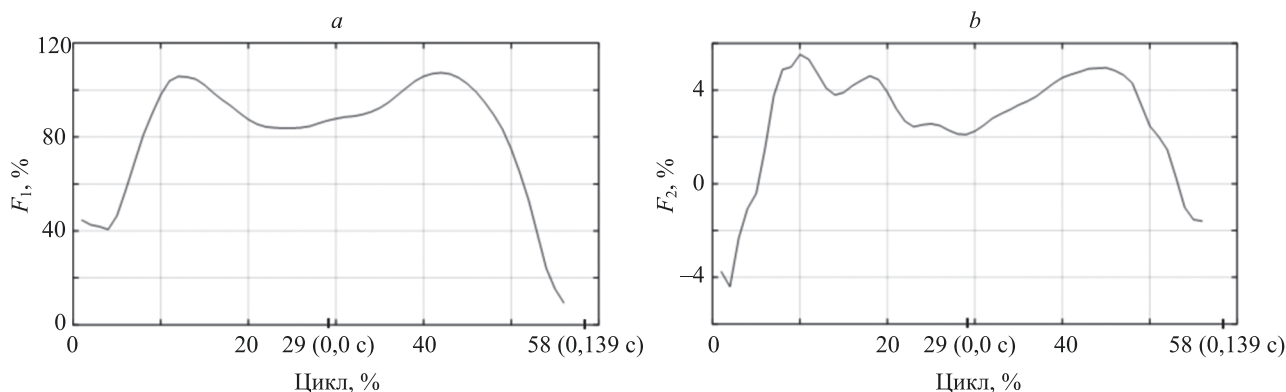


Рис. 4. Силы реакции стопы к массе тела испытуемого: F_1 — вертикальная сила (a); F_2 — поперечная сила (b)

Fig. 4. Ground Reaction Force: F_1 — Vertical Force; F_2 — Med-Lateral Force

Таблица 3. Значения импульсов сил и кинетических моментов

Table 3. Values of forces impulses and moments kinetic

Нога	Импульсы моментов		Кинетические моменты	
	Q_1 , Н·с	Q_2 , Н·с	K_1 , Дж·с	K_2 , Дж·с
Левая	68,66	2,31	13,73	0,46
Правая	70,00	3,84	15,61	0,77

В результате расчетов была учтена масса испытуемого, при этом масштаб оси ординат был увеличен в 7 раз с учетом нормирования данных динамометрической платформы. Пересчет долей цикла оси абсцисс в отрезки времени осуществлен на основании вычисленных ранее отношений t_l и t_r . Определим величину моментов относительно обозначенных осей импульсов сил (кинетических моментов): $K_1 = Q_1 r$; $K_2 = Q_2 r$. Отметим, что приведенные в табл. 3 значения K_1 и K_2 соответствуют моменту перехода стопы в фазу переноса по дуге 4–6–8 (рис. 1). С другой стороны,

$$K_1 = J_1 \Omega_1, K_2 = J_2 \Omega_2,$$

где J_1 и J_2 — моменты инерции стопы относительно обозначенных осей, а стопа выступает в роли физического маятника при свободном колебательном движении с частотами p и k .

В соответствии с законами колебательных систем вычислим жесткости:

$$C_1 = J_1 p^2, C_2 = J_2 k^2.$$

Значения моментов инерции и жесткостей ГСС приведены в табл. 4.

Обсуждение результатов

На примере экспериментальных данных одного из 22-х испытуемых была разработана методика расчета биомеханических характеристик ГСС. Остановимся на особенностях предложенного подхода.

При описании кривых опорных реакций используем полиномы 4-ой степени $F(x; a, b)$. Отдельно выделим параметры a, b при квадратичном и линейном членах. Симметричность или несимметричность экстремальных (критических) значений полностью определяется (управляется) величиной коэффициента b . На рис. 5 представлены три двугорбых кривых при различных значениях параметра b .

Сплошная линия на рис. 5 соответствует значениям экспериментальных данных. Пунктирная линия соответствует ранним моделям ходьбы [9] с ориента-

цией на симметричную двугорбовость. Третья кривая (сплошная) построена в качестве примера близости к одnogорбой кривой, когда предполагаются предельные значения управляющего параметра $15,92 < b < 18,32$. За пределами интервала наблюдаются левая или правая одnogорбовость. Отметим, что именно в данном пределе находятся вещественные корни кубического уравнения, определяющие критические значения функции:

$$F = -0,000287x^4 + 0,03124x^3 - 1,176x^2 + bx + 4,338.$$

Кубическое уравнение получим после приравнивания нулю первой производной этого уравнения:

$$-0,001148x^3 + 0,0942x^2 - ax + b = 0.$$

Математический аппарат теории катастроф [17] дает ключи к изучению зависимости качественных изменений в поведении исследуемых полиномов от управляющих параметров.

На рис. 6 приведены критические точки функции F . Сплошная линия соответствует значениям параме-

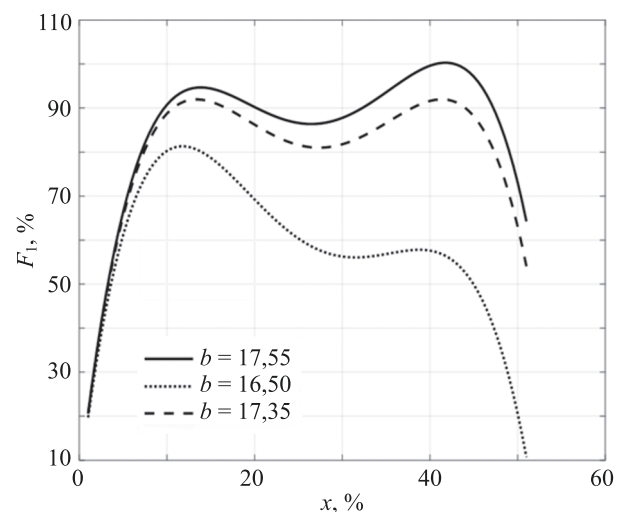


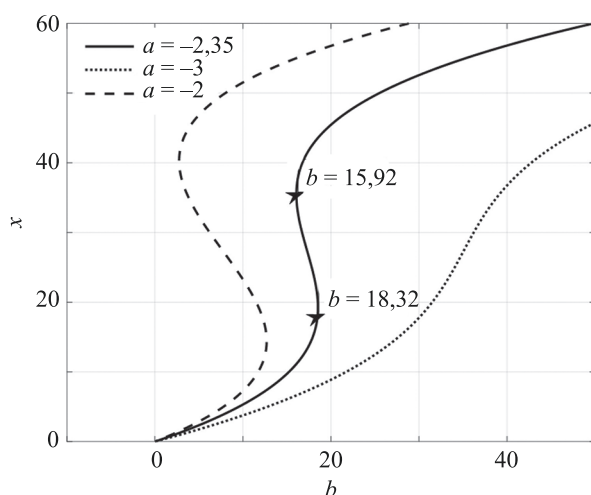
Рис. 5. Модели вертикальных реакций

Fig. 5. Models of vertical forces

Таблица 4. Значения моментов инерции и жесткостей

Table 4. Values of inertia and stiffness

Нога	Моменты инерции		Жесткости	
	J_1 , кг·м ²	J_2 , кг·м ²	C_1 , Нм/рад	C_2 , Нм/рад
Левая	3,33	0,16	5543,11	1121,52
Правая	4,72	0,16	176,45	220,41

Рис. 6. Критические точки функции F Fig. 6. Critical points of function F

тров a , b , полученным при обработке экспериментальных данных.

Видно, что график с пунктирными линиями определяет другие границы вещественности параметров b . В то же время правая линия полностью определяет комплексные значения корней.

Приведем некоторые значения вещественных корней (табл. 5).

В качестве одного из следствий подхода обратим внимание на сумму вещественных корней — это всегда некий инвариант для каждого из значений параметра a в пределах изменения параметра b .

Полученные оценки жесткости ГСС отличаются от оценок, представленных в работах [18–22]. Это связано с чувствительностью оценок жесткости к условиям эксперимента, как технологическим, так и физиологическим. Отличительной особенностью предложенного подхода является оценка жесткости в фазе переноса ноги. И, как видно из табл. 4, оценки жесткости находятся в пределе 176,45–220,41 Нм/рад.

В табл. 6 приведен ряд оценок жесткостей ГСС в сагиттальной плоскости, полученных с использованием технических решений на основе Anklebot-систем.

Показательна существенная разница в оценках жесткостей, полученных методами на основе Anklebot-систем, и методом динамики свободного переноса. Настоящее исследование показало, что «ужесточение» ГСС для разных ног на порядок не является недостижимым результатом, так как как во время ходьбы люди могут регулировать жесткость в суставах ног, т. е. включать физиологическое (мозговое) управление жесткостью ГСС. Можно дать рекомендацию ориентироваться на эти оценки при проектировании клинических инструментов измерения жесткостей ГСС. Следует

Таблица 5. Значения вещественных корней

Table 5. Values of real roots

Номера корней	Корни выборочных параметров b для вещественных корней (a ; b)		
	–2,35; 16,5	–2,35; 17,00	–2,35; 18,00
1	39,122	40,697	42,754
2	31,133	28,664	24,057
3	11,800	12,694	15,244
Σ	82,055	82,055	82,055

Таблица 6. Ряд оценок жесткостей голеностопного сустава

Table 6. Quantification of ankle stiffness

Жесткость, Нм/рад	Ссылка на публикацию
5–26	[12]
99–220	[19]
9–34	[20]
55–67	[21]
26–64	[22]
176–220	Настоящая работа

отметить, что при расчете жесткостей мы последовательно использовали соотношения между круговыми и циклическими частотами.

Перспективы будущих исследований, например, определяются применением инерциальных сенсоров для персонифицированной оценки данных ходьбы в домашних условиях с передачей информации в реабилитационный центр [23, 24].

Заключение

Разработана методика расчета биомеханических характеристик голеностопного сустава. Рассчитаны величины передаточных отношений голеностопного сустава, значения которых для левой и правой ног равны 1,67 и 0,73. На основании экспериментальных данных реакций ступни и данных маркеров по угловым перемещениям рассчитаны моменты инерции стопы относительно двух осей голеностопного сустава. Для оценки жесткости голеностопного сустава использованы данные эксперимента в фазе переноса стопы с последующим моделированием движения стопы в этой фазе, как колебательного процесса физического маятника. В среднем жесткость голеностопного сустава в сагиттальной плоскости равна 10^3 Нм/рад. Приведенные оценки биомеханических характеристики и методика их расчета рекомендуются для использования при проектировании биомехатронных систем.

Литература

References

- Donatelli R.A. Normal biomechanics of the foot and ankle // *Journal of Orthopaedic & Sports Physical Therapy*. 1985. V. 7. N 3. P. 91–95. <https://doi.org/10.2519/jospt.1985.7.3.91>
- Donatelli R.A. Abnormal biomechanics of the foot and ankle // *Journal of Orthopaedic & Sports Physical Therapy*. 1987. V. 9. N 1. P. 11–16. <https://doi.org/10.2519/jospt.1987.9.1.11>
- Karamanidis K., Arampatzis A., Brüggemann G.P. Symmetry and reproducibility of kinematic parameters during various running techniques // *Medicine & Science in Sports & Exercise*. 2003. V. 35. N 6. P. 1009–1016. <https://doi.org/10.1249/01.mss.0000069337.49567.f0>
- The problem of the interrelation of coordination and localization // Bernstein N.A. *The Co-Ordination and Regulation of Movements*. Oxford: Pergamon Press, 1967. P. 15–59.
- Перепелкин А.И., Мандриков В.Б., Краюшкин А.И., Атрошенко Е.С. Некоторые особенности механических свойств стопы человека // *Вестник Волгоградского государственного медицинского университета*. 2016. № 3(59). С. 22–24.
- Оганесян О.В., Иванников С.В., Коршунов А.В. Восстановление формы и функции голеностопного сустава шарнирно-дистракционными аппаратами. М.: БИНОМ, 2003. 120 р.
- Мусалимов В.М., Паасуке М., Гапеева Е., Ерелине Я., Ерофеев М.А. Моделирование динамики опорно-двигательной системы // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2017. Т. 17. № 6. С. 1159–1166. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2017-17-6-1159-1166>
- Мусалимов В.М., Перепелкина С.Ю., Паасуке М., Гапеева Е., Ерелине Я. Статистическое моделирование передаточных отношений коленного сустава // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2020. Т. 20. № 3. С. 446–454.
- Белецкий В.В. Двухногая ходьба: модельные задачи динамики и управления. М.: Наука, 1984. 288 с.
- Alexander R. McN. Mechanics of bipedal locomotion // *Perspectives in Experimental Biology*. V. 1. Oxford: Pergamon Press, 1976. P. 493–504.
- Esteban A.M., van't Veld R.C., Cop Ch.P., Durandau G., Sartori M., Schouten A.C. Estimation of Time-varying ankle joint stiffness under dynamic conditions via system identification techniques // *Proc. of the 41st Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society (EMBC)*. 2019. P. 2119–2122. <https://doi.org/10.1109/embc.2019.8856423>
- Cop Ch.P., Durandau G., Esteban A.M., van't Veld R.C., Schouten A.C., Sartori M. Model-based estimation of ankle joint stiffness during dynamic tasks: a validation-based approach // *Proc. of the 41st Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society (EMBC)*. 2019. P. 4104–4107. <https://doi.org/10.1109/embc.2019.8857391>
- Misgeld B.J.E., Zhang T., Lüken M.J., Leonhardt S. Model-based estimation of ankle joint stiffness // *Sensors*. 2017. V. 17. N 4. P. 713. <https://doi.org/10.3390/s17040713>
- Витензон А.С., Петрушанская К.А. От естественного к искусственному управлению локомоцией = From natural to artificial control of locomotion. М.: МБН, 2003. 438 с.
- Карпова Н.В. Классическая теория удара и ее применение к решению прикладных задач. СПб.: ОМ-Пресс, 2003. 184 с.
- Пановко Я.Г. Введение в теорию механического удара. М.: Наука, 1977. 223 с.
- Гилмор Р. Прикладная теория катастроф: в 2 кн. Кн. 1 / пер. с англ. М.: Мир, 1984. 350 с.
- Sanz-Morère C.B., Fantozzi M., Parri A., Giovacchini F., Baldoni A., Cempini M., Crea S. A Knee-Ankle-Foot Orthosis to assist the sound limb of transfemoral amputees // *IEEE Transactions on Medical Robotics and Bionics*. 2019. V. 1. N 1. P. 38–48. <https://doi.org/10.1109/TMRB.2019.2895789>
- Nalam V., Adjei E., Lee H. Quantification and modeling of ankle stiffness during standing balance // *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*. 2021. V. 68. N 6. P. 1828–1837. <https://doi.org/10.1109/TBME.2020.3023328>
- Roy A., Krebs H.I., Patterson S.L., Judkins T.N., Khanna I., Forrester L.W., Macko R.M., Hogan N. Measurement of human ankle stiffness using the anklebot // *Proc. of the IEEE 10th International Conference on Rehabilitation Robotics*. 2007. P. 356–363. <https://doi.org/10.1109/ICORR.2007.4428450>
- Donatelli R.A. Normal biomechanics of the foot and ankle. *Journal of Orthopaedic & Sports Physical Therapy*, 1985, vol. 7, no. 3, pp. 91–95. <https://doi.org/10.2519/jospt.1985.7.3.91>
- Donatelli R.A. Abnormal biomechanics of the foot and ankle. *Journal of Orthopaedic & Sports Physical Therapy*, 1987, vol. 9, no. 1, pp. 11–16. <https://doi.org/10.2519/jospt.1987.9.1.11>
- Karamanidis K., Arampatzis A., Brüggemann G.P. Symmetry and reproducibility of kinematic parameters during various running techniques. *Medicine & Science in Sports & Exercise*, 2003, vol. 35, no. 6, pp. 1009–1016. <https://doi.org/10.1249/01.mss.0000069337.49567.f0>
- The problem of the interrelation of coordination and localization. Bernstein N.A. *The Co-Ordination and Regulation of Movements*. Oxford: Pergamon Press, 1967, pp. 15–59.
- Perepelkin A.I., Mandrikov V.B., Krayushkin A.I., Atroschenko E.S. Features of the mechanical properties of the human foot. *Journal of Volgograd State Medical University*, 2016, no. 3(59), pp. 22–24. (in Russian)
- Oganesian O.V., Ivannikov S.V., Korshunov A.V. *Restoration of the Shape and Function of the Ankle Joint with Hinge-Distractor Devices*. Moscow, BINOM Publ., 2003, 120 p. (in Russian)
- Musalimov V.M., Paasuke M., Gapeyeva H., Erelina J., Erofeev M.A. Modeling of locomotor system dynamics. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2017, vol. 17, no. 6, pp. 1159–1166. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2017-17-6-1159-1166>
- Musalimov V.M., Perepelkina S.Yu., Pääsuke M., Gapeeva E.N., Erelina J. Statistical modeling of knee joint gear ratios. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2020, vol. 20, no. 3, pp. 446–454. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2020-20-3-446-454>
- Beletckii V.V. *Bipedal Walking: Model Dynamics and Control Problems*. Moscow, Nauka Publ., 1984, 288 p. (in Russian)
- Alexander R. McN. Mechanics of bipedal locomotion. *Perspectives in Experimental Biology*. V. 1. Oxford, Pergamon Press, 1976, pp. 493–504.
- Esteban A.M., van't Veld R.C., Cop Ch.P., Durandau G., Sartori M., Schouten A.C. Estimation of Time-varying ankle joint stiffness under dynamic conditions via system identification techniques. *Proc. of the 41st Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society (EMBC)*, 2019, pp. 2119–2122. <https://doi.org/10.1109/embc.2019.8856423>
- Cop Ch.P., Durandau G., Esteban A.M., van't Veld R.C., Schouten A.C., Sartori M. Model-based estimation of ankle joint stiffness during dynamic tasks: a validation-based approach. *Proc. of the 41st Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society (EMBC)*, 2019, pp. 4104–4107. <https://doi.org/10.1109/embc.2019.8857391>
- Misgeld B.J.E., Zhang T., Lüken M.J., Leonhardt S. Model-based estimation of ankle joint stiffness. *Sensors*, 2017, vol. 17, no. 4, pp. 713. <https://doi.org/10.3390/s17040713>
- Vitenzon A.S., Petrushanskaia K.A. *From natural to artificial control of locomotion*. Moscow, MBN Publ., 2003, 438 p. (in Russian)
- Karpova N.V. *Classical Impact Theory and its Application to Solving Applied Problems*. St. Petersburg, OM-Press Publ., 2003, 184 p. (in Russian)
- Panovko Ia.G. *Introduction to the Theory of Mechanical Impact*. Moscow, Nauka Publ., 1977, 223 p. (in Russian)
- Gilmore R. *Catastrophe Theory for Scientists and Engineers*. New York, Dover Publications, 1981.
- Sanz-Morère C.B., Fantozzi M., Parri A., Giovacchini F., Baldoni A., Cempini M., Crea S. A Knee-Ankle-Foot Orthosis to assist the sound limb of transfemoral amputees. *IEEE Transactions on Medical Robotics and Bionics*, 2019, vol. 1, no. 1, pp. 38–48. <https://doi.org/10.1109/TMRB.2019.2895789>
- Nalam V., Adjei E., Lee H. Quantification and modeling of ankle stiffness during standing balance. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 2021, vol. 68, no. 6, pp. 1828–1837. <https://doi.org/10.1109/TBME.2020.3023328>
- Roy A., Krebs H.I., Patterson S.L., Judkins T.N., Khanna I., Forrester L.W., Macko R.M., Hogan N. Measurement of human ankle stiffness using the anklebot. *Proc. of the IEEE 10th International Conference on Rehabilitation Robotics*, 2007, pp. 356–363. <https://doi.org/10.1109/ICORR.2007.4428450>

21. Kato E., Kanehisa H., Fukunaga T., Kawakami Y. Changes in ankle joint stiffness due to stretching: The role of tendon elongation of the gastrocnemius muscle // *European Journal of Sport Science*. 2010. V. 10. N 2. P. 111–119. <https://doi.org/10.1080/17461390903307834>
22. Wind A.M., Rouse E.J. Neuromotor regulation of ankle stiffness is comparable to regulation of joint position and torque at moderate levels // *Scientific Reports*. 2020. V. 10. N 1. P. 10383. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67135-x>
23. Кузнецов А.О., Мусалимов В.М. Исследование движения нижних конечностей человека при ходьбе с использованием технологий инерциального захвата движения // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2013. № 5(87). С. 128–133.
24. Zhigailov S., Kuznetsov A., Musalimov V., Aryssov G. Measurement and analysis of human lower limbs movement parameters during walking // *Solid State Phenomena*. 2015. V. 220–221. P. 538–543. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.220-221.538>

21. Kato E., Kanehisa H., Fukunaga T., Kawakami Y. Changes in ankle joint stiffness due to stretching: The role of tendon elongation of the gastrocnemius muscle. *European Journal of Sport Science*, 2010, vol. 10, no. 2, pp. 111–119. <https://doi.org/10.1080/17461390903307834>
22. Wind A.M., Rouse E.J. Neuromotor regulation of ankle stiffness is comparable to regulation of joint position and torque at moderate levels. *Scientific Reports*, 2020, vol. 10, no. 1, pp. 10383. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67135-x>
23. Kuznetsov A., Musalimov V. Human lower limbs investigation during walking by means of inertial motion capture technologies. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2013, no. 5(87), pp. 128–133. (in Russian)
24. Zhigailov S., Kuznetsov A., Musalimov V., Aryssov G. Measurement and analysis of human lower limbs movement parameters during walking. *Solid State Phenomena*, 2015, vol. 220–221, pp. 538–543. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.220-221.538>

Авторы

Мусалимов Виктор Михайлович — доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, 199178, Российская Федерация, [sc 56458756700](https://orcid.org/0000-0002-6461-0364), <https://orcid.org/0000-0002-6461-0364>, musvm@ya.ru

Перепелкина Светлана Юрьевна — кандидат технических наук, доцент, доцент, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 195251, Российская Федерация, [sc 56458756700](https://orcid.org/0000-0003-2455-2670), <https://orcid.org/0000-0003-2455-2670>, perepelkina_syu@spbstu.ru

Гапеева Елена Николаевна — доктор наук, научный сотрудник, научный сотрудник, Тартуский университет, Тарту, 50090, Эстония, [sc 6603634884](https://orcid.org/0000-0001-8160-0195), <https://orcid.org/0000-0001-8160-0195>, helena.gaapeyeva@ut.ee

Паасуке Мати Аадувич — кандидат биологических наук, профессор, профессор, Тартуский университет, Тарту, 50090, Эстония, [sc 7004034214](https://orcid.org/0000-0001-9465-2605), <https://orcid.org/0000-0001-9465-2605>, mati.paasuke@ut.ee

Эрелине Яан Яанович — доктор наук, лектор, лектор, Тартуский университет, Тарту, 50090, Эстония, [sc 6701678906](https://orcid.org/0000-0002-2252-8928), <https://orcid.org/0000-0002-2252-8928>, jaan.ereline@ut.ee

Ерофеев Михаил Александрович — аспирант, Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, 199178, Российская Федерация, [sc 56458756700](https://orcid.org/0009-0003-0706-8577), <https://orcid.org/0009-0003-0706-8577>, mr.mikhail-erofeev@yandex.ru

Authors

Viktor M. Musalimov — D.Sc., Professor, Chief Researcher, Institute for Problems in Mechanical Engineering of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 199178, Russian Federation, [sc 56458756700](https://orcid.org/0000-0002-6461-0364), <https://orcid.org/0000-0002-6461-0364>, musvm@ya.ru

Svetlana Yu. Perepelkina — PhD, Associate Professor, Associate Professor, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, 195251. Russian Federation, [sc 56458756700](https://orcid.org/0000-0003-2455-2670), <https://orcid.org/0000-0003-2455-2670>, perepelkina_syu@spbstu.ru

Elena N. Gaapeeva — D.Sc., Scientific Researcher, Scientific Researcher, University of Tartu, Tartu, 50090, Estonia, [sc 6603634884](https://orcid.org/0000-0001-8160-0195), <https://orcid.org/0000-0001-8160-0195>, helena.gaapeyeva@ut.ee

Mati A. Paasuke — PhD (Biology), Full Professor, University of Tartu, Tartu, 50090, Estonia, [sc 7004034214](https://orcid.org/0000-0001-9465-2605), <https://orcid.org/0000-0001-9465-2605>, mati.paasuke@ut.ee

Jaana J. Eriline — D.Sc., Lecturer, Lecturer, University of Tartu, Tartu, 50090, Estonia, [sc 6701678906](https://orcid.org/0000-0002-2252-8928), <https://orcid.org/0000-0002-2252-8928>, jaan.ereline@ut.ee

Mikhail A. Erofeev — PhD Student, Institute for Problems in Mechanical Engineering of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 199178, Russian Federation, [sc 56458756700](https://orcid.org/0009-0003-0706-8577), <https://orcid.org/0009-0003-0706-8577>, mr.mikhail-erofeev@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 20.03.2023
Одобрена после рецензирования 19.04.2024
Принята к печати 24.05.2024

Received 20.03.2023
Approved after reviewing 19.04.2024
Accepted 24.05.2024



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»

Уважаемые подписчики научно-технической литературы!

Журнал выходит 6 раз в год.

На журнал «Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики» можно оформить подписку в почтовых отделениях по объединенному каталогу «Пресса России», подписные индексы 47197 (полугодовая подписка),

а также online

по объединенному каталогу «Пресса России» и по каталогу «Пресса по подписке», подписные индексы Э47197 (полугодовая подписка) и по электронному каталогу Почты России, подписной индекс ПС543.

Корпоративная подписка и подписка физических лиц возможна по каталогу компаний «Урал-Пресс», подписные индексы 47197 (полугодовая подписка) и 70522 (годовая подписка).

Сведения о подписке можно уточнить в редакции журнала по адресу:

Санкт-Петербург, ул. Ломоносова., д.9, литера А, комн. 2136.

Тел.: +7(812) 480 02 75

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЕЙ

Журнал публикует научные обзоры, полнотекстовые статьи и краткие сообщения.

Полнотекстовая статья должна иметь четкую структуру, включающую в себя аннотацию, ключевые слова, введение, несколько содержательных разделов и заключение.

В аннотации, рассчитанной на самый широкий круг читателей, необходимо в объеме 200–400 слов в форме краткого реферата (Abstract) изложить научное содержание статьи: предмет, цель работы, метод или методология проведения работы, краткое описание эксперимента, полученные результаты, рекомендации по их применению.

Ключевые слова должны отражать информацию, представленную в статье. Основное ключевое слово указывается первым.

Во введении необходимо представить содержательную постановку рассматриваемого вопроса, провести краткий анализ известных из научной литературы решений (со ссылками на источники), дать критику их недостатков, показать научную новизну и преимущество (особенности) предлагаемого подхода.

В основном тексте статьи должна быть представлена строгая постановка решаемой задачи, изложены и обстоятельно разъяснены (доказаны) полученные утверждения и выводы, приведены результаты экспериментальных исследований или математического моделирования, иллюстрирующие сделанные утверждения. Основной текст статьи должен быть разбит на содержательные разделы (2–3 раздела).

В заключении необходимо кратко сформулировать основные результаты, прокомментировать их и, если возможно, указать на направления дальнейших исследований и области применения.

Пристатейный список литературы (рекомендуется): для обзорной статьи — не менее 50, для полнотекстовой статьи — не менее 15, для краткого сообщения — не менее 8 литературных источников.

Ссылки на стандарты и иные нормативные документы, а также на неперсонифицированные интернет-ресурсы в список литературы не вносятся, а оформляются в виде сносок.

Объем обзорной статьи предварительно согласовывается с редакцией.

Объем полнотекстовой статьи, включая иллюстрации, таблицы и список литературы, не должен превышать 8 страниц машинописного текста (с рисунками и таблицами), шрифт 12 pt, один интервал.

Объем краткого сообщения — до 3 страниц, шрифт 12 pt, один интервал. Рубрикация текста не требуется. Статьи принимаются в электронном виде (ntvitmo@itmo.ru). В распечатанном виде с подписями авторов материалы представляются в редакцию по запросу редакции после прохождения процедуры рецензирования.

Комплект документов должен включать:

- текст статьи с заверстанными рисунками и таблицами;
- формы сведений об авторах (на каждого автора); допускается указание нескольких мест работы автора;
- файлы с рисунками к статье в оригинальном формате (предпочтительно JPEG) с максимальным разрешением; допускается представление цветных рисунков, если в черно-белом варианте теряется полезная информация;
- лицензионное соглашение;
- согласие на обработку персональных данных.

REQUIREMENTS FOR EXECUTION OF PAPERS

Scientific reviews, full-text and brief papers are published.

A full-text paper should have a well-defined structure, including an abstract, keywords, introduction, several substantive chapters and a conclusion.

An abstract is intended for general public. It is necessary to set forth the scientific content of the paper limited by 200–400 words in the form of a brief abstract: the subject, the work objective, the method or methodology of work, a brief description of the experiment, obtained results, recommendations for their application.

Keywords should be connected with the information presented in the paper. The main keyword is given first.

The introduction should contain a meaningful statement of the issue in question, a brief analysis of the solutions known from scientific literature (with references to sources), a criticism of their shortcomings, scientific novelty and advantages (features) of the proposed approach.

The main body of the paper should represent exact statement of the problem being solved, obtained assertions and conclusions are to be set forth and explained in detail (proved), the results of experimental studies or mathematical modeling should be given to illustrate the statements made. The main text of the paper needs to be split up into meaningful sections (2–3 sections).

In conclusion it is necessary to summarize the main results, comment on them and, if possible, to indicate the areas of future research and application.

A list of references is recommended: for a review paper — at least 50 items, for full-text paper — not less than 15, for a brief paper — at least 8 references. References to standards and other regulatory documents, as well as to Internet resources, are not included in a reference list and are documented as footnotes.

The length of a review paper is coordinated with the editorial board beforehand.

The length of a full-text paper, including illustrations, tables and references, should not exceed 8 pages of typewritten text (figures and tables included), font 12 pt, single-spaced.

The length of a brief paper is up to 3 pages, font 12 pt, single-spaced.

No rubrication is required.

Papers are accepted in electronic form (ntvitmo@itmo.ru).

Materials are submitted to the editors on request after the procedure of reviewing in a printed form signed by the authors.

A set of documents should include:

- The text of the paper with make-up figures and tables;
- The forms with information about the authors (for each author), several employers can be specified by the author;
- Files with pictures to the paper in their original format (preferably JPEG) with the maximum resolution; should useful information is lost in the black and white variant, color drawings are permitted;
- Publishers license agreement;
- Consent to the processing of personal data.

OPTICAL ENGINEERING

Optical properties of the interface between indium tin oxides thin films and laser-deposited single-walled carbon nanotubes

Toikka A.S., Kamanina N.V. 339

The xanthene fluorescent dyes usage for the microplastics in soil detection and for phytotests

Nosova A.O., Uspenskaya M.V. 348

Investigation of the effect of the applied voltage to the control electrodes of a lithium niobate phase modulator on the intensity distribution at the ends of channel waveguides and on parasitic amplitude modulation

Shulepova A.V., Shulepov V.A., Strigalev V.E. 357

Assessment of the quantitative composition of hydrate formation inhibitors by their infrared spectra

Kozhevina Iu.S., Nosenko T.N., Uspenskaya M.V. 366

Magneto optical properties of atmospheric air molecules (in English)

Dhobi S.H., Nakarmi J.J., Yadav K., Gupta S.P. 375

Femtosecond laser modification of the ZnO:Ag sol-gel films within dichroism emergence

Gresko V.R., Sergeev M.M., Smirnova V.V., Dolgoplov A.D., Sokura L.A., Kostyuk G.K., Grigoryev E.A. 384

PHOTONICS AND OPTOINFORMATICS

Insights from Keldysh theory to plasma electron density in liquid water under excitation wavelength scaling (in English)

Hilal S., Ismagilov A.O., Tsytkin A.N., Melnik M.V. 399

Luminescent and colorimetric properties of silica-coated spherical cadmium telluride nanocrystals in an external electric field

Daibagya D.S., Ambrozevich S.A., Zakharchuk I.A., Osadchenko A.V., Selyukov A.S. 406

AUTOMATIC CONTROL AND ROBOTICS

The sliding-mode observer for PMSM field-oriented sensorless control with adaptive filter and PLL

Nos O.V., Pudkova T.V., Nos N.I. 415

MATERIAL SCIENCE AND NANOTECHNOLOGIES

Improving the algorithm for processing data from multisensor system in tasks of determining quality parameters in vegetable oils (in English)

Semenov V.V. 424

Lithium tetraborate co-doping with transition and alkali metals

Zakharchuk I.A., Daibagya D.S., Osadchenko A.V., Danilkin M.I., Ambrozevich S.A., Selyukov A.S. 431

Analysis of chemical interactions during filling a cesium vapor cell for a quantum magnetometer

Yulmetova O.S., Shcherbak A.G., Reshetnyak P.E., Zavitaev A.S., Shevchenko A.N., Yulmetova R.F. 438

Polymer-salt synthesis and study on structure of vanadium-doped yttrium-aluminum garnet

Eystropiev S.K., Ostrovskii V.A., Makarov K.N., Bulysa D.V., Volynkin V.M., Sandulenko A.V., Dukelskii K.V., Polishchuk G.S. 448

COMPUTER SCIENCE

Enhancing healthcare data security in cloud environments with dual authentication and optimal key-tuned encryption (in English)

Aravindakshan H.A., Rengasamy P. 456

Elimination of distortions of weak images of astronomical objects on the example of Saturn, Jupiter and their satellites

Sizikov V.S., Rushchenko N.G. 464

Method for generating information sequence segments using the quality functional of processing models

Tikhonov D.D., Lebedev I.S. 474

Smartphone video motion deblur order model (in English)

Sallama R.A. 483

An approach to detecting L_0 -optimized attacks on image processing neural networks via means of mathematical statistics (in English)

Esipov D.A. 490

MODELING AND SIMULATION

On the influence of a concentrated inclusion on the spectrum of natural vibrations of a string and Bernoulli-Euler beam

Vavilov D.S., Golovina V.V., Kudryavtsev A.A. 500

Restoration of unsteady heat flow from a thermal energy accumulator by solving the inverse heat conduction problem

Pilipenko N.V., Kolodiychuk P.A., Zakharova V.Yu., Faizullin R.O. 505

Management of space surveillance radar temporal resource on fuzzy set theory

Babkin Yu.V., Zverev G.P., Timoshenko A.V., Perlov A.Yu., Bulatov M.F. 513

Quantification and modeling of ankle biomechanical characteristics

Musalimov V.M., Perepelkina S.Yu., Gapeeva E.N., Paasuke M.A., Ereline J.J., Erofeev M.A. 520