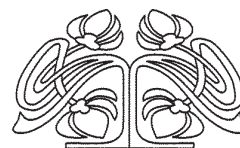




Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

ИЗВЕСТИЯ

САРАТОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА
Новая серия



Научный журнал
2019 Том 19

ISSN 1817-3020 (Print)

ISSN 2542-193X (Online)

Издается с 2005 года

Серия Физика, выпуск 1

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

СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Радиофизика, электроника, акустика

Кузнецов А. П., Кузнецов С. П., Тюрюкина Л. В.

Сложная динамика и хаос в модельной системе
Рабиновича–Фабриканта

4

Адилова А. Б., Преображенская Н. В., Рыскин Н. М.

К теории синхронизации двухмодового электронного лазера
с жестким возбуждением

19

Морозов М. Ю., Моисеенко И. М., Попов В. В.

Линейная теория усиления терагерцевых плазменных волн
в двух параллельных слоях графена

28

Оптика и спектроскопия. Лазерная физика

Морозов Ю. А., Балакин М. И., Кочуров Л. А., Морозов М. Ю.

Генератор разностной частоты и оптический параметрический
генератор с внутриврезонаторной накачкой полупроводниковым
дисковым лазером: сопоставительный анализ
в модели с запаздыванием

34

Тен Г. Н., Герасименко А. Ю., Щербакова Н. Е., Баранов В. И.

Интерпретация ИК и КР спектров альбумина

43

Физика конденсированного состояния

Кудрейко А. А., Мигранов Н. Г. Формирование макроструктур

в сегнетоэлектрических жидких кристаллах под воздействием
электрических и магнитных полей

58

Твердотельная электроника, микро- и наноэлектроника

Яфаров Р. К., Шаныгин В. Я., Нефедов Д. В.

Углеродный пленочный наноккомпозит для сильноточных
полевых источников электронов

68

Яфаров Р. К., Нефедов Д. В. Влияние плазмохимической
модификации поверхности на поперечный электронный транспорт
и вольт-амперные характеристики кремниевых структур
металл–диэлектрик–полупроводник

76

Журнал включен в Перечень рецензи-
руемых научных изданий, в которых
должны быть опубликованы основные
научные результаты диссертаций
на соискание ученой степени кан-
дидата наук, на соискание ученой
степени доктора наук (специальности:
01.04.02; 01.04.03; 01.04.04; 01.04.05;
01.04.10; 01.04.15; 01.04.16; 01.04.21)

Зарегистрировано в Федеральной
службе по надзору в сфере связи,
информационных технологий и мас-
совых коммуникаций.

Свидетельство о регистрации СМИ ПИ
№ ФС77-56150 от 15 ноября 2013 года

Индекс издания в объединенном
каталоге «Пресса России» 36015,
раздел 30 «Научно-технические изда-
ния. Известия РАН. Известия вузов».
Журнал выходит 4 раза в год

Директор издательства

Бучко Ирина Юрьевна

Редактор

Каргин Игорь Анатольевич

Художник

Соколов Дмитрий Валерьевич

Редактор-стилист

Кочкаева Инна Анатольевна

Верстка

Ковалева Наталья Владимировна

Технический редактор

Каргин Игорь Анатольевич

Корректор

Кочкаева Инна Анатольевна

Адрес учредителя, издателя и издательства:

410012, Саратов, ул. Астраханская, 83

Тел.: (845-2) 51-45-49, 52-26-89

E-mail: izvestiya@info.sgu.ru

Подписано в печать 28.02.2019.

Формат 60×84 1/8.

Усл. печ. л. 9,62 (10,25).

Тираж 500 экз. Заказ 25-Т.

Отпечатано в типографии
Саратовского университета.

Адрес типографии:

410012, Саратов, Б. Казачья, 112А

© Саратовский университет, 2019



ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Журнал публикует на русском и английском языках научные статьи по физике, содержащие новые результаты исследований, статьи учебно-методического характера, содержащие инновационную компоненту, статьи по методологии разделов физической науки, статьи, отражающие хронику научных мероприятий и важных событий в жизни физического сообщества. Материалы, ранее опубликованные или представленные для публикации в другие журналы, к рассмотрению не принимаются.

Рекомендуемый объем статьи – до 25 страниц текста, 5 рисунков и 4 таблицы. На русском языке статья содержит: УДК, заглавие, инициалы и фамилии авторов, название их места работы, электронный адрес авторов, аннотацию (200–250 слов), ключевые слова (не более 15), текст, благодарности и ссылки на гранты, список литературы.

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

Редколлегия рекомендует авторам структурировать текст, используя подзаголовки. Текст должен быть набран и напечатан через 1,5 интервала на бумаге формата А4 с полями 2,5 см, шрифт Times New Roman, размер шрифта основного текста – 14, второстепенного (аннотация, ключевые слова, сноски, таблицы, подписи к рисункам и надписи на них, приложения, список литературы, примечания) – 12; все страницы рукописи, таблицы, рисунки, следует пронумеровать. Иллюстрации и таблицы предоставляются дополнительно отдельным файлом. Рисунки должны быть в формате TIFF, JPG, CDR, BMP с разрешением не меньше 300 dpi. Нумерация источников в списке литературы должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте, ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

Все рукописи, поступившие в редколлегию серии и соответствующие профилю журнала, проходят рецензирование, и затем редколлегия принимает решение о возможности их опубликования в журнале. В случае положительного решения об опубликовании статья подвергается научному и контрольному редактированию.

Автору статьи, принятой к публикации, одновременно с решением редколлегии высылается лицензионный договор. Плата за публикацию рукописей не взимается. Более подробно с правилами для авторов и порядком рецензирования можно ознакомиться на сайте журнала: <http://fizika.sgu.ru>.

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

Тел. / факс: +7(845-2) 51-14-30.

E-mail: fizika.sgu@bk.ru

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

CONTENTS

Scientific Part

Radiophysics, Electronics, Acoustics

Kuznetsov A. P., Kuznetsov S. P., Turukina L. V.
Complex Dynamics and Chaos in the Rabinovich – Fabrikant Model 4

Adilova A. B., Preobrazhenskaya N. V., Ryskin N. M.
On the Theory of Synchronization of a Two-Mode Electron Maser with a Hard Excitation 19

Morozov M. Yu., Moiseenko I. M., Popov V. V.
Linear Model of Surface Terahertz Plasmons Amplification in Two Parallel Graphene Sheets 28

Optics and Spectroscopy. Laser Physics

Morozov Yu. A., Balakin M. I., Kochkurov L. A., Morozov M. Yu. Difference-Frequency Generator and Optical Parametric Oscillator Pumped by a Semiconductor Disk Laser: Comparative Study with a Time Delay Model 34

Ten G. N., Gerasimenko A. Yu., Shcherbakova N. E., Baranov V. I. Interpretation of IR and Raman Spectra of Albumin 43

Physics of Condensed Matter

Kudreyko A. A., Migranov N. G. Electric and Magnetic-Field-Induced Formation of Macrostructures in Ferroelectric Liquid Crystals 58

Solid State Electronics, Micro- and Nanoelectronics

Yafarov R. K., Shanygin V. Ya., Nefedov D. V. Carbon Film Nanocomposite for High-Current Field Electron Sources 68

Yafarov R. K., Nefedov D. V. Influence of Plasma-Chemical Modification of the Surface on Transverse Electron Transport and VAC of Silicon MIS Structures 76



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

Главный редактор

Усанов Дмитрий Александрович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Заместители главного редактора

Анищенко Вадим Семенович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Тучин Валерий Викторович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Ответственный секретарь

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

Члены редакционной коллегии:

Аникин Валерий Михайлович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)
Бабков Лев Михайлович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)
Вадивасова Татьяна Евгеньевна, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)
Вениг Сергей Борисович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)
Винницкий Сергей Ильич, доктор физ.-мат. наук, профессор (Дубна, Россия)
Горохов Александр Викторович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Самара, Россия)
Грибов Лев Александрович, доктор физ.-мат. наук, чл.-корр. РАН (Москва, Россия)
Давидович Михаил Владимирович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)
Дюбуа Арно, Ph.D, профессор Университета Париж-Сакле (Сент-Обен, Франция)
Кузнецов Сергей Петрович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)
Малышев Сергей Александрович, доктор физ.-мат. наук (Минск, Беларусь)
Мельников Леонид Аркадьевич, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)
Модельский Иосиф, Ph.D, профессор Варшавского Технологического университета (Варшава, Польша)
Нефёдов Игорь Сергеевич, доктор физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник Университета Аалто (Хельсинки, Финляндия)
Никитов Сергей Аполлонович, доктор физ.-мат. наук, чл.-корр. РАН (Москва, Россия)
Пирогов Юрий Андреевич, доктор физ.-мат. наук, профессор (Москва, Россия)
Сербино Роберто, Ph.D, профессор Миланского университета (Милан, Италия)
Скрипаль Александр Владимирович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)
Сухоруков Глеб Борисович, профессор Университета Королевы Марии (Лондон, Великобритания)
Трубецков Дмитрий Иванович, доктор физ.-мат. наук, чл.-корр. РАН (Саратов, Россия)
Филимонов Юрий Александрович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)
Хлебцов Николай Григорьевич, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)
Чигринов Владимир Григорьевич, доктор физ.-мат. наук, профессор Гонг Конского университета науки и технологии (Гонг Конг, Китай)
Шараевский Юрий Павлович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)
Шиманский-Гайер Лутц, Ph.D, профессор Гумбольдтского университета (Берлин, Германия)

**EDITORIAL BOARD OF THE JOURNAL
«IZVESTIYA OF SARATOV UNIVERSITY. NEW SERIES.
SERIES: PHYSICS»**

Editor-in-Chief – Dmitry A. Usanov (Saratov, Russia)

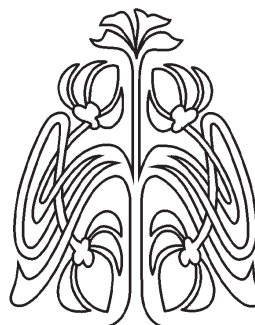
Deputy Editor-in-Chief – Vadim S. Anishchenko (Saratov, Russia)
Valery V. Tuchin (Saratov, Russia)

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

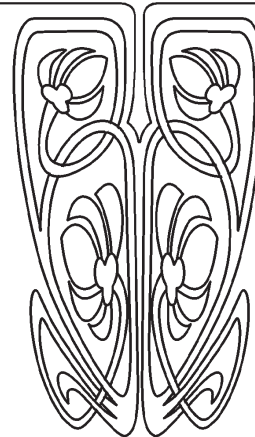
Members of the Editorial Board:

Valery M. Anikin (Saratov, Russia)
Lev M. Babkov (Saratov, Russia)
Roberto Cerbino (Milan, Italy)
Vladimir G. Chigrinov (Hong Kong, China)
Michael V. Davidovich (Saratov, Russia)
Arnaud Dubois (Saint-Aubin, France)
Yuri A. Filimonov (Saratov, Russia)
Alexander V. Gorokhov (Samara, Russia)
Lev A. Gribov (Moscow, Russia)
Nikolai G. Khlebtsov (Saratov, Russia)
Sergey P. Kuznetsov (Saratov, Russia)
Igor S. Nefedov (Helsinki, Finland)
Sergey A. Nikitov (Moscow, Russia)

Sergey A. Malyshev (Minsk, Belarus)
Leonid A. Melnikov (Saratov, Russia)
Joseph W. Modelski (Warsaw, Poland)
Yuri A. Pirogov (Moscow, Russia)
Yuri P. Sharaevsky (Saratov, Russia)
Lutz Shimansky-Geier (Berlin, Germany)
Alexander V. Skripal (Saratov, Russia)
Gleb B. Sukhorukov (London, UK)
Dmitry I. Trubetskov (Saratov, Russia)
Tatyana E. Vadivasova (Saratov, Russia)
Sergey I. Vinitky (Dubna, Russia)
Sergey B. Venig (Saratov, Russia)



**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ**





РАДИОФИЗИКА, ЭЛЕКТРОНИКА, АКУСТИКА

УДК 517.9:621.373.7

Сложная динамика и хаос в модельной системе Рабиновича – Фабриканта

А. П. Кузнецов, С. П. Кузнецов, Л. В. Тюрюкина

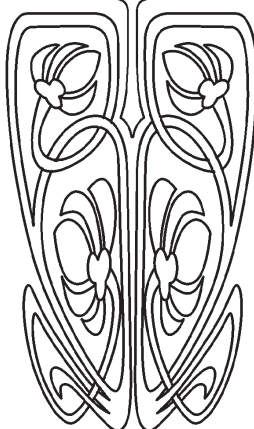
Кузнецов Александр Петрович, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Саратовский филиал Института радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН, arkuz@rambler.ru

Кузнецов Сергей Петрович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией теоретической нелинейной динамики, Саратовский филиал Института радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН, spkuz@yandex.ru

Тюрюкина Людмила Владимировна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Саратовский филиал Института радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН; доцент факультета нелинейных процессов, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, turukinalv@yandex.ru



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



В работе рассматривается конечномерная трехмодовая модель нелинейного параболического уравнения, предложенная в 1979 г. М. И. Рабиновичем и А. Л. Фабрикантом и описывающая стохастичность, возникающую в результате развития модуляционной неустойчивости в неравновесной диссипативной среде со спектрально узким усилением. Как оказалось, модель Рабиновича–Фабриканта демонстрирует очень богатую динамику, обусловленную наличием в уравнениях нелинейности третьего порядка. Исследование основано на численном решении дифференциальных уравнений и численном бифуркационном анализе с помощью программы *MatCont*. Для модели Рабиновича – Фабриканта построены карта динамических режимов на плоскости управляющих параметров, зависимости показателей Ляпунова от параметра, аттракторы и их бассейны притяжения. Численно найдены и построены на плоскости управляющих параметров бифуркационные линии для неподвижной точки и предельного цикла периода 1. Показано, что в исследуемой модели имеет место переход к хаосу через последовательность бифуркаций удвоения периода предельного цикла, который, в свою очередь, рождается в результате прямой бифуркации Андронова – Хопфа. Также в системе имеет место существенная мультистабильность, когда в фазовом пространстве сосуществуют аттракторы разных типов. Рассматриваемая система является универсальной, так как, хотя она и была разработана как физическая модель, описывающая стохастичность в неравновесной диссипативной среде, она может моделировать системы различной физической природы, в которых имеет место трехмодовое взаимодействие и присутствует кубическая нелинейность. Многие из этих систем имеют очевидное прикладное значение. Среди них можно выделить: волны Толлмина – Шлихтинга в гидродинамических течениях, ветровые волны на воде, волны в химических средах с диффузией, лэнгмюровские волны в плазме и т.д. Кроме того, модель Рабиновича – Фабриканта может описывать и радиотехнические системы, которые допускают как аналоговое моделирование, так и реализацию в радиотехническом устройстве.

Ключевые слова: модель Рабиновича–Фабриканта, хаотические аттракторы, мультистабильность, бифуркационный анализ.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-1-4-18>

© Кузнецов А. П., Кузнецов С. П., Тюрюкина Л. В., 2019



Введение

В 1979 г. Рабинович и Фабрикант представили и исследовали физическую модель, описывающую стохастичность, возникающую из-за модуляционной неустойчивости в неравновесной диссипативной среде [1]. Это конечномерная трехмодовая модель может описывать различные физические системы, такие как волны Толлмина–Шлихтинга в гидродинамических течениях, ветровые волны на воде, волны в химических средах с диффузией, Лэнгмюровские волны в плазме и др. Отметим, что математическая модель Рабиновича–Фабриканта может описывать и радиотехническую схему [2]. Таким образом, очевидно, что модель Рабиновича–Фабриканта носит универсальный характер и может быть применима к системам различной природы, в которых имеет место трехмодовое взаимодействие в присутствии кубической нелинейности.

В последние годы снова возник интерес к этой системе [2–9]. Во-первых, это связано с тем, что модель Рабиновича–Фабриканта моделирует физическую систему и, следовательно, это не искусственная модель. Во-вторых, она демонстрирует богатую сложную динамику, например, хаотические аттракторы разной топологии, мультистабильность, включая сосуществование хаотических аттракторов, и др. При этом, так как модель Рабиновича–Фабриканта содержит кубическую нелинейность, большинство результатов для нее может быть получено только численно.

В свою очередь, системам с сосуществующими хаотическими аттракторами в последние годы уделяется все больше и больше внимания как при теоретическом исследовании, так и в инженерных приложениях. Как показали исследования [10], сосуществующие хаотические аттракторы могут выступать как источник непредсказуемости, а следовательно, такие системы могут представлять определенный интерес для систем коммуникаций [11], механики [12, 13] и т.д. При этом низкоразмерных систем с сосуществующими хаотическими аттракторами известно не так много [14–18]. Поэтому интерес к системе Рабиновича–Фабриканта оправдан.

Система Рабиновича–Фабриканта описывается следующими уравнениями [1]:

$$\begin{aligned}\dot{x} &= y(z - 1 + x^2) + \gamma x, \\ \dot{y} &= x(3z + 1 - x^2) + \gamma y, \\ \dot{z} &= -2z(v + xy),\end{aligned}\quad (1)$$

где x , y , z – динамические переменные, а γ и v – параметры.

В настоящей работе мы проведем подробное численное исследование системы (1), динамика которой, несмотря на существенное количество работ, исследована все же не достаточно полно. Так, например, во всех соответствующих работах авторами выбираются практически одни и те же значения параметров, а именно $\gamma=0.1$ и величины v , меняющиеся в диапазоне от 0.05 до 2.0 (в разных работах диапазон по v немного отличается). Авторы это объясняли тем, что для больших значений параметров в системе наблюдается разбегание фазовых траекторий. Кроме того, во всех работах в основном рассматривались лишь те случаи, когда система демонстрирует хаотический аттрактор.

В настоящей работе мы рассмотрим и другие (большие) значения параметра γ и покажем, что, несмотря на то что с ростом параметра γ область разбега действительно увеличивается, диапазон изменения второго параметра, в котором система демонстрирует разнообразную динамику, все же остается достаточно большим. Кроме этого мы покажем, что в определенной области пространства параметров в системе (1) наблюдается не только бистабильность, когда сосуществуют два (симметрично расположенных) аттрактора одного типа (в ряде работ это отмечалось для хаотических аттракторов), но и мультистабильность, когда сосуществуют две пары аттракторов разного типа.

Вдобавок во многих работах, посвященных исследованию системы Рабиновича – Фабриканта, авторами отмечалась ее сложность для численного исследования с использованием стандартных численных методов, так как результаты зависят от шага метода и начальных условий. При современных технологиях компьютерного исследования зависимость от шага интегрирования устраняется, а зависимость от начальных условий связана с возможной мультистабильностью. При этом бассейны притяжения разных аттракторов могут быть очень малы. Некоторые сложности для интегрирования (особенно стандартными программами, например, такими как Matcont) наблюдались при значениях параметра $\gamma < 0.1$, когда характерный период временной динамики аттракторов резко возрастал.

1. Динамика системы Рабиновича – Фабриканта

Итак, рассмотрим динамику системы (1). Для начала построим для нее карту динамических режимов на плоскости параметров (v , γ)



(рис. 1). Такая карта строится при сканировании плоскости параметров, когда в каждой ее точке численно определяется тип наблюдаемого режима, который обозначается соответствующим цветом. На карте (см. рис. 1) имеется большая область разбегания траекторий (показана белым цветом), расположенная по краям карты.

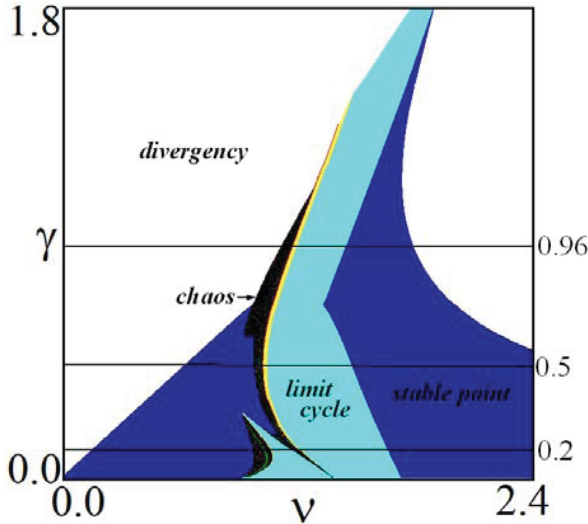


Рис. 1. Карта динамических режимов системы Рабиновича – Фабриканта (1) на плоскости параметров (γ, ν)
 Fig. 1. Diagram of dynamical regimes of the Rabinovich – Fabrikant model (1) on the (γ, ν) parameter plane

В центре карты располагаются области периодических и хаотических режимов: темно-серый цвет отвечает неподвижной точке, более светлые оттенки серого – предельным циклам периода 1, 2, 4 и т.д., а черный цвет отвечает хаотическому режиму. (В электронной версии используется следующая палитра: неподвижная точка – темно-синий цвет, предельный цикл периода 1 – голубой цвет, цикл периода 2 – желтый, цикл периода 4 – красный и т.д., хаотическому режиму соответствует черный цвет.) Указанные периоды циклов определяются стандартным образом с помощью сечений Пуанкаре. Отметим, что с ростом параметра γ область периодических и хаотических режимов становится уже, а область разбегания – шире.

1.1. Случай $\gamma = 0.96$

Рассмотрим теперь динамику системы (1) более подробно. Для этого построим фазовые портреты и графики зависимости показателей Ляпунова от параметра ν при разных γ . Начнем со случая $\gamma = 0.96$. Соответствующие иллюстрации представлены на рис. 2. Так, на

рис. 2, а представлен график зависимости трех показателей Ляпунова. Из рисунка видно, что в области $\nu > 1.5$ все показатели Ляпунова отрицательные, т.е. в системе существует устойчивая неподвижная точка. Соответствующий фазовый портрет, представленный на рис. 2, б, построен для значения параметра $\nu = 1.5$. На нем наблюдаются две сосуществующие неподвижные точки. Показатели Ляпунова, численно полученные для точки SP_1^- , равны, соответственно, $\Lambda_1 = -0.007770 \pm 0.000001$, $\Lambda_2 = -0.007771 \pm 0.000001$, $\Lambda_3 = -1.064457 \pm 0.000001$.

При уменьшении параметра ν устойчивая неподвижная точка исчезает, и на ее месте возникает устойчивый предельный цикл (рис. 2, в), а старший показатель Ляпунова становится равен нулю (см. рис. 2, а). Предельные циклы, представленные на рис. 2, в построены для $\nu = 1.3$. Для предельного цикла LC_1^- также численно получены показатели Ляпунова. Они равны, соответственно, $\Lambda_1 = 0.000000 \pm 0.000001$, $\Lambda_2 = -0.339998 \pm 0.000001$, $\Lambda_3 = -0.340000 \pm 0.000001$. При дальнейшем уменьшении параметра ν период предельного цикла удваивается (рис. 2, з), пока в результате каскада бифуркаций удвоения периода не возникнет хаотический аттрактор, при этом старший показатель Ляпунова положительный. Соответствующий фазовый портрет представлен на рис. 2, д. Он построен для $\nu = 1.18$ и на нем наблюдаются сосуществующие хаотические аттракторы. Показатели Ляпунова, вычисленные для аттрактора Ch_1^- , равны: $\Lambda_1 = 0.169722 \pm 0.000001$, $\Lambda_2 = 0.000000 \pm 0.000001$, $\Lambda_3 = -0.609722 \pm 0.000001$. Таким образом, в системе (1) имеет место переход к хаосу через последовательность бифуркаций удвоения предельного цикла.

Отметим, что система (1) обладает бистабильностью. Как видно из фазовых портретов, представленных на рис. 2, б–д, в фазовом пространстве сосуществуют два симметрично расположенных аттрактора, которые переходят один в другой при замене x на $-x$ и y на $-y$. Соответствующей симметрией обладает и исходная система. Действительно, сделаем в уравнениях (1) замену переменных:

$$x = -x' \text{ и } y = -y', \quad (2)$$

где штрихом обозначены новые динамические переменные. Тогда система (1) примет вид

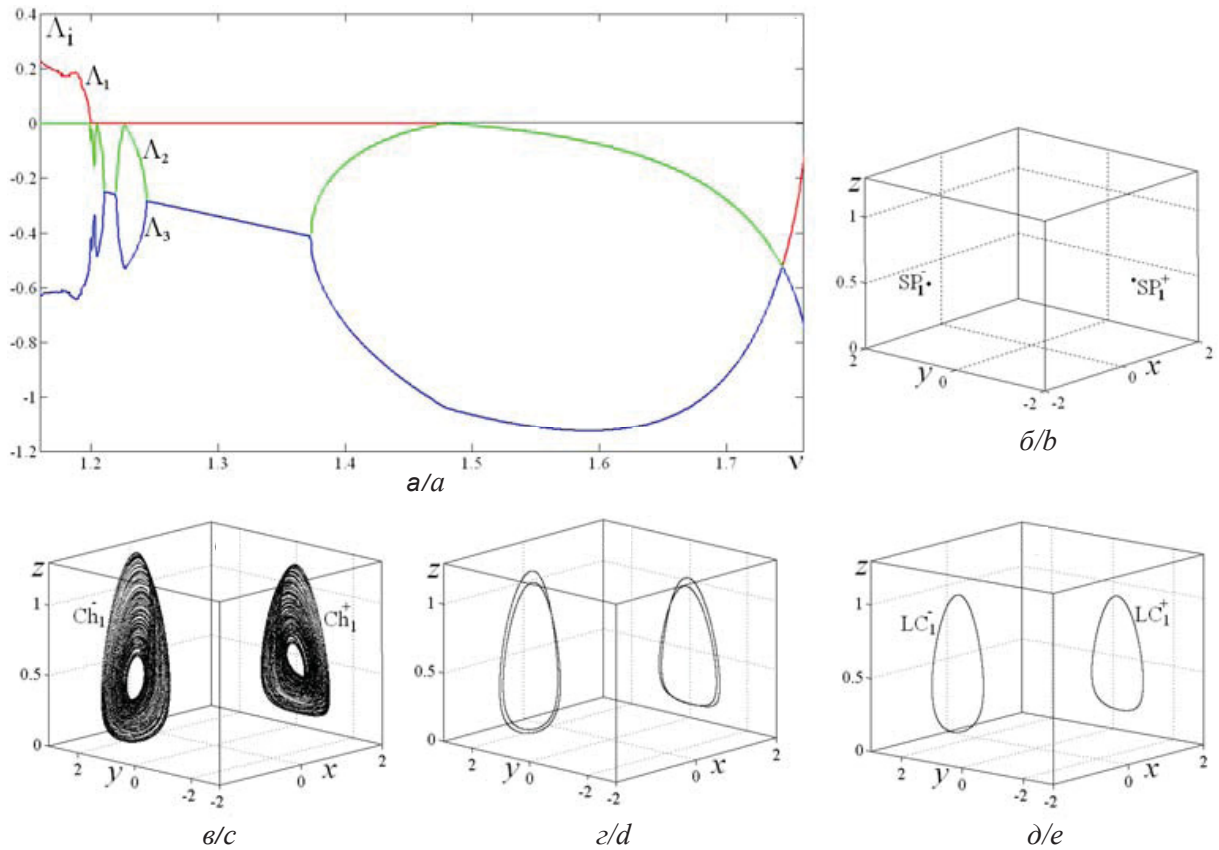


Рис. 2. Зависимость показателей Ляпунова системы Рабиновича – Фабриканта (1) от параметра v для $\gamma = 0.96$ (а).
 Аттракторы системы Рабиновича – Фабриканта (1) для $\gamma = 0.96$: $\delta - v = 1.5$; $\epsilon - v = 1.3$; $z - v = 1.21$; $\delta - v = 1.18$
 Fig. 2. Dependences of Lyapunov exponents of the Rabinovich – Fabrikant model (1) on the parameter v for $\gamma = 0.96$ (a).
 Attractors of the Rabinovich – Fabrikant model (1) at: $v=1.5$ (b), $v=1.3$ (c), $v=1.21$ (d), $v=1.18$ (e), for all attractors $\gamma = 0.96$

$$\begin{aligned} -\dot{x}' &= -y'(z - 1 + (x')^2) - \gamma x', \\ -\dot{y}' &= -x'(3z + 1 - (x')^2) - \gamma y', \\ \dot{z} &= -2z(v + x'y'). \end{aligned} \quad (3)$$

Теперь умножим правую и левую части первого и второго уравнений на -1 и относительно новых переменных x' и y' получим:

$$\begin{aligned} \dot{x}' &= y'(z - 1 + (x')^2) + \gamma x', \\ \dot{y}' &= x'(3z + 1 - (x')^2) + \gamma y', \\ \dot{z} &= -2z(v + x'y'). \end{aligned} \quad (4)$$

Система (4) полностью совпадает с системой (1). Таким образом, для системы (1) возможно сосуществование режимов, обусловленных указанной симметрией.

Для анализа бистабильности, как известно, удобно построить бассейны притяжения аттракторов. Соответствующие бассейны для случая $v=1.5$, когда в системе (1) сосуществуют две неподвижные точки, представлены на рис. 3. На этом рисунке (и на всех последующих аналогич-

ных рисунках) представлены проекция аттракторов на плоскость (x, y) и сечения бассейнов притяжения плоскостью $z_0 = \text{const}$. Видно, что в фазовом пространстве сосуществуют две устойчивые неподвижные точки SP_1^- и SP_1^+ , обозначенные на рисунке разными оттенками серого (в электронном варианте синим и зеленым цветами), и неустойчивая неподвижная точка в начале координат. (На этом и на всех последующих рисунках бассейны притяжения окрашены в тот же цвет, что и его аттрактор.) При небольших значениях $z_0=0.2$ бассейны притяжения представляют собой небольшие симметрично расположенные относительно начала координат округлые области. С ростом z_0 бассейны увеличиваются, а внутри них появляются «острова», отвечающие разбеганию траекторий на бесконечность. Далее эти острова увеличиваются; ограничивающие их справа и слева полосы становятся все уже и уже, пока совсем не разрываются, и у бассейна появляются своеобразные «хвосты». Если и далее увеличивать z_0 , то появляются новые острова, отвечаю-

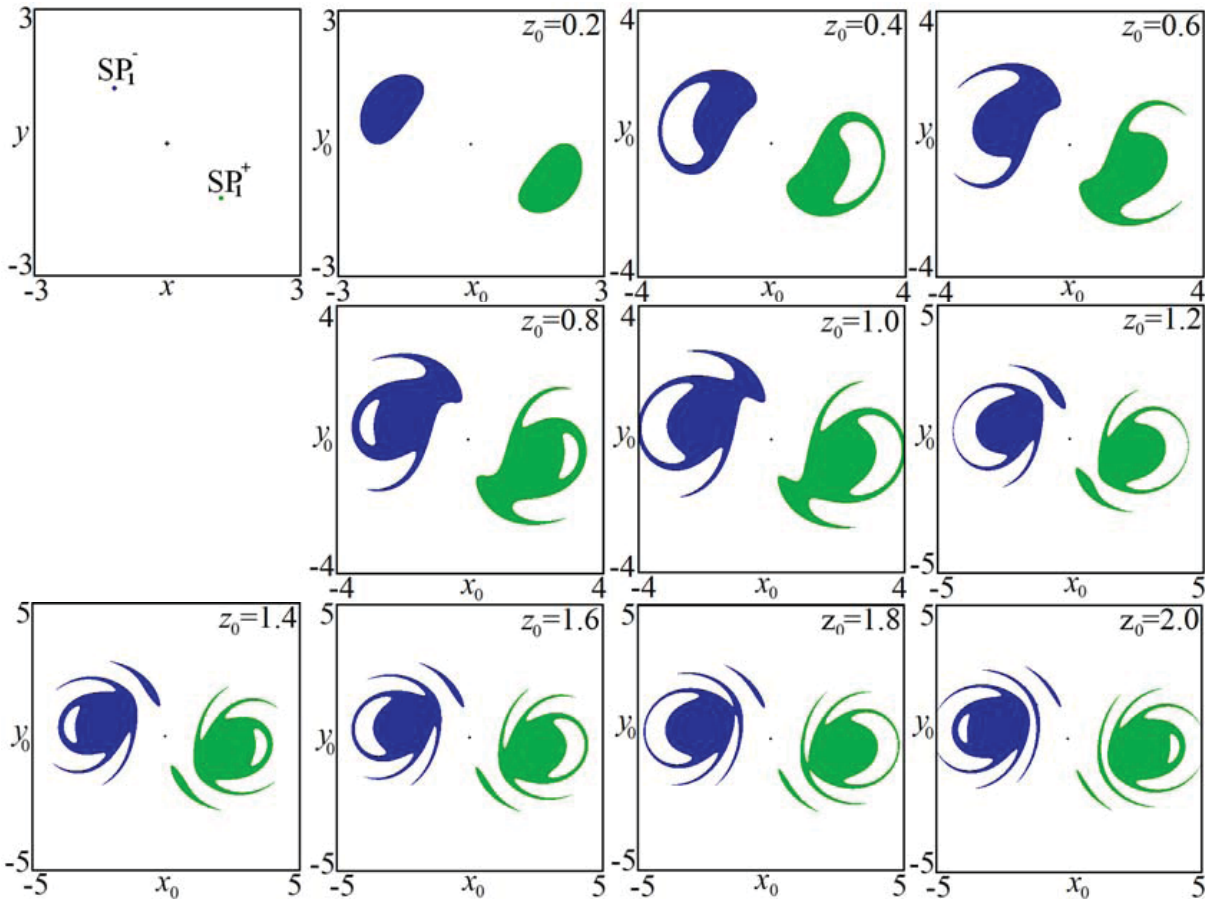


Рис. 3. Проекция аттракторов на плоскость (x, y) и сечения их бассейнов притяжения системы Рабиновича – Фабриканта (1) плоскостью $z_0=\text{const}$. $\gamma=0.96$, $\nu=1.5$. Бассейн притяжения точки SP_1^- окрашен в темно-серый цвет, а точки SP_1^+ – в серый цвет более светлого оттенка (в электронной версии синий и зеленый цвета соответственно)

Fig. 3. Projection of attractors on the (x, y) plane and sections of their basins of attraction by the $z_0=\text{const}$ plane plotted for the Rabinovich – Fabrikant model (1). $\gamma=0.96$, $\nu=1.5$. The basin of point SP_1^- is colored to grey color and the basin of point SP_1^+ is colored to grey lighter shade (in the electronic version, blue and green colors, respectively)

щие разбеганию траекторий на бесконечность, и новые хвосты. Наконец, при $z_0 > 1$ от основного бассейна отделяются маленькие изолированные области. Отметим, что бассейны притяжения для всех остальных режимов (предельный цикл, циклы удвоенного периода, хаотический аттрактор) качественно не меняются. Отличия лишь количественные: «острова» и «хвосты» образуются при чуть меньших значениях z_0 . Кроме того, как аттракторы, так и их бассейны всегда расположены в области $z > 0$.

1.2. Случай $\gamma = 0.5$

Теперь рассмотрим меньшие значения параметра γ . Пусть $\gamma=0.5$. Соответствующие график зависимости показателей Ляпунова от параметра ν и фазовые портреты представлены на рис. 4. Так же как и в предыдущем случае, при $\nu > 1.45$

в фазовом пространстве наблюдаются две симметрично расположенные устойчивые неподвижные точки (рис. 4, б). На графике зависимости показателей Ляпунова (рис. 4, а) это отвечает тому, что все показатели отрицательные. Представленные на рис. 4, б аттракторы построены для $\nu=1.5$. А вычисленные численно показатели Ляпунова для неподвижной точки SP_2^- равны соответственно $\Lambda_1 = -0.007059 \pm 0.000001$, $\Lambda_2 = -0.007060 \pm 0.000001$, $\Lambda_3 = -1.985880 \pm 0.000001$.

Однако при уменьшении параметра ν неподвижные точки не исчезают. Таким образом, в фазовом пространстве сосуществуют уже не два, а четыре аттрактора: две устойчивые неподвижные точки SP_3^- и SP_3^+ и два устойчивых предельных цикла LC_2^- и LC_2^+ (рис. 4, в). Аттракторы расположены симметрично парами: предельный цикл и внутри неподвижная точка. При дальнейшем

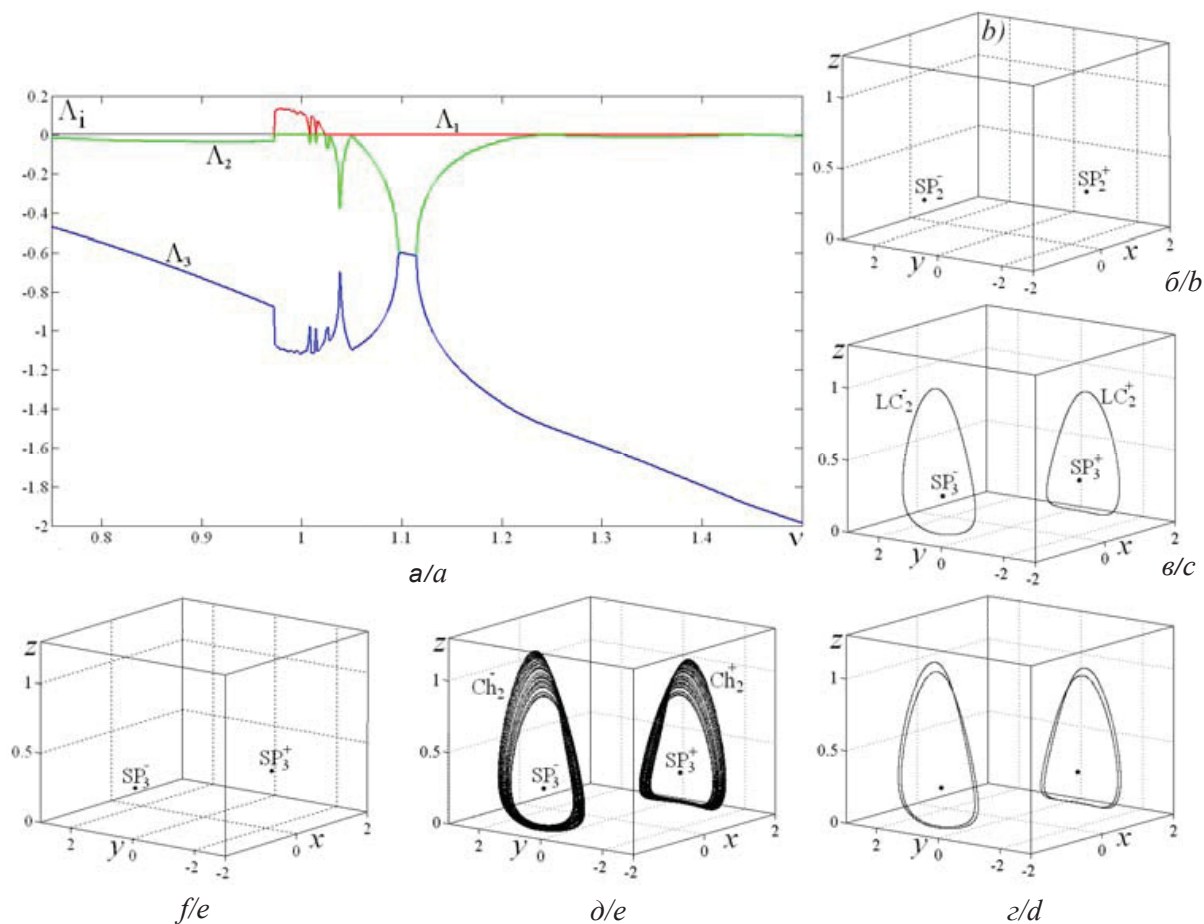


Рис. 4. Зависимость показателей Ляпунова системы Рабиновича – Фабриканта (1) от параметра ν для $\gamma=0.5$ (a). Аттракторы системы Рабиновича – Фабриканта (1) для $\gamma=0.5$: б – $\nu=1.5$, в – $\nu=1.1$, г – $\nu=1.04$, д – $\nu=1.0$, е – $\nu=0.9$
 Fig. 4. Dependences of Lyapunov exponents of the Rabinovich – Fabrikant model (1) on the parameter ν , $\gamma=0.5$ (a); Attractors of the Rabinovich – Fabrikant model (1) at $\nu=1.5$ (b), $\nu=1.1$ (c), $\nu=1.04$ (d), $\nu=1.0$ (e), $\nu=0.9$ (f), for all attractors $\gamma=0.5$

уменьшении параметра ν период цикла удваивается (рис. 4, г), пока, как и в предыдущем случае, не возникнет хаотический аттрактор (рис. 4, д), а старший показатель Ляпунова не станет положительным (рис. 4, а). Для хаотического аттрактора Ch_2^- были численно получены показатели Ляпунова, которые равны: $\Lambda_1=0.110261\pm 0.000001$, $\Lambda_2=0.000000\pm 0.000001$, $\Lambda_3=-1.110261\pm 0.000001$. При этом пара неподвижных точек SP_3^- и SP_3^+ присутствует на протяжении всех бифуркаций предельных циклов LC_2^- и LC_2^+ . Соответственно вид графика зависимости показателей Ляпунова от параметра существенно зависит от начальных значений динамических переменных. Так, при построении графика, представленного на рис. 4, а, начальные условия выбирались из бассейна притяжения предельного цикла LC_2^- . Если и дальше уменьшать параметр ν , то хаотический аттрактор разрушается, а в фазовом

пространстве наблюдаются аттракторы в виде симметрично расположенных устойчивых неподвижных точек (рис. 4, е). Это еще одно отличие от случая $\gamma=0.96$.

Очевидно, что в данном случае устройство бассейнов притяжения разных аттракторов будет более сложным, чем в случае $\gamma=0.96$. Начнем со случая $\nu=1.5$, когда в фазовом пространстве сосуществуют две устойчивые неподвижные точки SP_2^- и SP_2^+ (рис. 5, а). В этом случае устройство бассейнов притяжения неподвижных точек качественно аналогично случаю для $\gamma=0.96$ с тем отличием, что внутри островов разбегания на бесконечность появляются очень узкие полосы, представляющие собой бассейн притяжения симметричного режима.

Теперь рассмотрим случай, когда в фазовом пространстве сосуществуют два цикла периода 1: LC_2^- и LC_2^+ и две неподвижные устойчивые

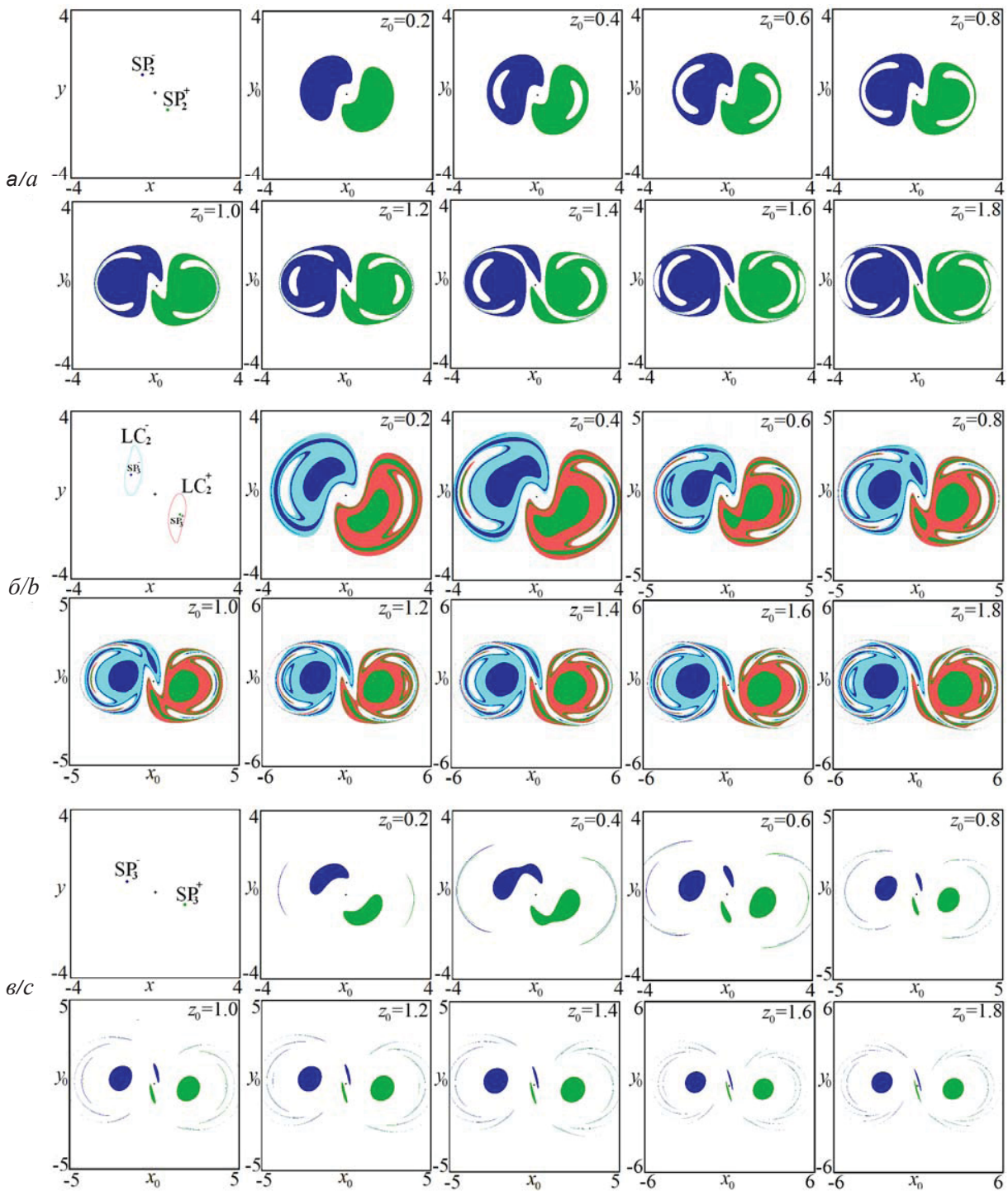


Рис. 5. Проекция аттракторов на плоскость (x, y) и сечения их бассейнов притяжения системы Рабиновича – Фабриканта (1) плоскостью $z_0 = \text{const}$ для $\gamma=0.5$ и $\nu=1.5$ (а), $\nu=1.1$ (б), $\nu=0.75$ (в). Бассейн притяжения точек SP_2^- и SP_3^- окрашен в черный цвет (в электронной версии синий), точек SP_2^+ и SP_3^+ – в темно-серый цвет (в электронной версии зеленый), предельного цикла LC_2^- – в светло-серый цвет (в электронной версии голубой) и предельного цикла LC_2^+ – в серый цвет (в электронной версии красный)

Fig. 5. Projections of attractors on the (x, y) plane and sections of their basins of attraction by the $z_0 = \text{const}$ plane plotted for the Rabinovich – Fabrikant model (1) for $\gamma=0.5$ and $\nu=1.5$ (a), $\nu=1.1$ (b), $\nu=0.75$ (c). The basins of points SP_2^- and SP_3^- are colored to black color (in the electronic version it is blue color), the basins of points SP_2^+ and SP_3^+ are colored to dark grey color (in the electronic version it is green color), the basin of cycle LC_2^- is colored to light grey color (in the electronic version it is light blue color) and the basin of cycle LC_2^+ is colored to grey color (in the electronic version it is light red color)



точки SP_3^- и SP_3^+ . Соответствующие бассейн притяжения и проекция аттракторов на плоскость (x, y) представлены на рис. 5, б. Как и ранее, бассейн окрашивается в тот же цвет, что и соответствующий ему аттрактор. Видно, что уже при небольших значениях динамической переменной z_0 бассейны устроены довольно сложно. Бассейн притяжения неподвижной точки лежит внутри соответствующего бассейна предельного цикла. Также внутри бассейна для предельного цикла наблюдаются острова, отвечающие разбеганию на бесконечность. С ростом динамической переменной z_0 бассейны становятся больше. Острова, отвечающие разбеганию на бесконечность, увеличиваются, а внутри них появляются области, представляющие собой бассейн притяжения симметричного режима и новые острова, отвечающие разбеганию на бесконечность. Помимо этого меняется конфигурация бассейнов: появляется «перешеек», который с ростом z_0 становится все уже и уже, пока (при $z_0 > 1.2$) не разделит их на две части. Если и дальше увеличивать z_0 , то описанная выше процедура повторится. Отметим, что качественное устройство бассейнов притяжения будет таким же и для циклов любых других периодов и для хаотических аттракторов. Однако описанные выше трансформации будут происходить при меньших значениях динамической переменной z_0 .

И, наконец, рассмотрим случай $v=0.9$, когда хаотический аттрактор исчез и в фазовом про-

странстве остались лишь устойчивые неподвижные точки SP_3^- и SP_3^+ (рис. 5, в). В этом случае бассейны довольно маленькие, а большая часть фазового пространства отвечает разбеганию на бесконечность. С ростом переменной z_0 каждый из бассейнов быстро распадается на две области: «круглую», расположенную вдоль линии $y_0=0$, и «каплеобразную» – вдоль линии $x_0=0$. А справа и слева от основных областей наблюдаются очень узкие «дуги», тоже являющиеся бассейном притяжения соответствующих устойчивых неподвижных точек. При этом наблюдается чередование дуг синего и зеленого цветов, т.е. отвечающих разным неподвижным точкам.

1.3. Случай $\gamma = 0.2$

В заключение этого параграфа рассмотрим случай еще меньших значений параметра $\gamma=0.2$. В этом случае, двигаясь по плоскости параметров справа налево, мы будем пересекать две области, каждая из которых демонстрирует переход к хаосу через последовательность бифуркаций удвоения периода. Однако устройство фазового пространства, а соответственно, и вид аттракторов в них будет разным. Сначала, при больших значениях параметра $v=1.8$ (правая структура), в фазовом пространстве сосуществуют две симметрично расположенные устойчивые неподвижные точки SP_4^- и SP_4^+ (рис. 6, а). Потом неподвижные точки исчезают, и вместо них рождаются устойчивые предель-

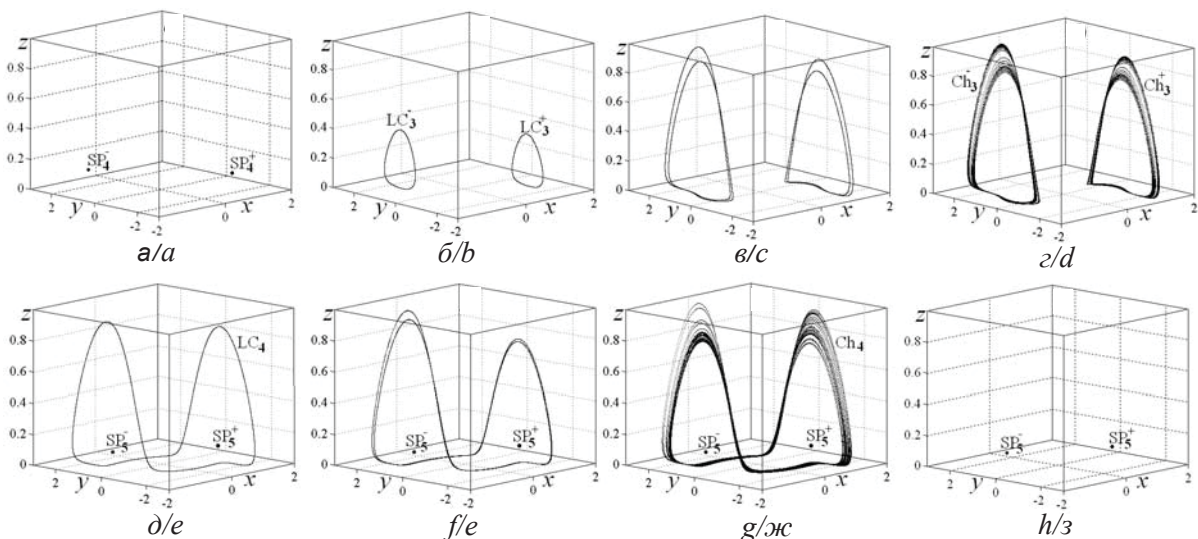


Рис. 6. Аттракторы системы Рабиновича – Фабриканта (1) для $\gamma=0.2$ и $v=1.8$ (а), $v=1.4$ (б), $v=1.11$ (в), $v=1.1$ (г), $v=1.0$ (д), $v=0.97$ (е), $v=0.965$ (ж), $v=0.8$ (з)

Fig. 6. Attractors of the Rabinovich–Fabrikant model (1) at $v=1.8$ (a), $v=1.4$ (b), $v=1.11$ (c), $v=1.1$ (d), $v=1.0$ (e), $v=0.97$ (f), $v=0.965$ (g), $v=0.8$ (h), for all attractors $\gamma=0.2$



ные циклы периода 1 LC_3^- и LC_3^+ соответственно (рис. 6, б), которые в результате последовательности бифуркаций удвоения периода (рис. 6, в) превращаются в хаотические аттракторы Ch_3^- и Ch_3^+ (рис. 6, з). Таким образом, устройство фазового пространства аналогично случаю $\gamma=0.96$ (сравним рис. 2, б–д и рис. 6, а–з). А вот бассейны притяжения в этом случае будут отличаться от бассейнов, построенных для случая $\gamma=0.96$.

Так, на рис. 7 представлены бассейны притяжения для случая, когда в фазовом пространстве сосуществуют две симметрично расположенные устойчивые неподвижные точки SP_4^- и SP_4^+ . Из рисунка видно, что в отличие от случая $\gamma=0.96$ (см. рис. 3) бассейны притяжения больше по размеру. И если на рис. 5, а бассейны притяжения располагались на некотором расстоянии друг от друга (были разделены областью

убегания траектории на бесконечность), то теперь их границы касаются друг друга. Границей между ними, очевидно, является многообразие неустойчивой точки типа фокус, расположенной в начале координат. С ростом динамической переменной z_0 , как слева и справа от окружности, так и внутри нее, появляются новые области, представляющие собой бассейны притяжения симметричного аттрактора. (Внутри области темно-серого (зеленого в электронной версии) цвета и справа от нее появляется область черного (в электронной версии синего) цвета, а внутри черной и слева от нее – темно-серая.) При этом чем больше z_0 , тем больше чередующихся областей наблюдается. Отметим, что вид бассейнов притяжения для предельных циклов разного периода и хаотического аттрактора такой же, как и для неподвижных точек.

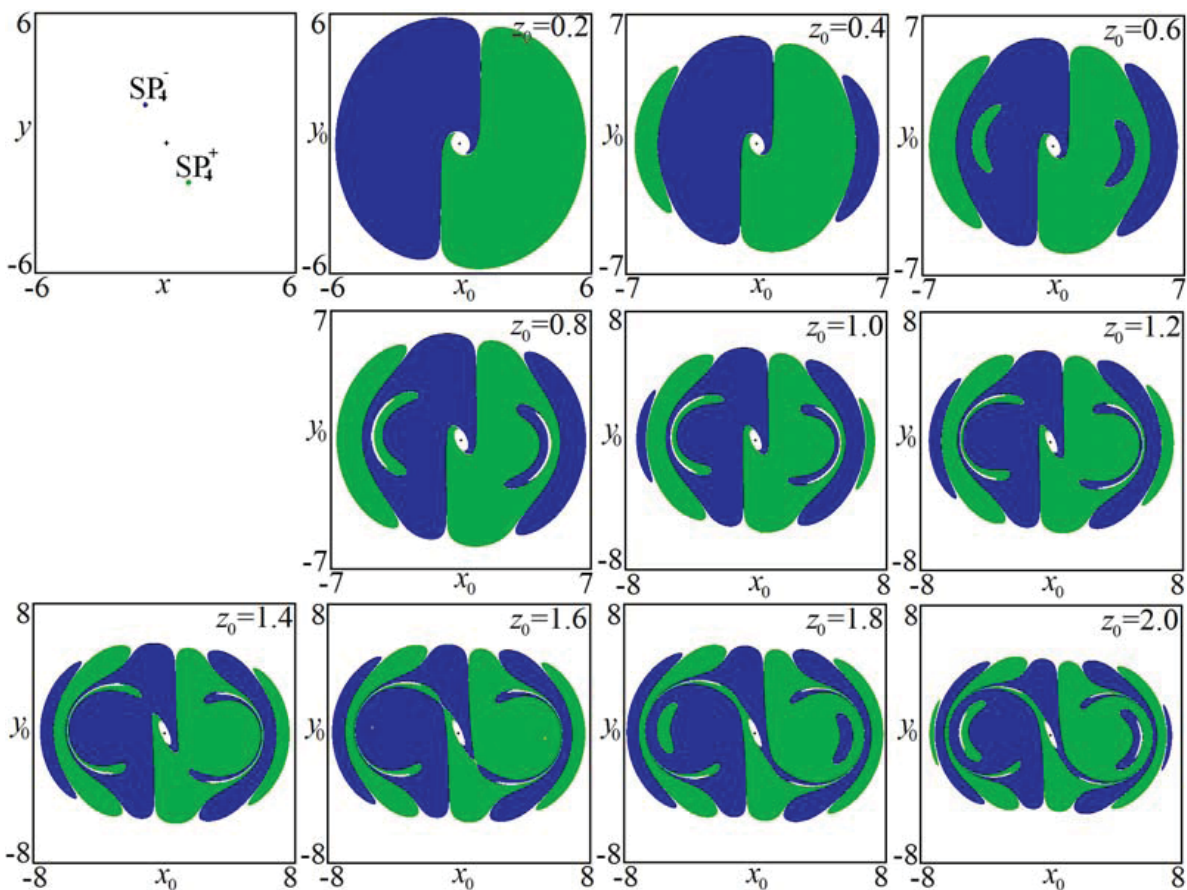


Рис. 7. Проекция аттракторов на плоскость (x, y) и сечения их бассейнов притяжения системы Рабинович – Фабриканта (1) плоскостью $z_0=\text{const}$. $\gamma=0.2$, $\nu=1.8$. Бассейн притяжения точки SP_4^- окрашен в черный (в электронной версии синий) цвет, а точки SP_4^+ – в темно-серый (в электронной версии зеленый) цвет

Fig. 7. Projection of attractors on the (x, y) plane and sections of their basins by the $z_0=\text{const}$ plane plotted for the Rabinovich – Fabrikant model (1). $\gamma=0.2$, $\nu=1.8$. The basin of point SP_1^- is colored to black color (blue color in the electronic version) and the basin of point SP_1^+ is colored to dark grey color (green color in the electronic version)



И, наконец, рассмотрим динамику системы (1) внутри левой структуры, которую мы пересекаем, двигаясь по плоскости параметров вдоль линии $\gamma=0.2$. Аттракторы для этого случая представлены на рис. 6, δ –з. Сначала при $\nu=1.0$ в фазовом пространстве наблюдаются три аттрактора: две симметрично расположенные устойчивые неподвижные точки SP_5^- и SP_5^+ и предельный цикл периода 1 LC_4 (рис. 6, δ). Однако, если ранее предельный цикл (два симметрично расположенных цикла) был типа наблюдаемых в системе Ресслера, то теперь имеет место цикл, характерный для системы Лоренца. Этот цикл при уменьшении параметра ν претерпевает последовательность бифуркаций удвоения

периода (рис. 6, e), в результате которых возникает хаотический аттрактор Ch_4 (рис. 6, $ж$). Если и дальше уменьшать параметр ν , то хаотический аттрактор исчезает, и в фазовом пространстве остаются две симметрично расположенные устойчивые неподвижные точки (рис. 6, $з$).

На рис. 8, a представлены бассейны притяжения, построенные для случая $\nu=0.965$, когда в фазовом пространстве сосуществуют хаотический аттрактор Ch_4 и две симметрично расположенные устойчивые неподвижные точки SP_5^- и SP_5^+ (см. рис. 6, $ж$). В этом случае бассейн притяжения хаотического аттрактора представляет собой окружность. При очень малых значениях динамической переменной

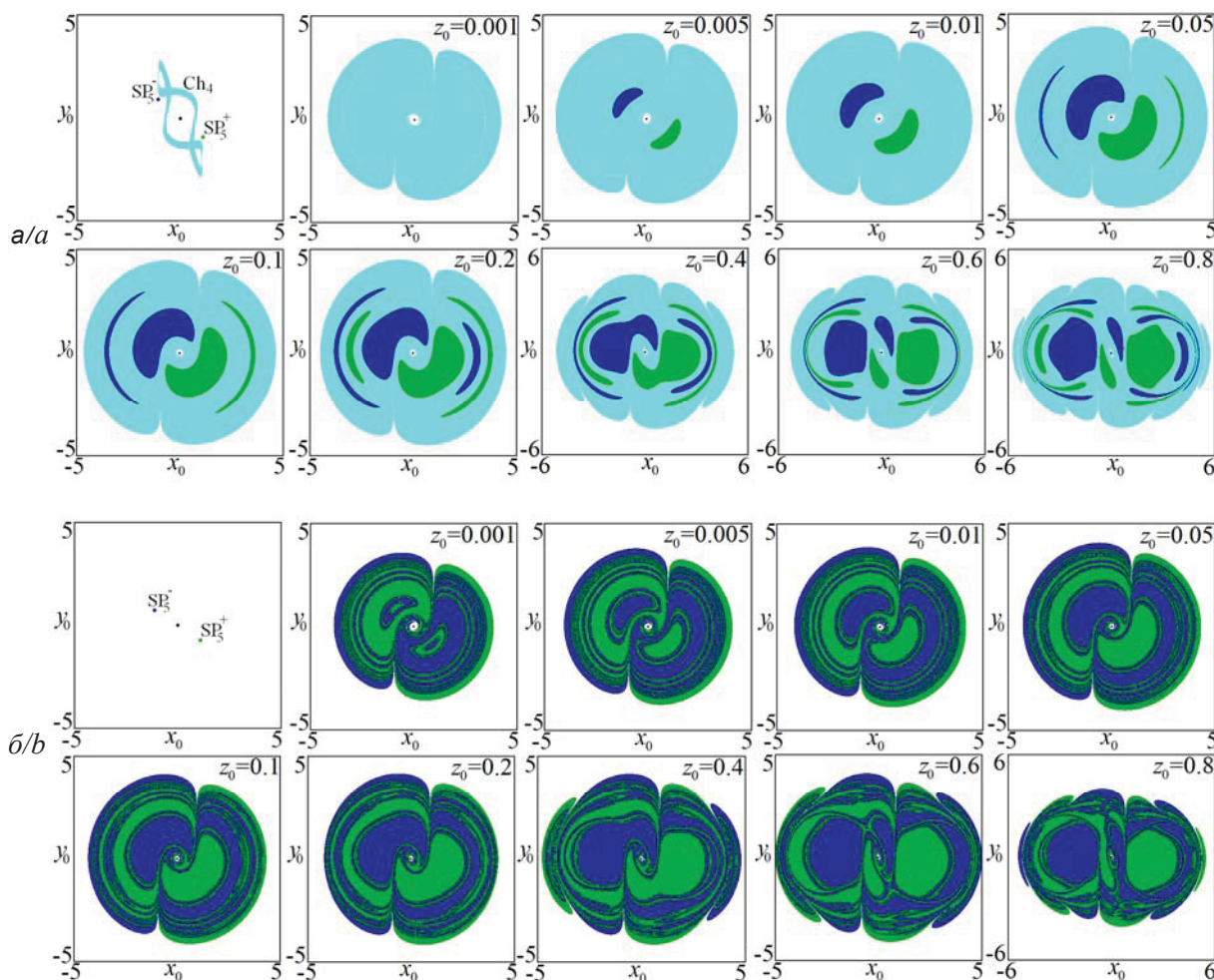


Рис. 8. Проекция аттракторов на плоскость (x, y) и сечения их бассейнов притяжения системы Рабиновича – Фабриканта (1) плоскостью $z_0=\text{const}$ для $\gamma=0.2$ и $\nu=0.965$ (а), $\nu=0.8$ (б). Бассейн притяжения точки SP_5^- окрашен в черный (в электронной версии синий) цвет, точки SP_5^+ – в темно-серый (в электронной версии зеленый) цвет, хаотического аттрактора Ch_4 – в светло-серый (в электронной версии голубой) цвет

Fig. 8. Projections of attractors on the (x, y) plane and sections of their basins by the $z_0=\text{const}$ plane plotted for the Rabinovich – Fabrikant model (1). $\gamma=0.2$, $\nu=0.965$ (a), $\nu=0.8$ (b). The basin of point SP_5^- is colored to black color (blue color in the electronic version), the basin of point SP_5^+ is colored to dark grey color (green color in the electronic version), the basin of chaotic attractor Ch_4 is colored to light grey color (light blue color in the electronic version)



$z_0 \approx 0.001$ бассейнов притяжения неподвижных точек не наблюдается. С ростом z_0 они появляются – сначала две овальные области, которые с ростом z_0 увеличиваются в размере, искривляются, у них образуется перешеек, после исчезновения которого каждая из них распадается еще на две области. Потом справа и слева от овальных областей, появляются узкие дуги, число которых с ростом z_0 увеличивается, а цвета чередуются. Отметим, что конфигурация бассейнов притяжения в случаях, когда сосуществуют предельный цикл различных периодов и две неподвижные точки будет такой же. Если же теперь перейти к случаю $v=0.8$ (рис. 8, б), когда хаотический аттрактор исчез и остались две симметрично расположенные устойчивые неподвижные точки SP_5^- и SP_5^+ , то их бассейны образуют «окружность» с фрактальной структурой, состоящую из бесконечного числа чередующихся областей, отвечающих разным точкам.

2. Бифуркационный анализ системы Рабиновича–Фабриканта

Очевидно, что система Рабиновича–Фабриканта (1), несмотря на довольно простые уравнения, богата на бифуркации. Для нее был проведен численный поиск бифуркационных линий с помощью программы Matcont. Соответствующая бифуркационная диаграмма представлена на рис. 9, а. Она хорошо согласуется с картой динамических режимов, представленной на рис. 1.

На бифуркационной диаграмме можно выделить четыре сценария, которые полностью объясняют динамику системы (1). Первый сценарий наблюдается при любых значениях параметра γ при движении по плоскости справа налево и состоит в следующем. На линии SN в результате седло-узловой бифуркации рождаются устойчивая и неустойчивая неподвижные точки. Далее устойчивая неподвижная точка становится неустойчивой на линии H_1 в результате бифур-

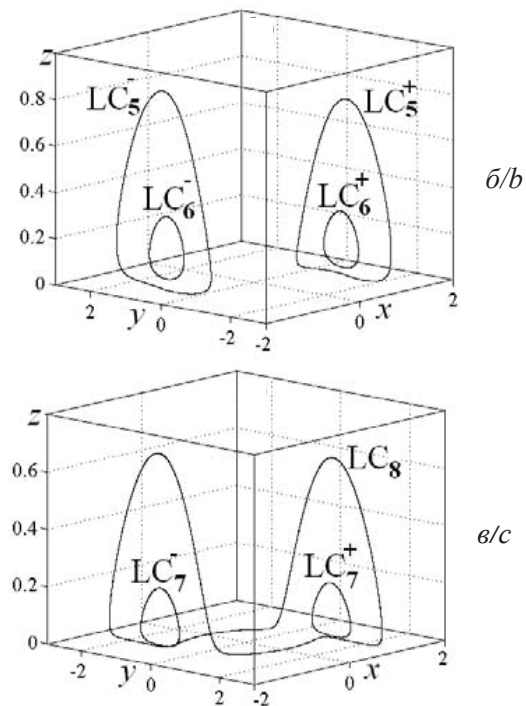
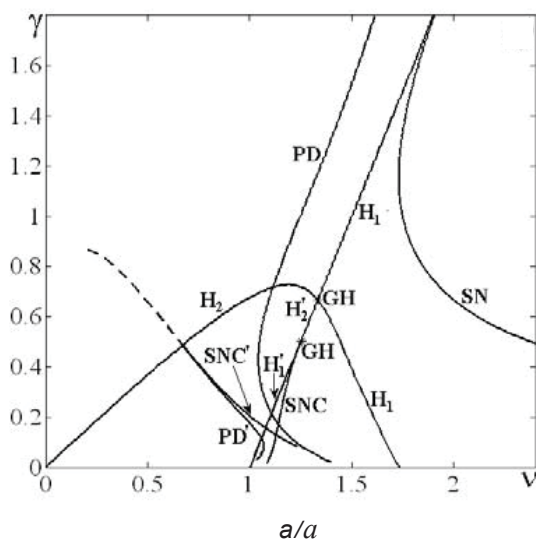


Рис. 9. Бифуркационные линии и точки системы Рабиновича – Фабриканта (1) на плоскости (v, γ) (а): SN – седло-узловая бифуркация неподвижной точки, SNC – седло-узловая бифуркация предельных циклов, H_1 – прямая бифуркация Андронова – Хопфа, H_2 – обратная бифуркация Андронова – Хопфа, PD – бифуркация удвоения периода предельных циклов, GH – обобщенная точка бифуркации Андронова – Хопфа. Аттракторы системы Рабиновича – Фабриканта (1): $\gamma=0.25$ и $v=1.15$ (б); $\gamma=0.1$ и $v=1.1$ (в)

Fig. 9. Bifurcation lines and points of the Rabinovich – Fabrikant model (1) on the (γ, v) parameter plane (a). SN is a saddle-node bifurcation of a fixed point, SNC is a saddle-node bifurcation of limit cycles, H_1 is a direct Hopf bifurcation, H_2 is an inverse Hopf bifurcation, PD is a period doubling bifurcation of limit cycles, GH is a generalized point of the Hopf bifurcation. Attractors of the Rabinovich – Fabrikant model (1) at $\gamma=0.25$ and $v=1.15$ (b); $\gamma=0.1$ and $v=1.1$ (c)



кации Андронова – Хопфа. При этом в системе рождается устойчивый предельный цикл, период которого удваивается на линии бифуркации удвоения периода PD. Как следует из вида карты динамических режимов (см. рис. 1), далее будет иметь место каскад бифуркаций удвоения периода, в результате которого в системе (1) возникает хаотический аттрактор. Этому сценарию отвечают аттракторы, представленные на рис. 2, б–д.

Второй сценарий имеет место при движении по плоскости параметров слева направо в области $0.5 < \gamma < 0.7$ (область между двумя точками GH). Этот сценарий состоит в следующем. В результате обратной бифуркации Андронова – Хопфа на линии H_2 рождается устойчивая неподвижная точка и неустойчивый предельный цикл, которые исчезнут в результате еще одной обратной бифуркации Андронова – Хопфа на линии H'_2 . Однако, так как линия H'_2 лежит между линиями PD и H_1 , то в системе (1) будет иметь место бистабильность: устойчивая неподвижная точка сосуществует с устойчивыми циклами разного периода или хаосом, возникшими из устойчивой неподвижной точки, родившейся в результате седло-узловой бифуркации на линии SN (см. рис. 4, б–е).

Если же двигаться по плоскости параметров слева направо в области $\gamma < 0.5$, то описанный выше сценарий изменится. Устойчивая неподвижная точка, возникшая в результате обратной бифуркации Андронова – Хопфа на линии H_2 , станет неустойчивой на линии H'_1 в результате прямой бифуркации Андронова – Хопфа, а в системе возникнет устойчивый предельный цикл. В дальнейшем он исчезнет в результате седло-узловой бифуркации предельных циклов на линии SNC, слившись с неустойчивым предельным циклом, родившимся в результате обратной бифуркации Андронова – Хопфа на линии H_2 .

И, наконец, последний сценарий наблюдается при движении справа налево в области $v < 1.5$. На линии SNC' в результате седло-узловой бифуркации предельных циклов рождаются устойчивый и неустойчивый предельные циклы. Пример такого цикла представлен на рис. 6, е. Далее на линии PD' период цикла удвоится. В дальнейшем, как следует из вида карты динамических режимов (см. рис. 1), будет иметь место каскад бифуркаций удвоения периода, в результате которого в системе (1) возникает хаос.

Отметим, что взаимное расположение бифуркационных линий в области $\gamma < 0.5$ и $1 < v < 1.5$ таково, что в системе (1) может существовать еще несколько вариантов бистабильности помимо тех, которые описаны в предыдущем параграфе. (Линии прямой бифуркации Андронова – Хопфа H'_1 и седло-узловой бифуркации предельных циклов SNC, выходящие из обобщенной точки бифуркации Андронова – Хопфа GH, при уменьшении параметра γ последовательно пересекают бифуркационные линии PD и PD' – бифуркация удвоения периода предельных циклов и SNC' – седло-узловая бифуркация предельных циклов.) Например, если параметр γ лежит в области от 0.2 до 0.5, то в системе (1) сосуществуют две пары симметрично расположенных устойчивых предельных циклов (рис. 9, б). Этот вариант бистабильности имеет место в области между бифуркационными линиями H'_1 и SNC и выше линии PD. Другой случай бистабильности, когда сосуществуют три устойчивых предельных цикла (рис. 9, в), два из которых симметрично расположены. Этот вариант имеет место в области между бифуркационными линиями H'_1 и SNC, а параметр $\gamma < 0.2$. Также можно подобрать такие значения параметров γ и v , чтобы в фазовом пространстве сосуществовали устойчивый предельный цикл периода 1 и устойчивые предельные циклы периода 2, 4, 8 и т.д. или хаотический аттрактор. Можно найти и другие варианты бистабильности, но области в пространстве параметров, где они наблюдаются, будут совсем невелики.

Заключение

В работе численно исследована модельная система Рабиновича – Фабриканта. Для нее построены карта динамических режимов, зависимости показателей Ляпунова от параметра, аттракторы и их бассейны притяжения. Кроме того, для нее были найдены основные бифуркации неподвижных точек и предельных циклов периода 1.

Исследование показало, что система Рабиновича – Фабриканта обладает богатой динамикой. Во-первых, для нее наблюдается переход к хаосу через последовательность бифуркаций удвоения предельного цикла. Во-вторых, система Рабиновича – Фабриканта демонстрирует мультистабильность. В фазовом пространстве сосуществуют аттракторы разного типа. В за-



висимости от значений параметров можно выделить несколько комбинаций сосуществующих аттракторов, например: устойчивая неподвижная точка и предельный цикл, период цикла может быть любым (или хаотический аттрактор); два предельных цикла разного типа и периода; предельный цикл и хаотический аттрактор и т.д. Кроме того, так как система Рабиновича – Фабриканта обладает симметрией относительно замены переменных x на $-x$ и y на $-y$, то все аттракторы имеют симметричную пару или обладают соответствующей симметрией.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-12-01008).

Список литературы

1. Рабинович М. И., Фабрикант А. Л. Стохастическая автотомодуляция волн в неравновесных средах // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1979. Т. 77, № 2. С. 617–629.
2. Danca M.-F., Chen G. Bifurcation and chaos in a complex model of dissipative medium // International Journal of Bifurcation and Chaos. 2004. Vol. 14, № 10. P. 3409–3447. DOI: 10.1142/S0218127404011430
3. Danca M.-F., Feckan M., Kuznetsov N., Chen G. Looking more closely to the Rabinovich–Fabrikant system // International Journal of Bifurcation and Chaos. 2016. Vol. 26, № 2. P. 1650038. DOI: 10.1142/S0218127416500383
4. Liu Y., Yang Q., Pang G. A hyperchaotic system from the Rabinovich system // Journal of Computational and Applied Mathematics. 2010. Vol. 234, № 1. P. 101–113. DOI: 10.1016/j.cam.2009.12.008
5. Agrawal S. K., Srivastava M., Das S. Synchronization between fractional-order Rabinovich–Fabrikant and Lotka–Volterra systems // Nonlinear Dynamics. 2012. Vol. 69, № 4. P. 2277–2288. DOI: 10.1007/s11071-012-0426-y
6. Srivastava M., Agrawal S. K., Vishal K., Das S. S. Chaos control of fractional order Rabinovich–Fabrikant system and synchronization between chaotic and chaos controlled fractional order Rabinovich–Fabrikant system // Applied Mathematical Modelling. 2014. Vol. 38, № 13. P. 3361–3372. DOI: 10.1016/j.apm.2013.11.054
7. Danca M.-F. Hidden transient chaotic attractors of Rabinovich–Fabrikant system // Nonlinear Dynamics. 2016. Vol. 86, № 2. P. 1263–1270. DOI: 10.1007/s11071-016-2962-3
8. Danca M.-F., Kuznetsov N., Chen G. Unusual dynamics and hidden attractors of the Rabinovich – Fabrikant system // Nonlinear Dynamics. 2017. Vol. 88, № 1. P. 791–805. DOI: 10.1007/s11071-016-3276-1
9. Luo X., Small M., Danca M.-F., Chen G. On a dynamical system with multiple chaotic attractors // International Journal of Bifurcation and Chaos. 2007. Vol. 17, № 9. P. 3235–3251. DOI: 10.1142/S0218127407018993
10. Dutta M., Nusse H. E., Ott E., Yorke J. A. Multiple attractor bifurcations : A source of unpredictability in piecewise smooth systems // Physical Review Letters. 1999. Vol. 83, № 21. P. 4281. DOI: 10.1103/PhysRevLett.83.4281
11. Carroll T. L., Pecora L. M. Using multiple attractor chaotic systems for communication // Chaos : An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science. 1999. Vol. 9, № 2. P. 445–451. DOI: 10.1063/1.166425
12. Lowenberg M. H. Bifurcation analysis of multiple attractor flight dynamics // Philosophical Transactions – Royal Society of London. Series A. Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 1998. P. 2297–2319. DOI: 10.1098/rsta.1998.0275
13. Zhou N. F., Luo J. W., Cai Y. J. Implementation and simulation of chaotic behavior of multiple-attractor generated by a physical pendulum // Journal-Zhejiang University-Sciences Edition. 2001. Vol. 28, № 1. P. 42–45.
14. Lu J., Yu X., Chen G. Generating chaotic attractors with multiple merged basins of attraction : A switching piecewise-linear control approach // IEEE Transactions on Circuits and Systems I : Fundamental Theory and Applications. 2003. Vol. 50, № 2. P. 198–207. DOI: 10.1109/TCSI.2002.808241
15. Lu J., Chen G., Cheng D. A new chaotic system and beyond : The generalized Lorenz-like system // International Journal of Bifurcation and Chaos. 2004. Vol. 14, № 5. P. 1507–1537. DOI: 10.1142/S021812740401014X
16. Liu W., Chen G. Can a three-dimensional smooth autonomous quadratic chaotic system generate a single four-scroll attractor? // International Journal of Bifurcation and Chaos. 2004. Vol. 14, № 4. P. 1395–1403. DOI: 10.1142/S0218127404009880
17. Qi G., Du S., Chen G., Chen Z., Yuan Z. On a four-dimensional chaotic system // Chaos, Solitons & Fractals. 2005. Vol. 23, № 5. P. 1671–1682. DOI: 10.1016/j.chaos.2004.06.054
18. Chua L. O., Komuro M., Matsumoto T. The double scroll family // IEEE transactions on circuits and systems. 1986. Vol. 33, № 11. P. 1072–1118. DOI: 10.1109/TCS.1986.1085869

Образец для цитирования:

Кузнецов А. П., Кузнецов С. П., Тюрюкина Л. В. Сложная динамика и хаос в модельной системе Рабиновича – Фабриканта // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2019. Т. 19, вып. 1. С. 4–18. DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-1-4-18>



Complex Dynamics and Chaos in the Rabinovich – Fabrikant Model

A. P. Kuznetsov, S. P. Kuznetsov, L. V. Turukina

Alexander P. Kuznetsov, <https://orcid.org/0000-0001-5528-1979>, Saratov Branch of Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, 38 Zelenaya Str., Saratov 410019, Russia, apkuz@rambler.ru

Sergey P. Kuznetsov, <https://orcid.org/0000-0003-4506-9864>, Saratov Branch of Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, 38 Zelenaya Str., Saratov 410019, Russia, spkuz@yandex.ru

Ludmila V. Turukina, <https://orcid.org/0000-0002-4221-8900>, Saratov Branch of Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, 38 Zelenaya Str., Saratov, 410019, Russia, turukinalv@yandex.ru

Background and Objectives: In the work we consider a finite-dimensional three-mode model of the nonlinear parabolic equation. It was proposed in 1979 by M. I. Rabinovich and A. L. Fabrikant. It describes the stochasticity arising from the modulation instability in a non-equilibrium dissipative medium with a spectrally narrow amplification increment. The Rabinovich – Fabrikant system presents some extremely rich dynamics due to the third-order nonlinearities presented in the equations. The considered system is universal. Despite the fact that it was developed as a physical model describing stochasticity in a non-equilibrium dissipative medium, it can simulate various physical systems, in which the three-mode interaction takes place and there is a cubic nonlinearity. Some of these systems have obvious applications, such as the Tollmien – Schlichting waves in hydrodynamic flows, wind waves on water, concentration waves during chemical reactions in a medium where diffusion occurs, Langmuir waves in plasma, etc. In addition, the Rabinovich – Fabrikant model can also simulate radio engineering systems that allow both analog simulation and implementation in a radio engineering device. **Materials and Methods:** The methodological apparatus of the study uses numerical methods for integrating differential equations, methods for calculating Lyapunov exponents, and the numerical bifurcation analysis using the MatCont. **Results:** For the Rabinovich – Fabrikant system we present a diagram of dynamic regimes in the parameter plane, Lyapunov exponents depending on parameters, portraits of attractors and their basins of attractions. Additionally we plot numerically bifurcations lines in the parameter plane. They are plotted for stable points and period one limit cycles. It is shown that Rabinovich – Fabrikant models demonstrate transitions to chaos through the period-doubling bifurcation scenario for a limit cycle, which resulted from a direct Hopf bifurcation. The essential multistability also takes place in Rabinovich – Fabrikant models. In this case different types of attractors coexist. **Conclusion:** In the present work we have numerically studied Rabinovich – Fabrikant models. We have shown that this model has a rich dynamics: transitions to chaos through the period-doubling bifurcation scenario; the fractal structure of attractors' basins; multistability. Depending on the parameters values, several combinations of coexisting attractors can be distinguished: a stable fixed point and a limit cycle; two

limit cycles of different types; a limit cycle and a chaotic attractor; two chaotic attractors, etc. The last case is most interesting since chaotic systems with multiple attractors have received increasing attention in recent years because of their great impact on both theoretical analysis and engineering applications.

Keywords: Rabinovich – Fabrikant models, chaotic attractors, multistability, bifurcation analysis.

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Science Foundation (project no. 17-12-01008).

References

1. Rabinovich M. I., Fabrikant A. L. Stochastic self-modulation of waves in nonequilibrium media. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1979, vol. 77, pp. 617–629.
2. Danca M.-F., Chen G. Bifurcation and chaos in a complex model of dissipative medium. *International Journal of Bifurcation and Chaos*, 2004, vol. 14, no. 10, pp. 3409–3447. DOI: 10.1142/S0218127404011430
3. Danca M.-F., Feckan M., Kuznetsov N., Chen G. Looking more closely to the Rabinovich-Fabrikant system. *International Journal of Bifurcation and Chaos*, 2016, vol. 26, no. 2, pp. 1650038. DOI: 10.1142/S0218127416500383
4. Liu Y., Yang Q., Pang G. A hyperchaotic system from the Rabinovich system. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 2010, vol. 234, no. 1, pp. 101–113. DOI: 10.1016/j.cam.2009.12.008
5. Agrawal S. K., Srivastava M., Das S. Synchronization between fractional-order Rabinovich – Fabrikant and Lotka – Volterra systems. *Nonlinear Dynamics*, 2012, vol. 69, no. 4, pp. 2277–2288. DOI: 10.1007/s11071-012-0426-y
6. Srivastava M., Agrawal S. K., Vishal K., Das S. Chaos control of fractional order Rabinovich – Fabrikant system and synchronization between chaotic and chaos controlled fractional order Rabinovich – Fabrikant system. *Applied Mathematical Modelling*, 2014, vol. 38, no. 13, pp. 3361–3372. DOI: 10.1016/j.apm.2013.11.054
7. Danca M.-F. Hidden transient chaotic attractors of Rabinovich – Fabrikant system. *Nonlinear Dynamics*, 2016, vol. 86, no. 2, pp. 1263–1270. DOI: 10.1007/s11071-016-2962-3
8. Danca M.-F., Kuznetsov N., Chen G. Unusual dynamics and hidden attractors of the Rabinovich – Fabrikant system. *Nonlinear Dynamics*, 2017, vol. 88, no. 1, pp. 791–805. DOI: 10.1007/s11071-016-3276-1
9. Luo X., Small M., Danca M.-F., Chen G. On a dynamical system with multiple chaotic attractors. *International Journal of Bifurcation and Chaos*, 2007, vol. 17, no. 9, pp. 3235–3251. DOI: 10.1142/S0218127407018993
10. Dutta M., Nusse H. E., Ott E., Yorke J. A. Multiple attractor bifurcations: A source of unpredictability in piecewise smooth systems. *Physical Review Letters*, 1999, vol. 83, no. 21, pp. 4281. DOI: 10.1103/PhysRevLett.83.4281
11. Carroll T. L., Pecora L. M. Using multiple attractor chaotic systems for communication. *Chaos: An Inter-*



- disciplinary Journal of Nonlinear Science*, 1999, vol. 9, no. 2, pp. 445–451. DOI: 10.1063/1.166425
12. Lowenberg M. H. Bifurcation analysis of multiple attractor flight dynamics. *Philosophical Transactions – Royal Society of London. Series A. Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1998, pp. 2297–2319. DOI: 10.1098/rsta.1998.0275
13. Zhou N. F., Luo J. W., Cai Y. J. Implementation and simulation of chaotic behavior of multiple-attractor generated by a physical pendulum. *Journal-Zhejiang University-Sciences Edition*, 2001, vol. 28, no. 1, pp. 42–45.
14. Lu J., Yu X., Chen G. Generating chaotic attractors with multiple merged basins of attraction: A switching piecewise-linear control approach. *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Fundamental Theory and Applications*, 2003, vol. 50, no. 2, pp. 198–207. DOI: 10.1109/TCSI.2002.808241
15. Lu J., Chen G., Cheng D. A new chaotic system and beyond: The generalized Lorenz-like system. *International Journal of Bifurcation and Chaos*, 2004, vol. 14, no. 5, pp. 1507–1537. DOI: 10.1142/S021812740401014X
16. Liu W., Chen G. Can a three-dimensional smooth autonomous quadratic chaotic system generate a single four-scroll attractor? *International Journal of Bifurcation and Chaos*, 2004, vol. 14, no. 4, pp. 1395–1403. DOI: 10.1142/S0218127404009880
17. Qi G., Du S., Chen G., Chen Z., Yuan Z. On a four-dimensional chaotic system. *Chaos, Solitons & Fractals*, 2005, vol. 23, no. 5, pp. 1671–1682. DOI: 10.1016/j.chaos.2004.06.054
18. Chua L. O., Komuro M., Matsumoto T. The double scroll family. *IEEE Transactions on Circuits and Systems*, 1986, vol. 33, no. 11, pp. 1072–1118. DOI: 10.1109/TCS.1986.1085869

Cite this article as:

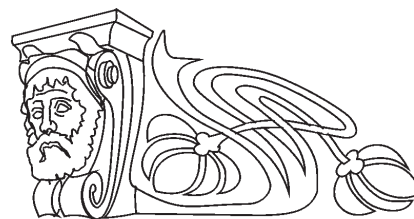
Kuznetsov A. P., Kuznetsov S. P., Turukina L. V. Complex Dynamics and Chaos in the Rabinovich–Fabrikant Model. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Physics*, 2019, vol. 19, iss. 1, pp. 4–18 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-1-4-18>



УДК 537.86:530.182

К теории синхронизации двухмодового электронного лазера с жестким возбуждением

А. Б. Адилова, Н. В. Преображенская, Н. М. Рыскин



Адилова Асель Булатовна, ассистент кафедры нелинейной физики, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, AdilovaAB@gmail.com

Преображенская Наталия Вадимовна, студент факультета нелинейных процессов, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, PreobNV@gmail.com

Рыскин Никита Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией микро- и наноэлектроники, Саратовский филиал Института радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН (ИРЭ РАН); профессор кафедры динамических систем на базе Саратовского филиала ИРЭ РАН, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, RyskinNM@info.sgu.ru

Для различных приложений, в которых используются электронные лазеры, в частности, гиротроны, требуется высокая стабильность частоты с возможностью ее плавной перестройки. Одним из возможных способов решения этой проблемы является синхронизация внешним сигналом от высокостабильного источника. В работе рассматривается влияние конкуренции мод на процесс синхронизации в ситуации, когда для рабочей моды имеет место жесткий механизм возбуждения, что обычно необходимо для достижения максимального КПД, а для паразитной – мягкий. На примере простой квазилинейной модели двухмодового электронного лазера изучен сценарий перехода к синхронному режиму. Результаты подтверждаются численным моделированием на основе теории гиротрона с фиксированной гауссовой структурой высокочастотного поля.

Ключевые слова: гиротрон, конкуренция мод, внешнее воздействие, синхронизация, численное моделирование.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-1-19-27>

Введение

Гиротроны, или электронные лазеры на циклотронном резонансе, являются наиболее мощными источниками излучения в коротковолновой части миллиметрового и субмиллиметрового (терагерцевом) диапазоне [1, 2]. В настоящее время гиротроны широко используются в различных областях науки и техники, в том числе для электронно-циклотронного нагрева плазмы в установках управляемого термоядерного синтеза (УТС), для микроволновой обработки материалов, для спектроскопических измерений, для диагностики плазмы, в биомедицинских исследованиях и др. [1–6].

В современных гиротронах, как правило, используются сверхразмерные колебательные системы (поперечные размеры резонатора значительно превышают длину волны) [1, 2]. Поэтому особое значение приобретает задача обеспечения одномодовой генерации. Одним из способов ее решения, который в последние годы привлек большое внимание, является синхронизация гиротрона внешним сигналом [7–9]. Поскольку в гиротроне режим максимального КПД, как правило, лежит в области жесткого возбуждения [1, 2], исследование фундаментальных закономерностей синхронизации систем с жестким возбуждением представляет большой интерес. В работе [10] была развита теория синхронизации простейшей модели генератора с жестким возбуждением и проведено сопоставление с численным моделированием для одномодовой теории гиротрона с фиксированной гауссовой структурой высокочастотного (ВЧ) поля. Однако воздействие внешним сигналом на многомодовые автогенераторы изучено недостаточно.

В настоящей работе приведены результаты исследования синхронизации генератора с учетом конкуренции двух взаимодействующих мод. Теоретически анализируется упрощенная квазилинейная модель генератора, затем полученные результаты подтверждаются при помощи численного моделирования для гиротрона с фиксированной гауссовой структурой ВЧ поля.

1. Двухмодовая квазилинейная модель электронного лазера с жестким возбуждением

Для моделирования процессов синхронизации и конкуренции мод будем использовать аппарат квазилинейной теории [1, 11], которая достаточно хорошо описывает динамику многомодовых электронных генераторов в слабонелинейном приближении. Уравнение возбуждения резонатора электронным пучком можно записать в виде

$$\dot{A}_s + A_s = I_s \Phi_s(A_s, A_s, A_s^*, \dots) A_s, \quad (1)$$

где A_s – медленно меняющиеся комплексные амплитуды моды с номером s , Φ_s – так называ-



емые функции электронной восприимчивости, которые характеризуют мощность взаимодействия пучка с полем соответствующей моды, I_s – безразмерные параметры, пропорциональные току электронного пучка. Здесь и далее точка сверху означает производную по времени. В квазилинейной теории функции восприимчивости Φ_s представляют в виде рядов по степеням амплитуд:

$$\Phi_s \approx \alpha_s - \sum_{s'} \beta_{ss'} |A_{s'}|^2 - \sum_{s', s''} \gamma_{ss's''} |A_{s'}|^2 |A_{s''}|^2 - \dots \quad (2)$$

Здесь комплексные коэффициенты α_s характеризуют эффекты линейного усиления, коэффициенты $\beta_{ss'}$ характеризуют нелинейное насыщение, а $\gamma_{ss's''}$ – нелинейное взаимодействие мод [1, 11]. Их получают, решая приближенно уравнения движения электронов с помощью асимптотических методов теории колебаний. Для описания эффектов жёсткого возбуждения необходимо в (2) учитывать члены четвертого порядка по степеням амплитуд. Если, следуя работам [12–14], пренебречь реактивной (фазовой) нелинейностью, уравнение, описывающее одномодовую модель, можно привести к виду

$$\dot{A} = (\sigma + |A|^2 - |A|^4)A, \quad (3)$$

где σ – параметр возбуждения (инкремент нарастания колебаний). Жесткое возбуждение имеет место, когда коэффициент $-1/4 < \sigma < 0$, при этом малые возмущения затухают, а возмущения с достаточно большой амплитудой нарастают [15].

Рассмотрим далее наиболее характерный случай конкуренции двух мод с близкими частотами. В такой ситуации при ряде упрощающих предположений (подробнее см. [12]) можно записать уравнения двух конкурирующих мод в виде

$$\begin{aligned} \dot{A}_1 &= (\sigma_1 + |A_1|^2 + 2|A_2|^2 - |A_1|^4 - 6|A_1|^2|A_2|^2 - 3|A_2|^4)A_1, \\ \dot{A}_2 &= (\sigma_2 + |A_2|^2 + 2|A_1|^2 - |A_2|^4 - 6|A_1|^2|A_2|^2 - 3|A_1|^4)A_2. \end{aligned} \quad (4)$$

Таким образом, моды отличаются только значениями параметров возбуждения $\sigma_{1,2}$. Если $\sigma_{1,2} < 0$, тривиальное решение $A_1 = A_2 = 0$ устойчиво и малые возмущения затухают. При $-1/4 < \sigma_s < 0$ возможно жесткое возбуждение соответствующей моды.

Уравнения (4) имеют также неподвижные точки, отвечающие одномодовым колебаниям:

$$a_s^\pm = \sqrt{\frac{1 \pm \sqrt{1 + 4\sigma_s}}{2}}, \quad a_{s'} = 0, \quad (5)$$

где $a_s = |A_s|$, $s = 1, 2$, $s' = 2, 1$. Очевидно, что решения a_s^+ существуют при $\sigma_s > -1/4$, а решения a_s^- – при $-1/4 < \sigma_s < 0$.

Анализ устойчивости этих решений был выполнен в [12]. Прежде всего отметим, что решения a_s^+ устойчивы, а a_s^- неустойчивы относительно малых возмущений s -й моды. Этот факт хорошо известен из теории автоколебаний в системах с жестким возбуждением (см., например, [15]). Помимо этого, необходимо исследовать устойчивость колебаний s -й моды относительно малых возмущений s' -й моды. Условие устойчивости имеет вид [12]

$$\sigma_{s'} > 3\sigma_s + \frac{1 \mp \sqrt{1 + 4\sigma_s}}{2}. \quad (6)$$

В уравнении (6) верхний знак соответствует решению a_s^+ , нижний – a_s^- .

Кроме того, существуют решения, для которых обе переменные не равны нулю. Они отвечают двухмодовым колебаниям. Аналитически их найти не удастся, за исключением частного случая, когда $\sigma_1 = \sigma_2$. Анализ показывает, что имеется до 6 точек, отвечающих двухмодовым режимам, которые могут быть как устойчивыми, так и неустойчивыми.

Таким образом, можно построить разбиение плоскости параметров (σ_1, σ_2) на области с различным характером устойчивости (рис. 1). Область 1 соответствует отсутствию автоколебаний. В области 2 сосуществуют устойчивые

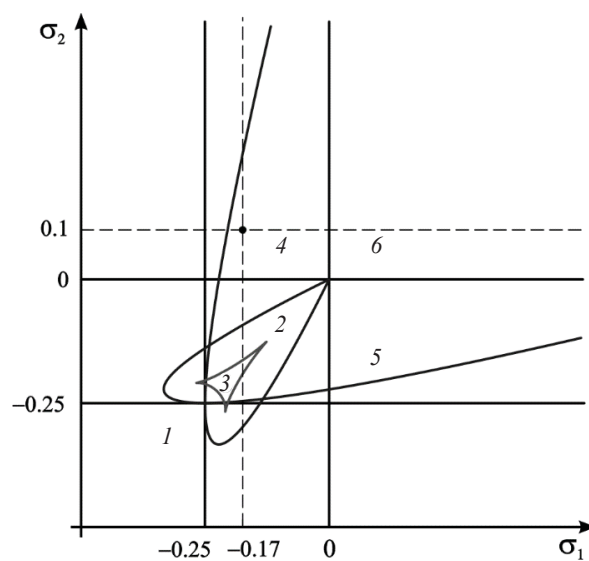


Рис. 1. Структура плоскости параметров $\sigma_{1,2}$
Fig. 1. Structure of the $\sigma_{1,2}$ parameter plane



одномодовые режимы автоколебаний для первой и второй моды, а также устойчивая неподвижная точка в начале координат, соответствующая отсутствию колебаний. Таким образом, в этой области возможно жесткое возбуждение как одной, так и другой моды. В области 3 устойчивы двухмодовые автоколебания. Граница этой области была построена численно с помощью пакета ХРРАУТО [16], предназначенного для бифуркационного анализа систем обыкновенных дифференциальных уравнений. В области 4 первая мода претерпевает жесткое возбуждение, а вторая – мягкое возбуждение. Противоположная ситуация имеет место в области 5. В области 6 возможно только мягкое самовозбуждение автоколебаний. В целом эта картина совпадает с приведенной в [12], за исключением несколько иной формы области устойчивости двухмодовых колебаний, которая в [12] была нарисована, по-видимому, качественно.

Для наших целей основной интерес представляет ситуация, когда одна мода возбуждается жестким образом, а вторая – мягким (см. область 4 на рис. 1). Действительно, рассмотрим рис. 2,

на котором приведены зоны генерации гиротрона, рассчитанные на основе нестационарной теории с фиксированной гауссовой структурой высокочастотного поля. Сплошными линиями показаны границы мягкого возбуждения, штриховыми – жесткого. Максимальный КПД, как известно, достигается в режиме жесткого возбуждения (соответствующая точка отмечена светлым кружком на рис. 2). Если считать, что добротности и продольные распределения поля в резонаторе для различных мод примерно одинаковы, зоны генерации будут иметь идентичный вид, но ввиду расстройки собственных частот будут сдвинуты вдоль оси расстройке циклотронного резонанса Δ_H . Рис. 2 построен для случая, когда эта расстройка $\Delta_s = 0.2$, что примерно соответствует параметрам гиротрона диапазона 170 ГГц с рабочей модой $TE_{28,12}$ [8, 17], который разрабатывается для электронно-циклотронного нагрева плазмы. Таким образом, в точке, в которой КПД первой (рабочей) моды максимален, возбуждение второй (паразитной) моды происходит мягким образом.

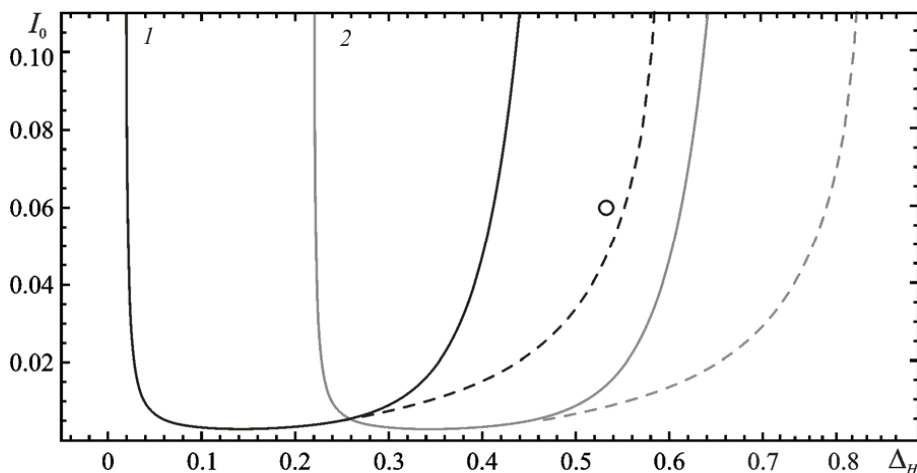


Рис. 2. Зоны генерации основной (1) и паразитной (2) мод для двухмодовой модели гиротрона на плоскости параметров циклотронная расстройка Δ_H – безразмерный параметр тока I_0

Fig. 2. Generation zones of fundamental (1) and parasitic (2) modes for the two-mode model of the gyrotron on the cyclotron mismatch Δ_H – dimensionless beam current parameter I_0 plane of parameters

Рассмотрим более подробно фазовый портрет в этом случае (рис. 3, а). Имеется 5 неподвижных точек: седло в начале координат, отвечающее затуханию колебаний первой и мягкому возбуждению второй; неустойчивый и устойчивый узлы UN_1 и SN_1 , отвечающие колебаниям основной моды; устойчивый узел SN_2 , соответствующий мягкому возбуж-

дению паразитной моды; точка S типа седло. Таким образом, в зависимости от начальных условий возможно возбуждение либо основной моды, либо паразитной. Устойчивое многообразие неподвижной точки S разделяет бассейны притяжения неподвижных точек SN_1 и SN_2 типа (5), отвечающих режимам одномодовой генерации.



2. Динамика двухмодовой модели при воздействии внешнего сигнала на собственной частоте рабочей моды

Перейдем к рассмотрению синхронизации внешним сигналом. Будем считать, что моды

$$\begin{aligned} \dot{A}_1 + i\Delta A_1 &= (\sigma_1 + |A_1|^2 + 2|A_2|^2 - |A_1|^4 - 6|A_1|^2|A_2|^2 - 3|A_2|^4)A_1 + f, \\ \dot{A}_2 &= (\sigma_2 + |A_2|^2 + 2|A_1|^2 - |A_2|^4 - 6|A_1|^2|A_2|^2 - 3|A_1|^4)A_2. \end{aligned} \tag{7}$$

Здесь f – амплитуда внешнего сигнала, Δ – безразмерная расстройка его частоты от собственной частоты рабочей моды. Рассмотрим простейший случай, когда эти частоты равны, т.е. $\Delta = 0$. Представим в (7) переменные в виде $A_s = a_s \exp(i\phi_s)$, где a_s и ϕ_s – вещественные амплитуды и фазы. Получим два уравнения для амплитуд:

$$\begin{aligned} \dot{a}_1 &= (\sigma_1 + a_1^2 + 2a_2^2 - a_1^4 - 6a_1^2a_2^2 - 3a_2^4)a_1 + f, \\ \dot{a}_2 &= (\sigma_2 + a_2^2 + 2a_1^2 - a_2^4 - 6a_1^2a_2^2 - 3a_1^4)a_2, \end{aligned} \tag{8}$$

а также два тривиальных уравнения для фаз $\dot{\phi}_1 = \dot{\phi}_2 = 0$, откуда очевидно, что $\phi_{1,2} = \text{const}$. Та-

ким образом, система редуцируется к двумерной (8) и может быть проанализирована на фазовой плоскости.

Выберем для определенности значения параметров $\sigma_1 = -0.17$, $\sigma_2 = 0.1$ (соответствующая точка отмечена на рис. 1) и рассмотрим, какие бифуркации происходят при изменении амплитуды внешнего воздействия. При малых f фазовый портрет не отличается качественно от автономного случая, за исключением того, что точки O и SN_2 уже не лежат на вертикальной оси (рис. 3, б).

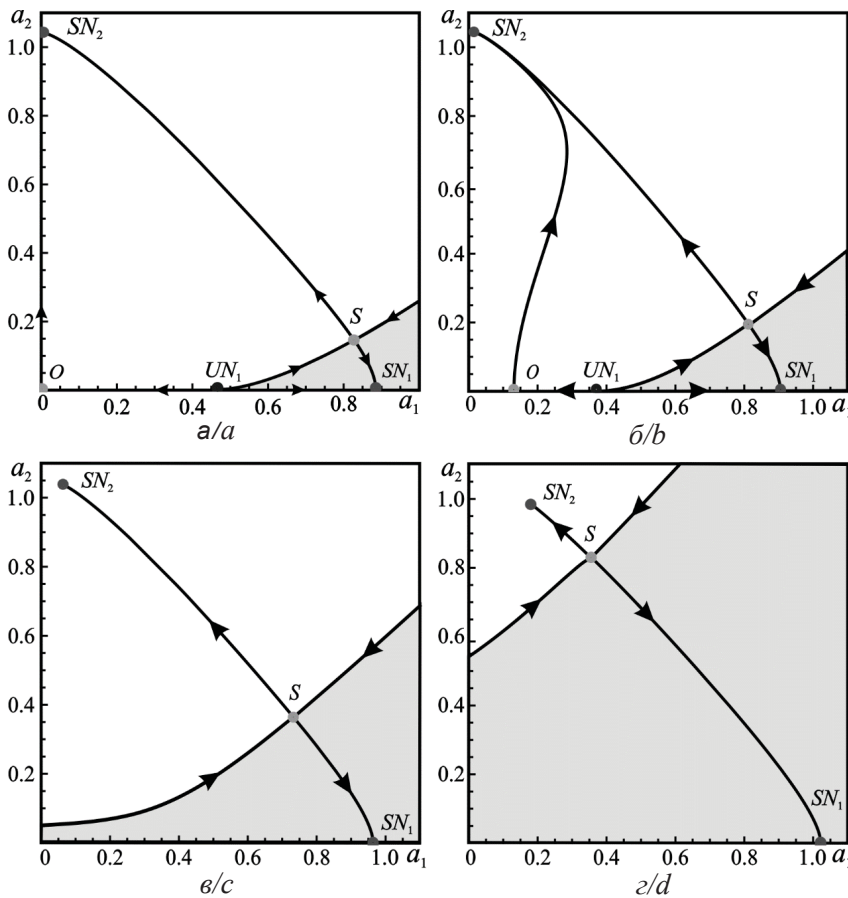


Рис. 3. Фазовые портреты системы (8) при $\sigma_1 = -0.17$, $\sigma_2 = 0.1$ и $f = 0$ (а), 0.02 (б), 0.1 (в), 0.22 (г). Бассейн притяжения основной моды закрашен серым
 Fig. 3. Phase portraits for the system (8) for $\sigma_1 = -0.17$, $\sigma_2 = 0.1$ and $f = 0$ (a), 0.02 (b), 0.1 (c), 0.22 (d). The basin of attraction of the fundamental mode is shaded



По мере увеличения f наблюдается слияние седла O и неустойчивого узла UN_1 . Нетрудно найти, при каком значении f это происходит. Одномодовые неподвижные точки, для которых $a_2 = 0$, определяются из уравнения

$$-(\sigma_1 + a_1^2 - a_1^4)a_1 = f. \quad (9)$$

Слияние двух корней уравнения (9) происходит при $df/da_1 = 0$, т.е. при $5a_1^4 - 3a_1^2 - \sigma_1 = 0$. Корни этого уравнения есть

$$a_1^2 = \frac{3 \pm \sqrt{9 + 20\sigma_1}}{20}. \quad (10)$$

Для нас интерес представляет корень со знаком «-», который существует при $-0.45 < \sigma_1 < 0$. Обозначим его как $a_c(\sigma_1)$. Подставив в (9), найдем значение f , при котором происходит слияние двух точек:

$$f_c(\sigma_1) = -\sigma_1 a_c(\sigma_1) - a_c^3(\sigma_1) + a_c^5(\sigma_1). \quad (11)$$

В частности, при $\sigma_1 = -0.17$ имеем $f_c \approx 0.028$.

Как только параметр f превышает критическое значение $f_c \approx 0.028$, происходит седлоузловая бифуркация. Бассейн притяжения основной моды увеличивается (рис. 3, в) и начинает захватывать начало координат. Теперь режим синхронизации устанавливается даже при малых начальных значениях амплитуды рабочей моды, тогда как для ситуации, изображенной на рис. 3, б, попасть в устойчивую точку SN_1 можно, только стартуя из точек, лежащих правее неустойчивого узла UN_1 .

Последующее увеличение амплитуды внешнего воздействия приводит к сближению неподвижной точки типа седло S и устойчивого узла SN_2 (рис. 3, г). После их слияния и исчезновения имеем единственную неподвижную точку SN_1 , т.е. происходит асинхронное подавление второй моды внешним сигналом на частоте первой моды. Подобное поведение системы было описано в [13] для случая, когда обе моды возбуждаются мягко.

3. Основные уравнения теории гиротрона с фиксированной структурой ВЧ поля

Запишем уравнения нестационарной многомодовой теории гиротрона с фиксированной структурой ВЧ-поля [1, 17]. Уравнение движения электронов и граничные условия имеют вид (для простоты ограничиваемся случаем взаимодействия на основной циклотронной гармонике)

$$\frac{dp}{d\zeta} + i(\Delta_H + |p|^2 - 1)p = i \sum_s A_s f_s(\zeta) \exp(i\psi_s), \quad (12)$$

$$p(\zeta = 0) = e^{i\varphi_0}, \quad \varphi_0 \in [0, 2\pi].$$

Здесь p – безразмерный поперечный импульс, $\Delta_H = \frac{2}{\beta_\perp^2} \left(1 - \frac{\omega_H}{\omega_0}\right)$ – расстройка циклотронного резонанса, $\zeta = \frac{\beta_\perp^2 \omega_0 z}{\beta_\parallel c}$ – безразмерная

продольная координата, $\Delta_s = \frac{2}{\beta_\perp^2} \frac{\omega_s - \omega_0}{\omega_0}$ – безразмерная отстройка частоты s -й моды ω_s от частоты рабочей моды ω_0 , $\beta_\perp = v_{\perp 0}/c$, $\beta_\parallel = v_{\parallel 0}/c$. Функции $f_s(\zeta)$, описывающие распределения полей мод в резонаторе, выберем в виде $f_s(\zeta) = f_{s0}(\zeta) \exp(i\Delta_s \zeta)$, где

$$f_{s0}(\zeta) = \exp \left[-3 \left(\frac{2\zeta}{\zeta_k} - 1 \right)^2 \right]$$

– широко используемая для теоретического анализа гауссова аппроксимация структуры поля.

Амплитуды мод ВЧ поля A_s подчиняются уравнениям возбуждения

$$\frac{dA_s}{d\tau} + \frac{Q_0 A_s}{Q_s} = i I_s \int_0^\mu J_s^*(\zeta) \langle \langle p \rangle \rangle_{\varphi_0} \exp(-i\psi_s) d\zeta, \quad (13)$$

где $\tau = (\omega_0 t)/(2Q_0)$ – безразмерное время, Q_0 – добротность основной ($s=0$) моды резонатора, $\mu = \zeta_k/\sqrt{3}$ – безразмерная длина резонатора, $\psi_s = (m_0 - m_s)\psi$, символ $\langle \dots \rangle$ обозначает усреднение. В уравнение (13) введены безразмерные параметры тока

$$I_s = \left(\frac{e\mu_0}{\pi m_0 c} \right) \frac{1}{\beta_\perp^2 \beta_\parallel \gamma_0} \frac{Q G_{ml} I_b}{N_s}, \quad (14)$$

где I_b – постоянный ток электронного пучка, где c – скорость света,

$$N_s = \int_0^\mu |f_s(\zeta)|^2 d\zeta \quad (15)$$

– норма волны,

$$\gamma_0 = \left(1 - \frac{v_0^2}{c^2} \right)^{-1/2} \approx \left(1 + \frac{\beta_\perp^2}{2} \right) \left(1 + \frac{\beta_\parallel^2}{2} \right) \quad (16)$$

– релятивистский масс-фактор в начале пространства взаимодействия,

$$G_{ml} = \frac{J_{m\mp 1}^2 \left(\frac{v_{ml} R_b}{R_g} \right)}{J_m^2(v_{ml}) (v_{ml}^2 - m^2)} \quad (17)$$

– факторы связи пучка с соответствующей модой TE_{ml} , m и l – азимутальный и радиальный индексы соответствующей моды, J_m – функция Бесселя m -го порядка, v_{ml} – l -й положительный корень уравнения $J'_m(v) = 0$, R_b и R_g – радиусы



электронного пучка и волновода соответственно. Знак « \leftrightarrow » в комбинации $m \pm 1$ соответствует случаю, когда направление вращения электромагнитной волны в резонаторе совпадает с направлением циклотронного вращения электронов, « \leftarrow » – когда эти направления противоположны.

4. Результаты численного моделирования

Рассмотрим двухмодовую модель гиротрона ($s = 0, 1$), где индекс $s = 0$ соответствует рабочей моде. Для простоты будем считать, что добротности и параметры тока для обеих мод примерно одинаковы. Как известно, в такой модели возможна мультистабильность, т.е. в

зависимости от значения начальных амплитуд мод могут устанавливаться колебания как на рабочей, так и на паразитной модах. Зоны генерации для этого случая приведены на рис. 2; при этом выбрано значение $\Delta_s = 0.2$, что, как уже отмечалось, примерно соответствует параметрам гиротрона для УТС [17]. Выберем значения параметров $I_s = 0.06$, $\Delta_H = 0.53$, $\mu = 15$, что соответствует максимальному значению поперечного КПД $\eta \approx 0.7$ для рабочей моды [1, 10, 17]. Соответствующая точка отмечена на рис. 2 светлым кружком.

В случае воздействия внешнего гармонического сигнала уравнения переписутся в виде

$$\frac{dA_s}{d\tau} + A_s = iI_0 \int_0^\mu f_s^*(\zeta) \langle \langle p \rangle_{\varphi_0} \exp(-i\psi_s) \rangle d\zeta + 2\delta_{s,0} f \exp(i\Omega\tau). \quad (18)$$

Здесь f и Ω – амплитуда и частота внешнего сигнала, $s = 0, 1$ – номер соответствующей моды, $\delta_{s,0}$ – символ Кронекера. Частоту внешнего сигнала выберем равной $\Omega = -0.2\pi$, что примерно соответствует «горячей» собственной частоте рабочей моды (см. [10]).

На рис. 4 приведены временные реализации для различных начальных амплитуд и различных значений амплитуды внешнего воздействия. При этом начальные значения амплитуд мод полагались нулевыми, $a_1(0) = a_2(0) = 0$. Рассмотрим рис. 4, а. Хотя начальные значения

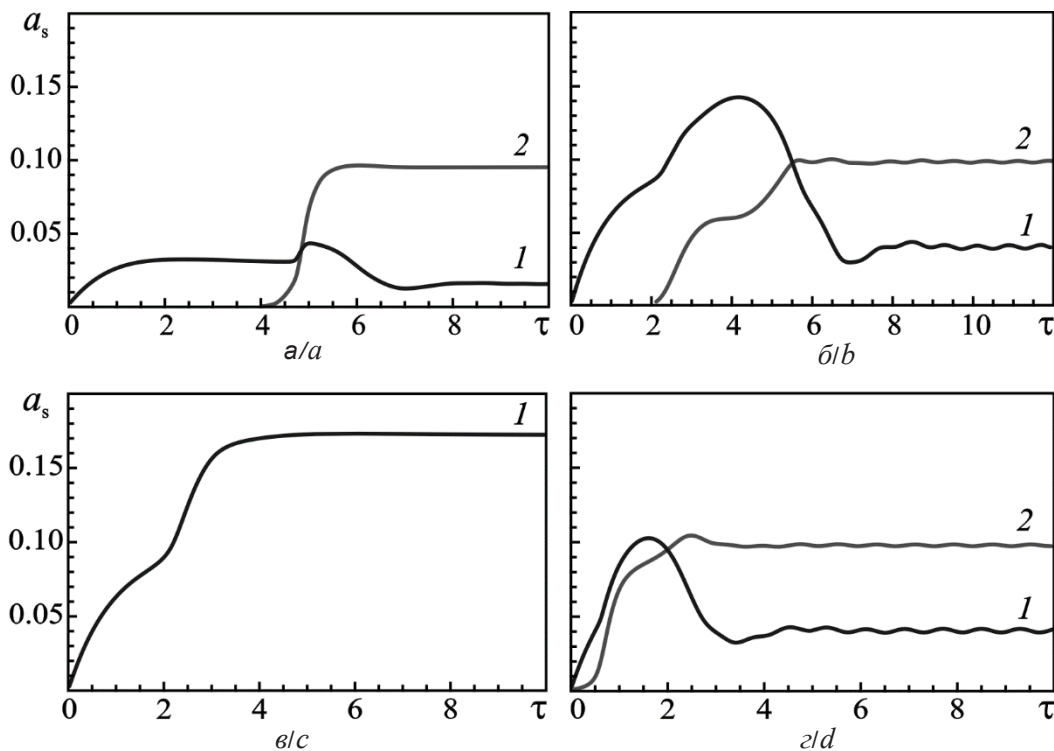


Рис. 4. Зависимости от времени амплитуд основной (1) и паразитной (2) моды при $I_s = 0.06$, $\Delta_H = 0.53$, $\mu = 15$, $\Delta_s = 0.2$, $\Omega = -0.2\pi$ и различных значениях амплитуды внешнего воздействия: $f = 0.02$ (а), 0.049 (б), 0.05 (в), 0.05 и ненулевые начальные условия (г)

Fig. 4. Time histories of the amplitudes of fundamental (1) and parasitic (2) modes for $I_s = 0.06$, $\Delta_H = 0.53$, $\mu = 15$, $\Delta_s = 0.2$, $\Omega = -0.2\pi$ and different amplitudes of the external signal: $f = 0.02$ (a), 0.049 (b), 0.05 (c), 0.05 and nonzero initial conditions (d)



амплитуд равны нулю, внешний сигнал приводит к возбуждению колебаний рабочей моды. Однако устанавливающееся значение $a_1 \approx 0.03$ невелико, оно соответствует точке O на фазовой плоскости рис. 3, б. Поэтому малые флуктуации паразитной моды начинают нарастать, и при $\tau \approx 4$ становится заметным ее возбуждение. В результате устанавливается двухмодовый режим, в котором амплитуда рабочей моды значительно меньше, чем у паразитной.

При увеличении амплитуды внешнего сигнала возникает режим, похожий на предыдущий (рис. 4, б), однако амплитуды мод не являются постоянными, а наблюдаются незначительные осцилляции. На плоскости a_1, a_2 такому режиму будет соответствовать предельный цикл, однако, строго говоря, мы имеем трехчастотный квазипериодический режим. Отметим, что значение амплитуды рабочей моды увеличилось по сравнению с рис. 4, а.

При увеличении амплитуды внешнего сигнала до значения $f = 0.05$ происходит установление синхронизованных колебаний рабочей моды. Это говорит о том, что произошла бифуркация слияния седла O и неустойчивого узла UN_1 , расположенных на горизонтальной оси (см. рис. 3, в). Однако граница бассейна притяжения основной моды проходит близко

к горизонтальной оси. Действительно, при выборе малых, но ненулевых, начальных амплитуд $a_1(0) = a_2(0) = 0.001$ вновь устанавливается двухмодовый режим (см. рис. 4, з), а для установления режима синхронизации требуется несколько большее значение f .

При достаточно больших значениях f наблюдается бифуркация слияния седла S и устойчивого узла SN_2 , т.е. происходит асинхронное подавление колебаний паразитной моды (см. рис. 3, з). Чтобы наглядно продемонстрировать этот эффект, рассмотрим случай, когда внешний сигнал начинает поступать в резонатор в момент времени $\tau = 3$, когда переходный процесс в автономной системе уже закончился (рис. 5). Как видно из рис. 5, а, до включения внешнего воздействия паразитная мода практически полностью подавляет основную. При включении внешнего сигнала с амплитудой $f = 0.1$ возникают модулированные колебания обеих мод, т.е. трехчастотный режим, аналогичный представленному на рис. 4, б, з. Однако при $f = 0.11$ наблюдается полное подавление колебаний паразитной моды внешним сигналом и установление синхронизованных колебаний основной моды (рис. 5, б). Таким образом, единственным устойчивым состоянием является режим синхронизации рабочей моды.

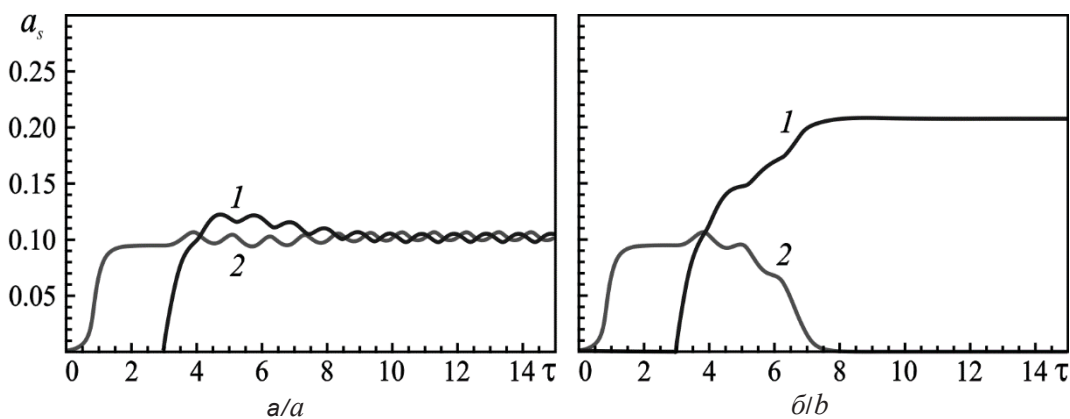


Рис. 5. Зависимости от времени амплитуд основной (1) и паразитной (2) моды при $a_1(0) = a_2(0) = 0.001$ и различных значениях амплитуд внешнего воздействия: $f = 0.1$ (а) и 0.11 (б). Остальные параметры те же, что и на рис. 4. Включение внешнего сигнала происходит в момент времени $\tau = 3$

Fig. 5. Time histories of the amplitudes of fundamental (1) and parasitic (2) modes for $a_1(0) = a_2(0) = 0.001$ and different amplitudes of the external signal: $f = 0.1$ (a) and 0.11 (b). The rest of parameters are the same as in Fig. 4. The switching of the external signal occurs at $\tau = 3$

Заключение

В данной работе рассмотрена синхронизация двухмодового электронного лазера внешним сигналом в случае, когда для рабочей моды имеет

место жесткий механизм возбуждения (что характерно для режима максимального КПД), а для паразитной – мягкий. На примере простой квазилинейной модели показано, что при малой амплитуде



внешнего воздействия у системы существуют два аттрактора – точки типа устойчивый узел. Одна из них соответствует режиму синхронизации основной моды, другая – режиму, в котором наряду с основной присутствуют колебания паразитной моды. При увеличении амплитуды внешнего воздействия вначале происходит слияние седла O и неустойчивого узла UN_1 , после чего бассейн притяжения основной моды увеличивается и начинает захватывать окрестность начала координат, т.е. переход в режим синхронизации возможен даже при отсутствии начальных колебаний рабочей моды. При дальнейшем увеличении f происходит полное подавление колебаний паразитной моды и остается единственное устойчивое состояние, соответствующее синхронизованным колебаниям рабочей моды. Теоретические результаты хорошо согласуются с численным моделированием для двухмодового гиротрона с фиксированной гауссовой структурой высокочастотного поля.

Список литературы

1. *Nusinovich G. S.* Introduction to the Physics of Gyrotrons. Baltimore : Johns Hopkins University Press, 2004. 335 p.
2. *Nusinovich G. S., Thumm M. K. A., Petelin M. I.* The gyrotron at 50 : historical overview // *J. Infr. Millim. Terahertz Waves.* 2014. Vol. 35, № 4. P. 325–381.
3. *Thumm M.* Recent advances in the worldwide fusion gyrotron development // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2014. Vol. 42, № 3. P. 590–599.
4. *Вуков Ю., Еремеев А., Глявин М., Холлопцев В., Лучинин А., Плотников И., Денисов Г., Богдасhev А., Калынова Г., Семенов В., Зхарова Н.* 24–84-GHz gyrotron systems for technological microwave applications // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2004. Vol. 32, № 1. P. 67–72.
5. *Idehara T., Saito T., Ogawa I., Mitsudo S., Tatematsu Y., Sabchevski S.* The potential of the gyrotrons for development of the sub-terahertz and the terahertz frequency range. A review of novel and prospective applications // *Thin Solid Films.* 2008. № 517. P. 1503–1506.
6. *Kumar N., Singh U., Bera A., Sinha A.K.* A review on the sub-THz/THz gyrotrons // *Infrared Phys. Technol.* 2016. Vol. 76. P. 38–51.
7. *Ginzburg N. S., Sergeev A. S., Zotova I. V.* Time-domain self-consistent theory of frequency-locking regimes in gyrotrons with low-Q resonators // *Phys. Plasmas.* 2015. Vol. 22, № 3. P. 033101-1-5.
8. *Бакунин В. Л., Денисов Г. Г., Новожилова Ю. В.* Зоны захвата частоты многомодового гиротрона мегаваттного уровня мощности внешним сигналом // *Изв. вузов. Радиофизика.* 2015. Т. 58, № 12. С. 999–1011.
9. *Новожилова Ю. В., Денисов Г. Г., Глявин М. Ю., Рыскин Н. М., Бакунин В. Л., Богдашов А. А., Мельникова М. М., Фокин А. П.* Стабилизация частоты гиротрона под влиянием внешнего монохроматического сигнала или отраженной от нагрузки волны : обзор // *Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика.* 2017. Т. 25, № 1. С. 4–11.
10. *Yakunina K. A., Kuznetsov A. P., Ryskin N. M.* Injection locking of an electronic maser in the hard excitation mode // *Phys. Plasmas.* 2015. Vol. 22, № 11. P.113107-1-9.
11. *Nusinovich G. S.* Review of the theory of mode interaction in gyrodevices // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 1999. Vol. 27, № 2. P. 313–326.
12. *Моисеев М. А., Нусинович Г. С.* К теории многомодовой генерации в гиромонотроне // *Изв. вузов. Радиофизика.* 1974. Т. 17, № 11. С. 1709–1717.
13. *Мельникова Г. Н., Тарантович Т. М.* Конкуренция мод и режимы захвата автогенератора // *Изв. вузов. Радиофизика.* 1976. Т. 19, № 8. С. 1156–1161.
14. *Нусинович Г. С., Родыгина Л. С., Тарантович Т. М.* К теории синхронизации многомодовых генераторов с «жестким» самовозбуждением // *Радиотехника и электроника.* 1978. Т. 23, № 1. С. 91–96.
15. *Кузнецов А. П., Кузнецов С. П., Рыскин Н. М.* Нелинейные колебания. М. : Физматлит, 2002. 292 с.
16. Программный пакет XPPAUTO : [сайт]. URL: <http://www.math.pitt.edu/~bard/xpp/xpp.html> (дата обращения: 25.12.2018).
17. *Бакунин В. Л., Денисов Г. Г., Завольский Н. А., Моисеев М. А.* Зоны устойчивой одномодовой генерации в гиротроне со сверхразмерным резонатором // *Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика.* 2012. Т. 20, № 6. С. 67–81.

Образец для цитирования:

Адилова А. Б., Преображенская Н. В., Рыскин Н. М. К теории синхронизации двухмодового электронного мазера с жестким возбуждением // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика.* 2019. Т. 19, вып. 1. С. 19–27. DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-1-19-27>

On the Theory of Synchronization of a Two-Mode Electron Maser with a Hard Excitation

A. B. Adilova, N. V. Preobrazhenskaya, N. M. Ryskin

Asel B. Adilova, <https://orcid.org/0000-0002-4079-4488>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya Str., Saratov 410012, Russia, AdilovaAB@gmail.com

Nataliya V. Preobrazhenskaya, <https://orcid.org/0000-0002-0448-6699>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya Str., Saratov 410012, Russia, PreobNV@gmail.com

Nikita M. Ryskin, <https://orcid.org/0000-0001-8501-6658>, Saratov Branch of Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, 38 Zelenaya Str., Saratov 410019, Russia, RyskinNM@info.sgu.ru



Background and Objectives: Medium-power (10–100 W) THz continuous-wave electron cyclotron masers (gyrotrons) are of great interest for many applications, such as spectroscopy with dynamic nuclear polarization, plasma diagnostics, non-destructive testing, remote detection of radioactive materials, biomedical applications, etc. For these applications, a high frequency stability is required, with the possibility of frequency tuning within 1–2 GHz. In addition to the existing methods of frequency stabilization, the use of forced synchronization by an external stabilized driving source has recently attracted interest. In a typical situation, the maximal efficiency of a gyrotron is attained in the hard excitation mode. The aim of the work is to study the effect of mode competition on the operation of a gyrotron driven by an external signal in the case of hard excitation. **Materials and Methods:** The paper presents the results of theoretical analysis and numerical simulation of forced synchronization by locking with an external signal. Bifurcation analysis is performed on the basis of a simplified quasilinear model. Numerical simulation is carried out for a well-known model of the non-stationary theory of a gyrotron with a fixed high-frequency field profile. **Results:** The fixed points of the system are found and the partition of the parameter plane into regions with different types of stability is constructed. Phase portraits are presented that illustrate bifurcations occurring as the driving power increases. Based on the numerical simulation, the scenario of transition to the synchronous mode is studied. With an increase in the amplitude of the external signal, a saddle-node bifurcation occurs, as a result of which the basin of attraction captures the origin of coordinates. This leads to the fact that the synchronization mode becomes possible even with small initial perturbations. With a further increase in the driving amplitude, the spurious mode is completely suppressed, and the synchronization of the fundamental mode becomes the only stable state. **Conclusion:** Using the example of a simple quasilinear model of a two-mode electron maser, the scenario of transition to a synchronous mode is studied. The results are confirmed by numerical simulation based on the theory of a gyrotron with a fixed high-frequency field profile.

Keywords: gyrotron, mode competition, external signal, synchronization, numerical simulation.

References

1. Nusinovich G. S. *Introduction to the Physics of Gyrotrons*. Baltimore, Johns Hopkins University Press, 2004. 335 p.
2. Nusinovich G. S., Thumm M. K. A., Petelin M. I. The gyrotron at 50: historical overview. *J. Infr. Millim. Terahertz Waves*, 2014, vol. 35, no. 4, pp. 325–381.
3. Thumm M. Recent advances in the worldwide fusion gyrotron development. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 2014, vol. 42, no. 3, pp. 590–599.
4. Bykov Yu., Ereemeev A., Glyavin M., Kholoptsev V., Luchinin A., Plotnikov I., Denisov G., Bogdashev A., Kalynova G., Semenov V., Zharova N. 24–84-GHz gyrotron systems for technological microwave applications. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 2004, vol. 32, no. 1, pp. 67–72.
5. Idehara T., Saito T., Ogawa I., Mitsudo S., Tatematsu Y., Sabchevski S. The potential of the gyrotrons for development of the sub-terahertz and the terahertz frequency range. A review of novel and prospective applications. *Thin Solid Films*, 2008, no. 517, pp. 1503–1506.
6. Kumar N., Singh U., Bera A., Sinha A. K. A review on the sub-THz/THz gyrotrons. *Infrared Phys. Technol.*, 2016, vol. 76, pp. 38–51.
7. Ginzburg N. S., Sergeev A. S., Zotova I. V. Time-domain-self-consistent theory of frequency-locking regimes in gyrotron with low-Q resonators. *Phys. Plasmas*, 2015, vol. 22, no. 3, pp. 033101-1-5.
8. Bakunin V. L., Denisov G. G., Novozhilova Yu. V. Zones of frequency locking by an external signal in a multimode gyrotron of a megawatt power level. *Radiophysics and Quantum Electronics*, 2016, vol. 58, no. 12, pp. 893–904.
9. Novozhilova Yu. V., Denisov G. G., Glyavin M. Yu., Ryskin N. M., Bakunin V. L., Bogdashov A. A., Melnikova M. M., Fokin A. P. Gyrotron frequency stabilization under the influence of external monochromatic signal or wave reflected from the load: review. *Izvestiya VUZ. Applied Nonlinear Dynamics*, 2017, vol. 25, no. 1, pp. 4–34 (in Russian).
10. Yakunina K. A., Kuznetsov A. P., Ryskin N. M. Injection locking of an electronic maser in the hard excitation mode. *Phys. Plasmas*, 2015, vol. 22, no. 11, pp. 113107-1-9.
11. Nusinovich G. S. Review of the theory of mode interaction in gyrodevices. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 1999, vol. 27, no. 2, pp. 313–326.
12. Moiseev M. A., Nusinovich G. S. Concerning the Theory of Multimode Oscillation in a Gyromonotron. *Radiophysics and Quantum Electronics*, 1974, vol. 17, no. 11, pp. 1305–1311.
13. Melnikova G. N., Tarantovich T. M. Mode competition and locking states of a self-excited oscillator. *Radiophysics and Quantum Electronics*, 1976, vol. 19, no. 8, pp. 817–821.
14. Nusinovich G. S., Rodygina L. S., Tarantovich T. M. On the theory of synchronization of multimodal oscillators with hard self-excitation. *Radiophysics and Quantum Electronics*, 1978, vol. 23, pp. 66–70.
15. Kuznetsov A. P., Kuznetsov S. P., Ryskin N. M. *Nonlinear Oscillations*. Moscow, Fizmatlit Publ., 2005. 292 p. (in Russian).
16. Software package XPPAUTO. Site. Available at: <http://www.math.pitt.edu/~bard/xpp/xpp.html> (accessed 25 December 2018).
17. Bakunin V. L., Denisov G. G., Zaval'skij N. A., Moiseev M. A. Zones of stable single-mode generation in overmoded gyrotrons. *Izvestiya VUZ, Applied Nonlinear Dynamics*, 2012, vol. 20, no. 6, pp. 67–81 (in Russian).

Cite this article as:

Adilova A. B., Preobrazhenskaya N. V., Ryskin N. M. On the Theory of Synchronization of a Two-Mode Electron Maser with a Hard Excitation. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Physics*, 2019, vol. 19, iss. 1, pp. 19–27 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-1-19-27>



УДК 621.375.026

Линейная теория усиления терагерцевых плазменных волн в двух параллельных слоях графена

М. Ю. Морозов, И. М. Моисеенко, В. В. Попов

Морозов Михаил Юрьевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории фотоники, Саратовский филиал Института радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН, mikhail.yu.morozov@gmail.com

Моисеенко Илья Михайлович, младший научный сотрудник лаборатории фотоники, Саратовский филиал Института радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН, MoiseenkoI@yandex.ru

Попов Вячеслав Валентинович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией фотоники, Саратовский филиал Института радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН, glorvv@gmail.com

Теоретически изучено усиление терагерцевых плазмонов в двух параллельных активных графеновых монослоях. Показано, что инкремент антисимметричной плазмонной моды в двух параллельных слоях графена в несколько раз превышает инкремент плазмонов в одном слое графена вследствие замедления антисимметричной плазмонной моды по отношению к плазмонной моде в одиночном графене, а инкремент симметричной моды приблизительно в два раза превосходит инкремент в одном слое графена благодаря конструктивной интерференции плазмонных полей в слоях графена.

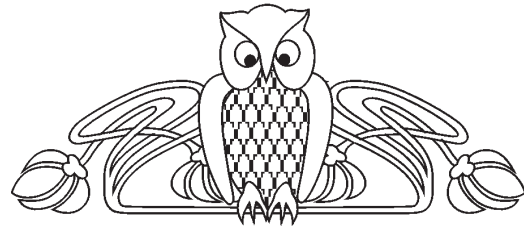
Ключевые слова: графен, терагерцевые поверхностные плазмоны, усиление.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-1-28-33>

Введение

Обоснование возможности создания в графене, двумерном материале с нулевой шириной запрещенной зоны [1, 2], отрицательной дифференциальной проводимости на терагерцевых частотах [3] позволяет использовать графен в качестве активного элемента современных миниатюрных терагерцевых (ТГц) генераторов [4, 5] и усилителей ТГц плазмонов [6–8], которые могут применяться для обработки ТГц сигналов в интегральных микро- и наносхемах [9].

Двухслойная графеновая структура состоит из двух параллельных графеновых монослоев с узким диэлектрическим зазором (барьерным слоем) между ними. Электромагнитные поля плазмонов, распространяющихся в этих слоях, взаимодействуют друг с другом, порождая общую плазмонную моду в двухслойной графеновой



структуре [10]. Двухслойные графеновые структуры могут использоваться в полевых транзисторах [11] и оптических и плазмонных модуляторах [12, 13].

Несмотря на быстро растущее число публикаций по разработке концепций ТГц генераторов и усилителей ТГц плазмонов, с одной стороны, и применению двухслойных графеновых структур в полевых транзисторах и оптических и плазмонных модуляторах, с другой, исследования усиления ТГц плазмонов в двухслойных структурах с активным (с инверсией энергетического распределения носителей заряда) графеном, насколько нам известно, не проводились.

Целью настоящей работы является построение линейной теории усиления терагерцевых плазменных волн в двухслойной графеновой структуре.

1. Теоретическая модель

Рассмотрена симметричная структура, схематически показанная на рис. 1, с двумя монослоями графена с одинаковой инверсной населенностью свободных носителей заряда в каждом слое графена, разделенных диэлектрическим зазором (барьерным слоем) толщиной d и покрытых диэлектрическими обкладками. Одинаковая инверсная населенность в слоях графена может быть обеспечена симметричной прямой или

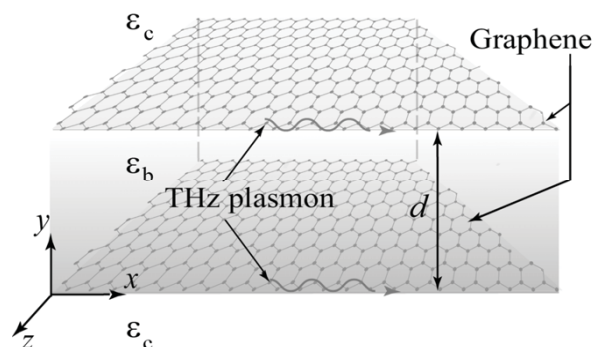


Рис. 1. Схематическое изображение рассматриваемой структуры

Fig. 1. Schematic view of the structure under consideration



диффузионной накачкой [5, 8] каждого из слоев графена. Диэлектрическая проницаемость окружающих материалов ε_c равна для верхней и нижней обкладок, а величина диэлектрической проницаемости барьерного слоя ε_b может отличаться от ε_c . Рассматриваются толщины барьерного слоя, при которых электромагнитные поля плазмонов, распространяющихся в слоях графена, взаимодействуют друг с другом с образованием общей плазмонной моды в двухслойной графеновой структуре.

Представляя пространственно-временную зависимость плазмонных полей в обкладках в виде $\propto \exp(-i\omega t + ik_x x \mp k_{y,c} y)$ (знак минус и плюс соответствует верхней и нижней обкладкам соответственно) и в барьерном слое $\propto \exp(-i\omega t + ik_x x) [A_{0b}^+ \exp(k_{y,b} y) + A_{0b}^- \exp(-k_{y,b} y)]$ (здесь A_{0b}^+ и A_{0b}^- – амплитуды электрического или магнитного полей прямой и встречной волн), можно записать дисперсионное соотношение [10, 14, 15]

$$\tanh(k_{y,b} d) = -\frac{2\Psi}{1 + \Psi^2}. \quad (1)$$

Здесь

$$\Psi = k_{y,b} \left[\varepsilon_c / k_{y,c} + i\sigma(\omega) / \varepsilon_0 \omega \right] / \varepsilon_b,$$

$$k_{y,j} = \sqrt{k_x^2 - \varepsilon_j \omega^2 / c^2},$$

где $j = b, c$ обозначает барьерный слой и обкладки, k_x и ω – соответственно волновой вектор и частота плазмона, ε_0 – электрическая постоянная, c – скорость света, $\sigma(\omega)$ – динамическая проводимость графена с инвертированным распределением носителей заряда, определяемая по формуле [6]

$$\sigma(\omega) = \frac{e^2}{4\hbar} \left\{ \frac{8k_B T \tau}{\pi \hbar (1 - i\omega\tau)} \ln \left[1 + \exp\left(\frac{E_F}{k_B T}\right) \right] + \tanh\left(\frac{\hbar\omega - 2E_F}{4k_B T}\right) - \frac{4\hbar\omega}{i\pi} \int_0^\infty \frac{G(\varepsilon, E_F) - G(\hbar\omega/2, E_F)}{(\hbar\omega)^2 - 4\varepsilon^2} d\varepsilon \right\}. \quad (2)$$

Здесь e – заряд электрона, \hbar – приведенная постоянная Планка, k_B – постоянная Больцмана, τ и T – время свободного пробега и температура носителей заряда в графене соответственно, E_F – квазиэнергия Ферми ($+E_F$ и $-E_F$ для электронов и дырок соответственно), определяющая величину инверсии носителей заряда в графене, и $G(\varepsilon, \varepsilon') = \sinh(\varepsilon/k_B T) / [\cosh(\varepsilon/k_B T) + \cosh(\varepsilon'/k_B T)]$.

Поскольку структура обладает плоскостью симметрии, дисперсионное уравнение (1) распадается на два уравнения:

$$\tanh(k_{y,b} d / 2) = -1/\Psi,$$

соответствующее симметричной моде, и

$$\tanh(k_{y,b} d / 2) = -\Psi,$$

определяющее антисимметричную моду. Численное решение дисперсионного уравнения (1) в настоящей работе выполнено в рамках линейной теории в программном пакете Wolfram Mathematica с использованием численного метода решения комплексных трансцендентных уравнений методом Ньютона. Величина погрешности вычислений корней уравнений в функциях Wolfram Mathematica по умолчанию составляет 16 знаков [16].

Численные расчеты были проведены при следующих значениях параметров: $\varepsilon_b = 12.9$ (GaAs), $\varepsilon_c = 1$ (воздух), $T = 300$ К, $E_F = 50$ мэВ. Величина квазиуровня Ферми, взятая при расчетах, соответствует величине уровня мощности накачки порядка 10^9 Вт/м². Такой уровень мощности накачки является достижимым с использованием коммерчески доступного лазера с длиной волны 808 нм. При указанных величинах параметров действительная часть проводимости графена становится отрицательной на терагерцевых частотах, что обеспечивает возможность усиления в слоях графена.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлен инкремент симметричной (кривая 1) и антисимметричной (кривая 2) мод плазмона по мощности, определяемый как $\alpha = -2 \operatorname{Im} k_x$ в зависимости от толщины барьерного слоя d . Видно, что с уменьшением толщины барьерного слоя d инкремент антисимметричной плазмонной моды первоначально незначительно убывает. Инкремент усиления симметричной моды первоначально возрастает с уменьшением толщины барьерного слоя d вследствие конструктивной интерференции плазмонных полей в слоях графена. Величина инкремента симметричной моды приблизительно в два раза превосходит величину инкремента плазмонов в одном слое графена. Причиной незначительного убывания инкремента антисимметричной и роста инкремента симметричной мод при больших расстояниях между слоями графена является интерференция полей плазмонов в монослоях графена. При малых расстояниях между слоями графена наблюдается резкое возрастание инкремента антисимметричной плазмонной моды и



резкий спад инкремента симметричной плазмонной моды. Интересным представляется найти объяснение резкому возрастанию инкремента антисимметричной и быстрому спаду инкремента симметричной мод при малых расстояниях между графеновыми монослоями.

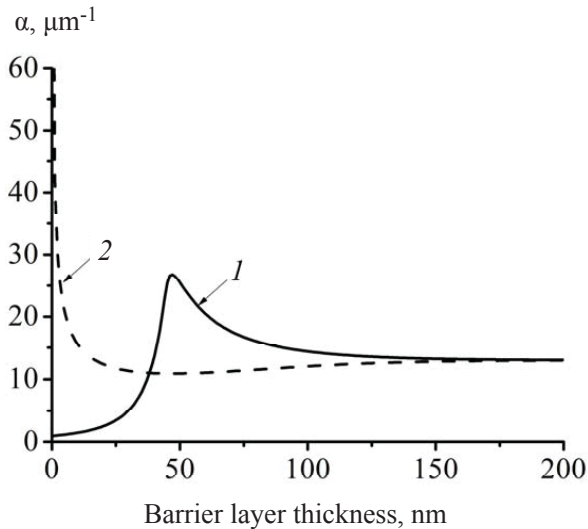


Рис. 2. Инкремент симметричной (кривая 1) и антисимметричной (кривая 2) мод плазмона в зависимости от толщины барьерного слоя на частоте плазмона $f=10$ ТГц
Fig. 2. Increment of the symmetric (curve 1) and antisymmetric (curve 2) modes of the plasmon versus the barrier layer thickness at the plasmon frequency $f=10$ THz

Возможным объяснением резкого возрастания инкремента антисимметричной моды является повышение локализации этой моды при приближении слоев графена друг к другу вследствие замедления антисимметричной плазмонной моды по отношению к плазмонной моде в одиночном графене. На рис. 3 представлена длина локализации симметричной (кривая 1) и антисимметричной (кривая 2) мод плазмона, определяемая как $L_{loc} = 1/Re k_x$. Видно, что при приближении слоев длина локализации антисимметричной моды убывает, и при приближении к нулю толщины барьерного слоя $d \rightarrow 0$ длина локализации антисимметричной моды также стремится к нулю. Действительно, если слои находятся в непосредственной близости, антисимметричная мода перестает существовать.

Обратимся к физическим причинам резкого уменьшения инкремента симметричной моды при близком расположении слоев графена. Определим связь между плотностью мощности, выделяемой из графеновых слоев, $P = -Re \sigma |E_{xgr}|^2$, где $|E_{xgr}|$ –

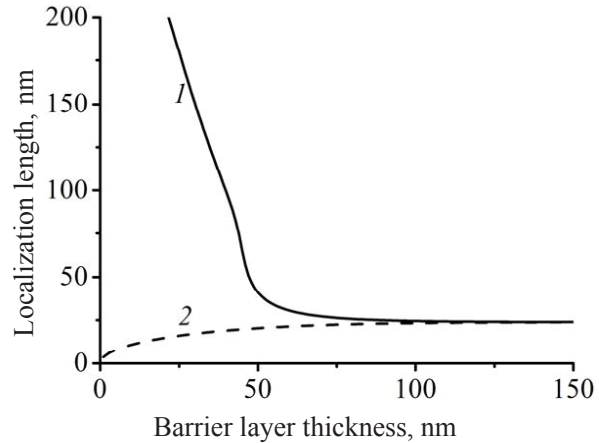


Рис. 3. Длина локализации симметричной (кривая 1) и антисимметричной (кривая 2) мод плазмона в зависимости от толщины барьерного слоя на частоте плазмона $f=10$ ТГц
Fig. 3. Localization length of the symmetric (curve 1) and antisymmetric (curve 2) modes of the plasmon versus the barrier layer thickness at the plasmon frequency $f=10$ THz

компонента поля плазмона вдоль слоев графена, и потоком энергии плазмона в направлении x

$$W = 1/2 \int_{-\infty}^{\infty} Re(E_y \cdot H_z) dy.$$

Эта связь определяется соотношением $dW/dx = P$, выражающим закон сохранения энергии: пространственное изменение потока энергии определяется величиной плотности мощности, выделяемой из графеновых слоев. Принимая во внимание, что поток энергии W и плотности мощности P пропорциональны $\exp(-Im k_x \cdot x)$, инкремент симметричной моды можно представить как $\alpha = -2Im k_x = P/W$. Иными словами, инкремент симметричной моды равен плотности мощности P , выделяемой из слоев графена при единичном потоке энергии $W = 1$ Вт/м.

Таким образом, теперь необходимо объяснить физическую причину резкого убывания плотности мощности P , выделяемой из слоев графена, при приближении этих слоев друг к другу. Поток энергии плазмона W предполагается единичным – $W = 1$ Вт/м. Интересным представляется определить, какая часть потока энергии плазмона распространяется в обкладках W_c и в барьерном слое W_b при различных расстояниях между слоями графена. На рис. 4 представлена зависимость потока энергии плазмона в барьерном слое (кривая 1) и в обкладках (кривая 2) от толщины барьерного слоя d . При большом расстоянии между слоями графена поток энергии плазмона преимущественно концентрируется в барьер-



ном слое, потому что значение диэлектрической проницаемости барьерного слоя больше, чем у обкладок. При малых толщинах барьерного слоя поток энергии плазмона в основном сосредоточен в обкладках. Таким образом, при малых d поток энергии плазмона определяется как

$$W \approx W_c = 1/2 \varepsilon_c \varepsilon_0 \omega |E_{xgr}|^2 \cdot L_{loc}^2. \quad (2)$$

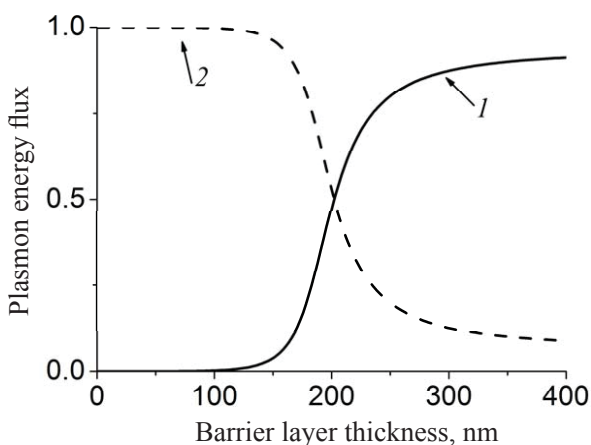


Рис. 4. Поток энергии плазмона в барьерном слое (кривая 1) и в обкладках (кривая 2) в зависимости от толщины барьерного слоя

Fig. 4. Plasmon energy flux in the barrier layer (curve 1) and in claddings (curve 2) versus the barrier layer thickness

Как видно из рис. 3, длина локализации симметричной моды L_{loc} резко повышается при малых расстояниях между слоями графена d . Принимая во внимание возрастание длины локализации L_{loc} , из формулы (2) можно получить, что компонента поля плазмона вдоль слоев графена $|E_{xgr}|$ при малых толщинах барьерного слоя d уменьшается и, соответственно, наблюдается спад плотности мощности $P = -\text{Re} \sigma |E_{xgr}|^2$, выделяемой из слоев графена.

Заключение

В данной работе изучен инкремент симметричной и антисимметричной мод плазмона в двух параллельных слоях активного графена. Показано, что инкремент антисимметричной моды при близком расположении графеновых монослоев повышается в несколько раз по сравнению с инкрементом в одном слое графена, а инкремент симметричной моды в двухслойной графеновой структуре может быть приблизительно в два раза больше, чем в одном слое графена.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-37-20004).

Список литературы

1. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // *Science*. 2004. Vol. 306. P. 666–669. DOI: 10.1126/science.1102896
2. Novoselov K. S., Fal'ko V. I., Colombo L., Gellert P. R., Schwab M. G., Kim K. A roadmap for graphene // *Nature*. 2012. Vol. 490. P. 192. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature11458>
3. Ryzhii V., Ryzhii M., Otsuji T. Negative dynamic conductivity of graphene with optical pumping // *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 101. 083114. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2717566>
4. Aleshkin V. Ya., Dubinov A. A., Ryzhii V. Terahertz laser based on optically pumped graphene: model and feasibility of realization // *Pisma v JETP*. 2009. Vol. 89. P. 70–74. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0021364009020039>
5. Davoyan A. R., Morozov M. Yu., Popov V. V., Satou A., Otsuji T. Graphene surface emitting terahertz laser: Diffusion pumping concept // *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 103. 251102. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4850522>
6. Dubinov A. A., Aleshkin V. Ya., Mitin V., Otsuji T., Ryzhii V. Terahertz surface plasmons in optically pumped graphene structures // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2011. Vol. 23. 145302. DOI: 10.1088/0953-8984/23/14/145302
7. Popov V. V., Polischuk O. V., Avoyan A. R., Ryzhii V., Otsuji T., Shur M. S. Plasmonic terahertz lasing in an array of graphene nanocavities // *Phys. Rev. B*. 2012. Vol. 86. 195437. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.195437>
8. Morozov M. Yu., Davoyan A. R., Moiseenko I. M., Satou A., Otsuji T., Popov V. V. Active guiding of Dirac plasmons in graphene // *Appl. Phys. Lett.* 2015. Vol. 106. 061105. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4907644>
9. Satou A., Koseki Y., Ryzhii V., Vyurkov V., Otsuji T. Damping mechanism of terahertz plasmons in graphene on heavily doped substrate // *J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 115. 104501. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4867971>
10. Gan C. H., Chu H. S., Li E. P. Synthesis of highly confined surface plasmon modes with doped graphene sheets in the midinfrared and terahertz frequencies // *Phys. Rev. B*. 2012. Vol. 85. 125431. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.125431>
11. Britnell L., Gorbachev R., Jalil R., Belle B., Schedin F., Mishchenko A., Georgiou T., Katsnelson M., Eaves L., Morozov S., Peres N., Leist J., Geim A., Novoselov K., Ponomarenko L. Field-Effect Tunneling Transistor Based on Vertical Graphene Heterostructures // *Science*. 2012. Vol. 335. P. 947–950. DOI: 10.1126/science.1218461



12. Liu M., Yin X., Zhang X. Double-Layer Graphene Optical Modulator // *Nano Letters*. 2012. Vol. 12. P. 1482–1485. DOI: 10.1021/nl204202k
13. Andersen D.R. Graphene-based long-wave infrared TM surface plasmon modulator // *J. Opt. Soc. Am. B*. 2010. Vol. 27. P. 818–823. DOI: <https://doi.org/10.1364/JOSAB.27.000818>
14. Svintsov D., Vyurkov V., Ryzhii V., Otsuji T. Voltage-controlled surface plasmon-polaritons in double graphene layer structures // *J. of Appl. Phys.* 2013. Vol. 113. 053701. DOI: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4789818>
15. Буслаев П. И., Иорш И. В., Шадрин И. В., Белов П. А., Кившарь Ю. С. Плазмоны в волноводных структурах из двух слоев графена // *Письма в ЖЭТФ*. 2013. Т. 97. С. 619–623.
16. Wagon S. *Mathematica® in Action Problem Solving through Visualization and Computation*. Springer, 2010. 591 p.

Образец для цитирования:

Морозов М. Ю., Моисеенко И. М., Попов В. В. Линейная теория усиления терагерцевых плазменных волн в двух параллельных слоях графена // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика*. 2019. Т. 19, вып. 1. С. 28–33. DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-1-28-33>

Linear Model of Surface Terahertz Plasmons Amplification in Two Parallel Graphene Sheets

M. Yu. Morozov, I. M. Moiseenko, V. V. Popov

Mikhail Yu. Morozov, <https://orcid.org/0000-0002-4635-0044>, Saratov Branch of Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, 38 Zelyonaya Str., Saratov 410019, Russia, mikhail.yu.morozov@gmail.com

Ilya M. Moiseenko, <https://orcid.org/0000-0001-8198-0634>, Saratov Branch of Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, 38 Zelyonaya Str., Saratov 410019, Russia, MoiseenkoIM@yandex.ru

Viacheslav V. Popov, <https://orcid.org/0000-0003-1303-6443>, Saratov Branch of Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, 38 Zelyonaya Str., Saratov 410019, Russia, glorvv@gmail.com

Amplification of terahertz plasmons in a pair of parallel active graphene monolayers is studied theoretically. It is shown that the antisymmetric mode increment of plasmons in the two parallel graphene monolayers may be several times greater than that in a single graphene layer due to deceleration of the antisymmetric plasmon mode as compared to the plasmon mode in a single graphene monolayer. The symmetric mode increment of plasmons in the two parallel graphene monolayers can be two times greater in magnitude than that in a single graphene layer due to constructive interference of the plasmon fields in the structure with two parallel graphene monolayers. **Background and Objectives:** Graphene, being a natural two-dimensional material with zero band-gap, appears to be a perfect platform for terahertz (THz) radiation amplification. Justification of the possibility of possessing the negative conductivity of graphene at THz frequencies resulted in the proposals of THz graphene lasers and plasmonic amplifiers which may be used for signal processing in THz integrated nanocircuits in the sub-wavelength regime. The double-layer graphene structure consists of two parallel graphene monolayers with a narrow dielectric gap (barrier layer) between them. Electromagnetic fields of plasmons propagating in these layers interact with each other giving rise to a single unified plasmon in the pair of parallel graphene monolayers surrounded by dielectric claddings. In this paper, we study the gain

of THz plasmons in the double-layer graphene. **Materials and Methods:** The plasmon gain is calculated from the dispersion relation obtained in the strict electrodynamic approach. **Results:** It is shown that the antisymmetric mode increment of plasmons in the double-layer graphene may be several times greater than that in a single graphene layer, the symmetric mode increment of plasmons in the double-layer graphene may be two times greater in magnitude than that in a single graphene layer. **Conclusion:** In conclusion, we have studied the gain of the symmetric and antisymmetric plasmon modes in the double-layer graphene heterostructure. It is shown that the antisymmetric mode increment of plasmons in the double-layer graphene may be several times greater than that in a single graphene layer, the symmetric mode increment of plasmons in the double-layer graphene may be two times greater in magnitude than that in a single graphene layer. Amplified plasmons can be used in low-loss interconnects and active elements in THz plasmonic graphene nanocircuits.

Keywords: graphene, terahertz surface plasmon, gain.

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 18-37-20004).

References

1. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 2004, vol. 306, pp. 666–669. DOI: 10.1126/science.1102896
2. Novoselov K. S., Fal'ko V. I., Colombo L., Gellert P. R., Schwab M. G., Kim K. A roadmap for graphene. *Nature*, 2012, vol. 490, pp. 192. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature11458>
3. Ryzhii V., Ryzhii M., Otsuji T. Negative dynamic conductivity of graphene with optical pumping. *J. Appl. Phys.*, 2007, vol. 101, 083114. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2717566>
4. Aleshkin V. Ya., Dubinov A. A., Ryzhii V. Terahertz laser based on optically pumped graphene: model and feasibility of realization. *Pisma v JETF*, 2009, vol. 89, pp. 70–74. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0021364009020039>



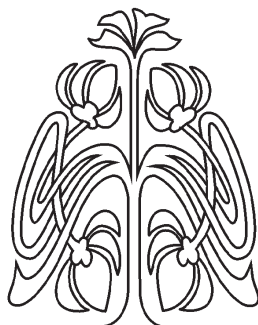
5. Davoyan A. R., Morozov M. Yu., Popov V.V., Satou A., Otsuji T. Graphene surface emitting terahertz laser: Diffusion pumping concept. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, vol. 103, 251102. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4850522>
6. Dubinov A. A., Aleshkin V. Ya., Mitin V., Otsuji T., Ryzhii V. Terahertz surface plasmons in optically pumped graphene structures. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2011, vol. 23, 145302. DOI: [10.1088/0953-8984/23/14/145302](https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/14/145302)
7. Popov V. V., Polischuk O. V., Davoyan A. R., Ryzhii V., Otsuji T., Shur M. S. Plasmonic terahertz lasing in an array of graphene nanocavities. *Phys. Rev. B*, 2012, vol. 86, 195437. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.195437>
8. Morozov M. Yu., Davoyan A. R., Moiseenko I. M., Satou A., Otsuji T., Popov V. V. Active guiding of Dirac plasmons in graphene. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, vol. 106, 061105. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4907644>
9. Satou A., Koseki Y., Ryzhii V., Vyurkov V., Otsuji T. Damping mechanism of terahertz plasmons in graphene on heavily doped substrate. *J. Appl. Phys.*, 2014, vol. 115, 104501. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4867971>
10. Gan C. H., Chu H. S., Li E. P. Synthesis of highly confined surface plasmon modes with doped graphene sheets in the midinfrared and terahertz frequencies. *Phys. Rev. B*, 2012, vol. 85, 125431. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.125431>
11. Britnell L., Gorbachev R., Jalil R., Belle B., Schedin F., Mishchenko A., Georgiou T., Katsnelson M., Eaves L., Morozov S., Peres N., Leist J., Geim A., Novoselov K., Ponomarenko L. Field-Effect Tunneling Transistor Based on Vertical Graphene Heterostructures. *Science*, 2012, vol. 335, pp. 947–950. DOI: [10.1126/science.1218461](https://doi.org/10.1126/science.1218461)
12. Liu M., Yin X., Zhang X. Double-Layer Graphene Optical Modulator. *Nano Letters*, 2012, vol. 12, pp. 1482–1485. DOI: [10.1021/nl204202k](https://doi.org/10.1021/nl204202k)
13. Andersen D. R. Graphene-based long-wave infrared TM surface plasmon modulator. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2010, vol. 27, pp. 818–823. DOI: <https://doi.org/10.1364/JOSAB.27.000818>
14. Svintsov D., Vyurkov V., Ryzhii V., Otsuji T. Voltage-controlled surface plasmon-polaritons in double graphene layer structures *Journal of Appl. Phys.*, 2013, vol. 113, 053701. DOI: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4789818>
15. Buslaev P. I., Iorsh I. V., Shadrivov I. V., Belov P. A., Kivshar Yu. S. Plasmons in waveguide structures formed by two graphene layers. *JETP Letters*, 2013, vol. 97, pp. 535–539.
16. Wagon S. *Mathematica® in Action Problem Solving Through Visualization and Computation*. Springer, 2010. 591 p.

Cite this article as:

Morozov M. Yu., Moiseenko I. M., Popov V. V. Linear Model of Surface Terahertz Plasmons Amplification in Two Parallel Graphene Sheets. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Physics*, 2019, vol. 19, iss. 1, pp. 28–33 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-1-28-33>



ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ. ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА



УДК 535.14:535.530:537.86

Генератор разностной частоты и оптический параметрический генератор с внутрирезонаторной накачкой полупроводниковым дисковым лазером: сопоставительный анализ в модели с запаздыванием

Ю. А. Морозов, М. И. Балакин, Л. А. Кочкуров, М. Ю. Морозов

Морозов Юрий Александрович, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Саратовский филиал Института радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН, yuri.mor@rambler.ru

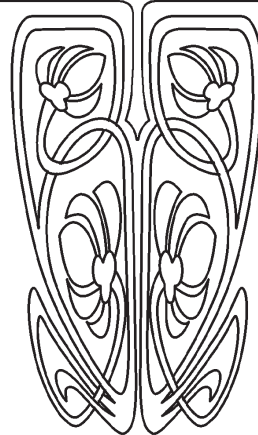
Балакин Максим Игоревич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Радиоэлектроника и телекоммуникации», Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А., balakinmaxim@gmail.com

Кочкуров Леонид Алексеевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Радиоэлектроника и телекоммуникации», Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А., lkochkurov@gmail.com

Морозов Михаил Юрьевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Саратовский филиал Института радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН, mikkyt@mail.ru



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



В модели динамической системы с запаздыванием проведено исследование устойчивости состояния равновесия и переходной динамики двух генераторов оптического излучения, основанных на нелинейно-оптическом взаимодействии: генератора разностной частоты (ВГРЧ) и внутрирезонаторного оптического параметрического генератора (ВОПГ) с внутрирезонаторной накачкой полупроводниковым дисковым лазером. Показано, что существует область параметров ВОПГ, где его непрерывное излучение является неустойчивым, в то время как стационарный режим излучения ВГРЧ является устойчивым во всей исследуемой области параметров.

Ключевые слова: генератор разностной частоты, оптический параметрический генератор, полупроводниковый дисковый лазер, динамическая система с запаздыванием.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-1-34-42>

Введение

Линии поглощения большинства веществ в газообразном состоянии находятся в среднем инфракрасном диапазоне и могут изучаться с использованием методов спектроскопии. В [1] дается современный взгляд на источники излучения данного диапазона, включая рассмотрение возможности применения в спектроскопии квантово-каскадных лазеров (ККЛ). В соответствии с классификаци-



ей, приведенной в [1], лазерные источники могут быть разделены на два класса: приборы, основанные на непосредственном излучении света из активной лазерной среды (источники А-класса), и приборы, базирующиеся на излучении света в результате нелинейно-оптического взаимодействия (источники В-класса). Среди приборов А-класса наибольшую популярность и развитие в последнее время получили ККЛ – лазеры, принцип действия которых основан на внутризонных переходах при однополярной инжекции носителей (электронов). Однако плохое качество пучка излучения и чрезвычайно сложное устройство активной области ККЛ, являясь неотъемлемыми свойствами этого типа лазеров, ограничивают возможности их прикладного использования. В то же время лазеры В-класса, такие как генераторы разностной частоты (ГРЧ) и оптические параметрические генераторы (ОПГ), почти идеально удовлетворяют потребностям спектроскопии высокого разрешения [1]. Они способны генерировать излучение в виде фундаментальных гауссовых пучков с узким частотным спектром в сочетании с возможностью перестройки длины волны излучения в широком диапазоне.

Как известно, интенсивность внутризонаторного оптического поля, являющегося модой этого резонатора, может значительно (на несколько порядков величины) возрасти по сравнению с интенсивностью этого поля, рассматриваемого вне резонатора. Это обусловлено тем, что лишь малая часть энергии поля, колеблющейся в резонаторе, выходит наружу через сильно отражающее зеркало. Поэтому следует ожидать наиболее эффективного нелинейно-оптического взаимодействия от внутризонаторной конфигурации прибора, т.е. при расположении нелинейного кристалла внутри резонатора. Действительно, за последние годы были продемонстрированы эффективные ГРЧ и ОПГ, основанные на принципе внутризонаторного нелинейно-оптического взаимодействия [2–5].

Упомянутые выше ОПГ были выполнены как однорезонаторные ВОПГ с накачкой титансапфировым лазером [2], а позднее – лазером с вертикальным внешним резонатором, который также часто называют полупроводниковым дисковым лазером (ПДЛ) [3]. В этом устройстве длина волны накачки λ_p (т.е. лазерного излучения) и сигнальная длина волны λ_s ВОПГ значительно отличались друг от друга ($\lambda_p = 1.05$ мкм, а $\lambda_s = 1.6$ мкм). Это позволило пространственно

разделить резонаторы излучения накачки и сигнала с помощью дихроичного делителя пучков (beamsplitter). Для более близких значений λ_p и λ_s , т.е. для более длинноволнового излучения на разностной частоте, изготовление дихроичного делителя (а с ним и всего прибора) становится проблематичным.

Недавно нами была предложена концепция ВОПГ с накачкой ПДЛ, в котором излучения накачки и сигнала имеют один общий резонатор [6]. При этом необходимость в дихроичном делителе отпадает, а вся конструкция становится более компактной и удобной в использовании.

Что касается внутризонаторных ГРЧ (ВГРЧ) [4, 5] – они были построены на основе так называемых двухцветных ПДЛ, т.е. ПДЛ, излучающих одновременно на двух спектральных линиях. Двухцветное излучение ПДЛ было продемонстрировано с использованием двух лазерных чипов, усиливающих на двух частотах [5, 7], или с использованием двух соседних полос пропускания внутризонаторного эталона Фабри – Перо [4, 8]. Заметим, что двухчастотная лазерная генерация в ПДЛ с одним активным зеркалом (чипом) была впервые предложена и реализована в работе [9]. Активное зеркало лазера содержало квантовые ямы (КЯ) различной глубины (молярного состава), усиливающие на двух спектральных линиях с большим разделением по длине волны. По нашему мнению, наиболее простая и компактная конфигурация ВГРЧ с использованием двухчастотного ПДЛ [9] может быть заимствована от ВОПГ [6]. При этом главное структурное отличие схемы ВГРЧ от ВОПГ будет заключаться в устройстве активного зеркала, а именно: активное зеркало ВОПГ содержит, подобно обычному ПДЛ, лишь одинаковые КЯ, тогда как для ВГРЧ эти ямы неидентичные.

1. Схема и математическая модель

Как уже было сказано, оба генератора могут быть схематически представлены в виде, изображенном на рис. 1 (см. также [6, 10]). В схеме имеется внутренний резонатор, образованный между двухполосным брэгговским зеркалом (ДБЗ, в англоязычной транскрипции – double-band mirror (DBM)) и отражающей гранью структуры, обращенной во внешний резонатор. Объем внутреннего резонатора заполнен активной средой, состоящей из квантовых ям (КЯ), разделенных барьерами. Поэтому внутренний резонатор мы называем также активным зер-



калом. Для обеспечения необходимой полосы отражения брэгговское зеркало выполнено в виде двухполосного [11]. Внешний (основной) резонатор образован между ДБЗ, с одной стороны, и выходным сферическим зеркалом – с другой. В данном генераторе обеспечивается одновременная генерация коротковолнового (с длиной волны 1.98 мкм) и длинноволнового (2.25 мкм) полей (в терминологии параметрического взаимодействия эти поля принято называть излучением накачки и сигнала). Внешний резонатор является общим для полей накачки и сигнала. Для обеспечения нелинейно-оптического взаимодействия, сопровождающегося генерацией излучения на разностной частоте (холостого излучения), вблизи активного зер-

кала (т. е. в области, где плотность оптических полей накачки и сигнала наиболее высока) размещен нелинейный кристалл GaAs с квазисинхронизмом. Квазисинхронизм в изотропном кристалле GaAs реализуется с помощью периодического инвертирования нелинейной поляризации кристалла в результате скачкообразного изменения ориентации кристаллической решетки. Этот метод, наряду с методом истинного фазового синхронизма (или просто синхронизма), основанного на анизотропии показателя преломления некоторых кристаллов, широко используется в последнее время [12]. Холостое излучение с длиной волны 16.5 мкм не является резонансным, т.е. может свободно выходить через внешнее зеркало.

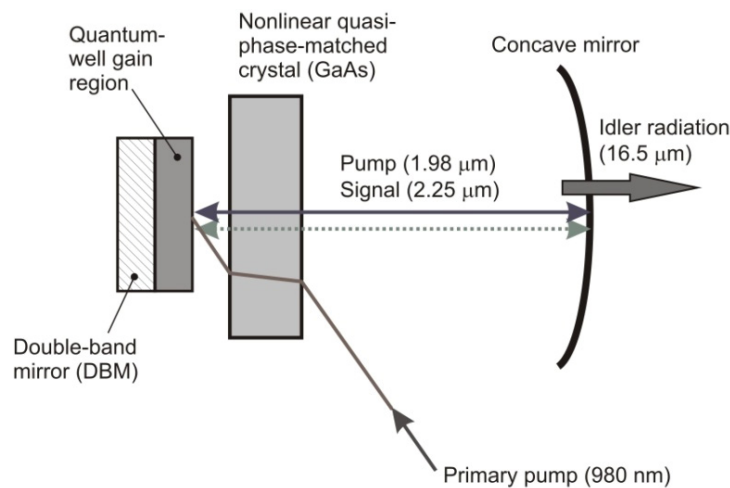


Рис. 1. Устройство ВГРЧ и ВОПГ (схематически)

Fig. 1. Schematic setup for the ICDFG (intracavity difference-frequency generator) and the ICSRO (intracavity singly-resonant parametric oscillator)

Активные зеркала обоих генераторов отличаются друг от друга существенным образом. Поясним это отличие на примере рассмотрения энергетических (зонных) диаграмм (рис. 2). Во-первых, активное зеркало ВГРЧ (рис. 2, а) включает, по крайней мере, два кластера (набора) КЯ различного молярного состава (мелкие $\text{Ga}_{0.74}\text{In}_{0.26}\text{Sb}$ и глубокие $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{As}_{0.06}\text{Sb}_{0.94}$), предназначенных для генерации излучения накачки и сигнала. Инверсия носителей в КЯ создается вследствие поглощения излучения оптической накачки (первичной накачки) в барьерных слоях, разделяющих КЯ. Во избежание конкуренции за носители КЯ, принадлежащих разным активным областям, эти области отделены друг от друга широкозонным блокинг-слоем

($\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}_{0.068}\text{Sb}_{0.932}$), препятствующим транспорту носителей между ними. Еще одной отличительной особенностью по сравнению с устройством активной области ВОПГ (рис. 2, б) является расположение КЯ относительно пространственной структуры оптических полей. Именно длинноволновые КЯ располагаются в узлах поля коротковолнового излучения. При этом связь оптических полей вследствие возможного поглощения этого излучения является минимальной. Но каждый из наборов КЯ располагается в пучностях «своего» поля для обеспечения максимально возможного усиления. Как видно из рис. 2, б, устройство активного зеркала ВОПГ практически не отличается от активного зеркала обычного полупроводникового дискового лазера.

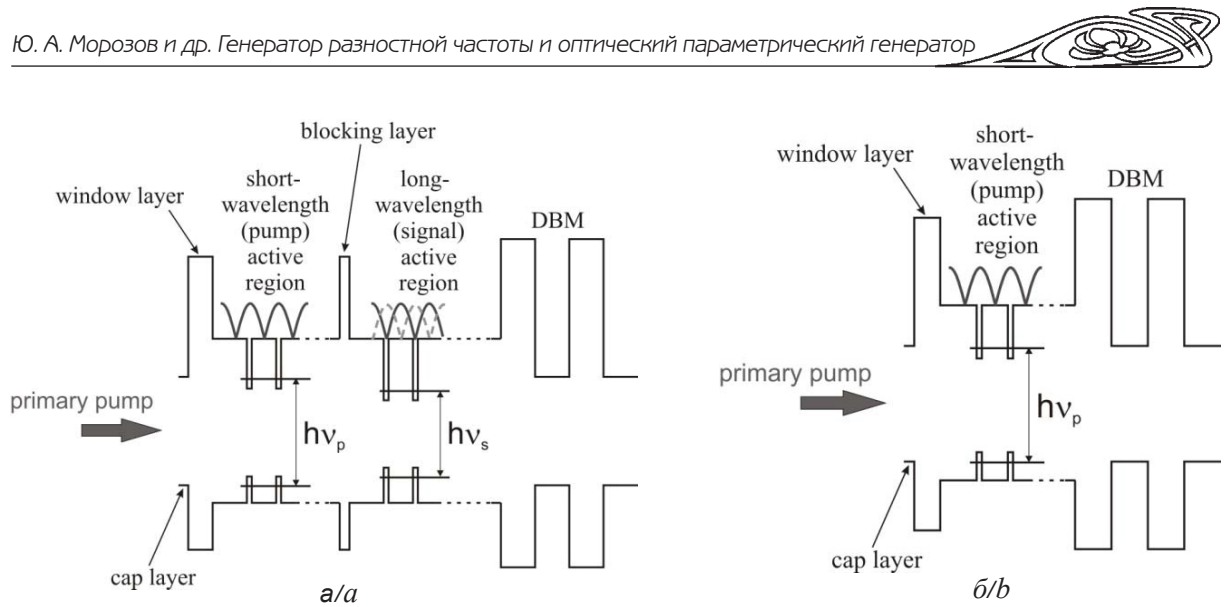


Рис. 2. Энергетическая диаграмма активного зеркала ВГРЧ (а) и ВОПГ (б)
 Fig. 2. Band diagram of the gain mirror for the ICDFG (a) and the ICSRO (b)

Для построения математической модели рассмотрим отражения в структуре приборов (рис. 3) [13–16].

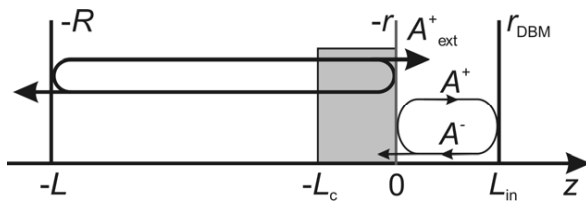


Рис. 3. Отражения в структуре генераторов
 Fig. 3. Schematic view of reflections in the devices

Здесь r и R – модули коэффициента отражения активного и выходного зеркала соответственно, r_{DBM} – коэффициент отражения ДБЗ. Нелинейный кристалл длиной L_c , находящийся вблизи активного зеркала, показан на схеме в виде заштрихованной области. Как уже упоминалось, мы рассматриваем поля внутри активного зеркала, а влияние внешнего резонатора учитывается с помощью многократных отражений поля, комплексная амплитуда которого имеет внутри активного зеркала значение A^{+}_{ext} . Тогда величина эффективного коэффициента отражения внешней поверхности активного зеркала может быть записана как

$$r_{ef} = \frac{A^{+} + A^{+}_{ext}}{A^{-}}, \quad (1)$$

где знаки $+/-$ относятся к волнам, распространяющимся в положительном/отрицательном направлении оси z . При выполнении суммирования отражений во внешнем резонаторе можно получить:

$$r_{ef} = r \left[1 - \chi \sum_{m=1}^{\infty} (R_{ef} r)^{m-1} \frac{A^{+}(t - m\tau)}{A^{+}(t)} e^{-j\omega m\tau} \right]. \quad (2)$$

Здесь $\chi = R_{ef}(1 - r^2) / r$, ω – угловая частота соответствующего поля, τ – время кругового обхода внешнего резонатора, $A^{+}(t - m\tau)$ – реплика комплексной амплитуды поля $A^{+}(t)$, задержанная на время, равное m обходам. В двух предельных случаях, а именно, когда (i) $\chi \ll 1$ вследствие $R_{ef} \ll 1$ и когда (ii) $\chi \gg 1$ вследствие $r \ll 1$ (антиотражающее покрытие на активном зеркале), можно ограничиться учетом лишь однократного обхода по внешнему резонатору. В первом случае реализуется модель Ланга–Кобаяши [17] слабой связи с внешним пространством, а во втором – наша модель, когда связь с внешним резонатором сильная.

В формуле (2) величина R_{ef} учитывает как вклад отражения от внешнего зеркала, так и влияние нелинейно-оптического взаимодействия в нелинейном кристалле

$$R_{ef1} = R [1 - \mu(f_2 + f_{2\tau})]^{1/2} \quad (3)$$

для излучения накачки и

$$R_{ef2} = R [1 + \mu(f_1 + f_{1\tau})]^{1/2} \quad (4)$$

для сигнального излучения. Здесь f_i соответствует одностороннему потоку фотонов поля накачки ($i = 1$) и сигнального излучения ($i = 2$), величина с индексом τ здесь и далее относится к моменту времени, задержанному на величину τ , т.е. $f_{i\tau} = f_i(t - \tau)$. Мы полагаем, что поля накачки и сигнала представлены гауссовыми пучками с радиусами w_1 и w_2 ; при этом оказывается, что $\mu = 2\gamma / [\pi(w_1^2 + w_2^2)]$,



где

$$\gamma = \frac{32Z_0}{n_1 n_2 n_3} d_{14}^2 \left(\frac{L_c^2}{\lambda_1 \lambda_2} \right) \hbar \omega_3. \quad (5)$$

Здесь $Z_0 = 120\pi$ – импеданс свободного пространства, $n_{1,2,3}$ – показатели преломления нелинейного кристалла GaAs для соответствующих длин волн, d_{14} – элемент тензора нелинейной восприимчивости, $\lambda_{1,2}$ – длины волн накачки и сигнального излучения, $\hbar \omega_3$ – энергия фотона холостого излучения.

Применяя подход, сформулированный в [16] с учетом вышеприведенных уравнений, получим следующую систему динамических уравнений с запаздыванием для анализируемого ВГРЧ:

$$\begin{aligned} \dot{s}_1 &= \eta \left[(G_1 - 1) + \frac{1}{T} \left(\frac{s_{1r}}{s_1} - 1 \right) - \frac{\delta}{T} (s_2 + s_{2r}) \right] s_1, \\ \dot{s}_2 &= \eta \left[(G_2 - 1) + \frac{1}{T} \left(\frac{s_{2r}}{s_2} - 1 \right) + \frac{\delta}{T} (s_1 + s_{1r}) \right] s_2, \\ \dot{v}_1 &= \sigma_1 - v_1 - G_1 s_1, \\ \dot{v}_2 &= \sigma_2 - v_2 - G_2 s_2. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь числа фотонов s_i и носителей v_i нормированы на s_{i0} и v_{i0} соответственно, причем $s_{i0} = v_{i0} / \eta$, где $\eta = \tau_r / \tau_{ph}$, τ_r и $\tau_{ph} = (v_g \alpha_s)^{-1}$ – время жизни носителей и фотонов во внутреннем резонаторе, v_{i0} – пороговое значение числа носителей в i -той активной области, $T = 2\alpha_s L_{in}$ – потери на обходе резонатора, $\alpha_s = \alpha_m - (L_{in})^{-1} \ln[r_{DBM}(1 - r^2)R]$ – коэффициент потерь во внутреннем резонаторе. Коэффициент усиления G_i рассчитывался в соответствии с [18, 19] в виде $G_i = 1 + G_{i0} \ln v_i$, где $G_{i0} = 4m_i G_{QW} / T$ и m_i представляет количество КЯ в i -той активной области, G_{QW} – фактор усиления в расчете на одну КЯ (мы полагаем его одинаковым для КЯ различного молярного состава). Пороговое значение числа носителей можно определить в виде $v_{i0} = m_i \pi w_{pp}^2 N_t \exp(1 / G_{i0})$, где w_{pp} – радиус первичной накачки, N_t – поверхностная плотность носителей при просветлении. Фактор нелинейного взаимодействия определяется как $\delta_i = \mu \alpha_{i0} / \tau_{in}$, где $\tau_{in} = 2L_{in} / v_g$ – время кругового обхода внутреннего резонатора. Мощность первичной накачки, нормализованная на пороговое значение, обозначается как $\sigma_i = P / P_{i0}$. Точки над переменными в левых частях уравнений (6) означают дифференцирование по нормированному времени t / τ_r .

Система дифференциальных уравнений с запаздывающим аргументом для ВОПГ вы-

глядит аналогично системе (6) с очевидными изменениями, обусловленными изменениями в структуре активного зеркала, а именно: в системе уравнений для ВОПГ отсутствует член G_2 , а также отсутствует уравнение для v_2 .

2. Результаты численного моделирования

Линейная устойчивость (т.е. устойчивость относительно малых возмущений) стационарного состояния (или, иначе, состояния равновесия динамической системы) исследовалась с помощью пакета программ DDEBIFTOOL [20]. Характеристическое уравнение для обеих динамических систем (ВГРЧ и ВОПГ) имеет бесконечное количество корней, большинство из которых можно сгруппировать в два набора, состоящих их комплексно-сопряженных пар:

$$\begin{aligned} \lambda_n^{(1,3)} &= \text{Re}(\lambda_n^{(1)}) \pm j \text{Im}(\lambda_n^{(1)}), \\ \lambda_n^{(2,4)} &= \text{Re}(\lambda_n^{(2)}) \pm j \text{Im}(\lambda_n^{(2)}). \end{aligned} \quad (7)$$

Кроме того, имеется счетное количество чисто действительных корней, однако их значения намного меньше по величине, чем действительные части корней из наборов (7). Поэтому для определения устойчивости эти действительные корни не имеют существенного значения. Мнимые части корней (7), которые, как известно, определяют частоту колебаний малых отклонений от состояния равновесия, находятся в приблизительно кратном отношении с межмодовой частотой биений, т.е. $\text{Im}(\lambda_n^{(1,2)}) \approx 2\pi n / \tau$. Последнее соотношение соответствует выводам общей теории динамических систем с длительным запаздыванием [21].

Проведенными расчетами установлено, что в широкой области практически интересных значений параметров ВГРЧ и накачки действительные части корней (7) остаются отрицательными. Иными словами, стационарное положение динамической системы (6) является устойчивым. Это положение практически важно для возможных применений ВГРЧ в системах спектроскопии высокого разрешения.

Для ВОПГ ситуация сложнее. На плоскости параметров $(\sigma / \sigma_{OPO}, \tau)$ имеется область, где устойчивость равновесного состояния ВОПГ нарушается (т.е. среди корней уравнений (7) появляются корни с положительными значениями действительных частей; $\sigma_{OPO} = 11.03$ – величина первичной накачки для порогового значения параметрической генерации). На рис. 4 в виде затемнения показана область параметров, где



устойчивость стационарного состояния генерации нарушается. Линия, разграничивающая области на рис. 4, соответствует бифуркации Хопфа, где устойчивая точка сменяется в фазовом пространстве предельным циклом, т.е. непрерывная генерация сменяется генерацией с периодическим изменением амплитуды.

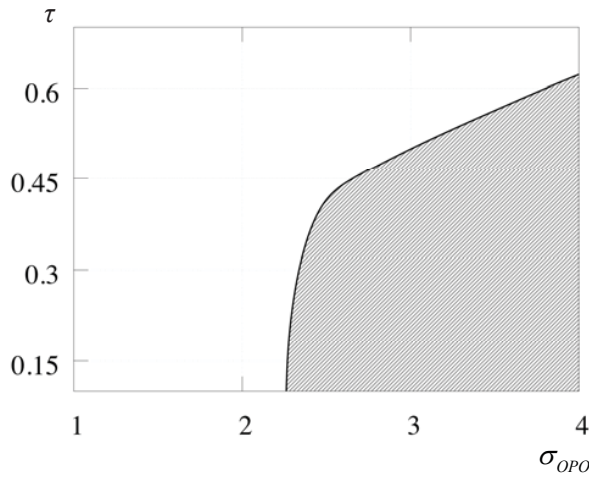


Рис. 4. Карта динамических режимов ВОПГ. Величина запаздывания нормирована на время жизни носителей τ_r .
Fig. 4. Map of dynamical regimes for the ICSRO. Time delay is normalized to the carrier lifetime τ_r .

Вдали от границы затемненной области наблюдается сложная динамика (рис. 5, б) – квазипериодические или слабохаотические колебания. Для конкретизации типа движений динамической системы внутри заштрихованной области параметров требуется дополнительное исследование.

На рис. 5 изображена динамика переходного процесса ВГРЧ (а) и ВОПГ (б). Линиями 1 и 2 показаны графики для излучения накачки и сигнала соответственно. При расчетах мы полагали, что мощность первичной накачки включается скачком в момент времени $t = 0$. Из графиков видно, что для развития интенсивности излучения до заметных значений необходимо порядка нескольких десятков времен жизни носителей, что соответствует величине того же порядка, если измерять ее в единицах времени жизни фотонов во внешнем резонаторе (для генераторов с рассматриваемыми параметрами это время жизни составляет $\tau_{PH} \approx 2L / (cT) = 4\tau_r$). Из рис. 5, а также следует, что установление колебаний к стационарному значению происходит в виде релаксационных колебаний, которые яв-

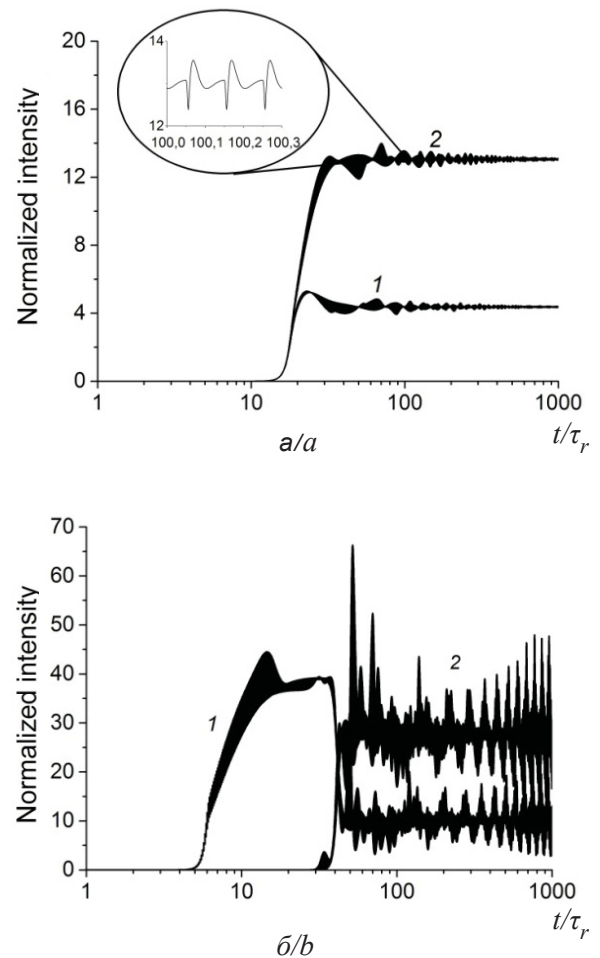


Рис. 5. Динамика излучения накачки (1) и сигнала (2) в переходном режиме ВГРЧ (а) и ВОПГ (б). Для ВОПГ параметры выбраны в области неустойчивости стационарного состояния генерации

Fig. 5. Transient dynamics of the pump (1) and signal (2) for the ICDFG (a) and ICSRO (b). The ICSRO's parameters correspond to the region of unstable steady state emission

ляются слабозатухающими (характерное время затухания порядка $1000 \tau_r$).

Форма этих колебаний сложная – на вставке к рис. 5, а показан выделенный участок динамического поведения с периодом колебаний, приблизительно равным времени обхода $\tau = 0.1\tau_r$. В целом установление равновесного состояния происходит в результате затухающего процесса, который характеризуется многомасштабностью времен (имеются быстрые осцилляции с временем порядка времени обхода по резонатору при медленном изменении размаха этих осцилляций).

Стационарное состояние (состояние равновесия) генерации ВОПГ является неустойчивым при выбранных параметрах первичной накачки



$\sigma = 3.62\sigma_{\text{оро}} = 40$ и длины резонатора $\tau = 0.1\tau_r$ (см. рис. 4). Колебания интенсивности также характеризуются многомасштабностью – почти периодическим изменением на масштабе времени, соответствующем времени обхода внешнего резонатора (не показано на рис. 5, б) и медленным (на масштабе $1000\tau_r$) нерегулярным изменением интенсивности.

Анализируя рис. 5, можно прийти к заключению, что стационарное состояние излучения ВГРЧ является более устойчивым по отношению к ВОПГ и его использование в системах спектроскопии предпочтительно.

Заключение

Построена модель ВГРЧ и ВОПГ в виде динамической системы с запаздыванием и сформулирована соответствующая система скоростных дифференциальных уравнений. Выполнены расчеты стационарного состояния (состояния равновесия динамической системы), его устойчивости относительно малых возмущений и динамики излучения в переходном режиме при включении излучения первичной накачки.

Показано, что характеристическое уравнение обоих генераторов имеет бесконечное множество корней, большинство из которых могут быть сгруппированы в комплексно-сопряженные пары. Мнимые части корней, представляющие собой частоты колебаний малых отклонений от состояния равновесия, отделены друг от друга частотой межмодовых биений в резонаторе устройства. Действительные части корней, максимальная из которых определяет время установления равновесия, являются отрицательными для ВГРЧ в исследованной области параметров. Это практически важный вывод для предполагаемого применения ВГРЧ в устройствах спектроскопии.

Для ВОПГ имеются области параметров, где состояние непрерывной генерации является неустойчивым. Неустойчивость развивается на масштабе времени $1000\tau_r$. Классификация типа динамического поведения в области неустойчивости на настоящий момент невыяснена и требует дальнейшего исследования.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-08-00599а).

Список литературы

1. Tittel F. K., Richter D., Fried A. Mid-infrared laser applications in spectroscopy / ed. by I. T. Sorokina, K. L. Vodopyanov. Berlin ; Heidelberg : Springer-Verlag, 2003. P. 445–516.
2. Stothard D. J. M., Ebrahimzadeh M., Dunn M. H. Low-pump-threshold continuous-wave singly resonant optical parametric oscillator // Optics Letters. 1998. Vol. 23. P. 1895–1897.
3. Stothard D. J. M., Hopkins J.-M., Burns D., Dunn M. H. Stable, continuous-wave, intracavity, optical parametric oscillator pumped by a semiconductor disk laser (VECSEL) // Optics Express. 2009. Vol. 17. P. 10648–10658.
4. Scheller M., Yarborough J. M., Moloney J. V., Fallahi M., Koch M., Koch S. W. Room temperature continuous wave milliwatt terahertz source // Optics Express. 2010. Vol. 18. P. 27112–27117.
5. Lukowski M., Hessenius C., Bedford R., Fallahi M. Tunable type II intracavity difference frequency generation at $5.4\ \mu\text{m}$ in a two chip vertical external cavity surface emitting laser // Optics Letters. 2015. Vol. 40. P. 4174–4177.
6. Morozov Yu. A., Morozov M. Yu., Kozlovsky V. I., Okhotnikov O. G. Compact intracavity singly-resonant optical parametric oscillator pumped by GaSb-based vertical external cavity surface-emitting laser : Concept and the main operational characteristics // IEEE J. of Selected Topics in Quantum Electron. 2015. Vol. 21. P. 1603105 (5 p).
7. Hessenius C., Lukowski M., Fallahi M. High-power tunable two-wavelength generation in a two chip co-linear T-cavity vertical external-cavity surface-emitting laser // Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 101. P. 121110.
8. Fan L., Fallahi M., Hader J., Zakharian A. R., Moloney J. V., Stolz W., Koch S. W., Bedford R., Murray J. T. Linearly polarized dual-wavelength vertical-external-cavity surface-emitting laser // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. P. 181124.
9. Leinonen T., Morozov Yu. A., Härkönen A., Pessa M. Vertical external-cavity surface-emitting laser for dual-wavelength generation // IEEE Phot. Techn. Lett. 2005. Vol. 17. P. 2508–2510.
10. Morozov Y. A. Multi-mode dynamics of optical oscillators based on intracavity nonlinear frequency down-conversion // Appl. Phys. B. 2018. Vol. 124. P. 12 (7 p).
11. Calvez S., Burns D., Dawson M. D. Optimization of an optically pumped $1.3\text{-}\mu\text{m}$ GaInNAs vertical-cavity surface-emitting laser // IEEE Phot. Techn. Lett. 2002. Vol. 14. P. 131–133.
12. Levi O., Pinquet T., Skauli T., Eyres L., Parameswaran K., Harris J., Fejer M., Kulp T., Bisson S., Gerard B., Lallier E., Becouarn L. Difference frequency generation of $8\text{-}\mu\text{m}$ radiation in orientation-patterned GaAs // Opt. Lett. 2002. Vol. 27. P. 2091–2093.
13. Park J.-D., Seo D.-S., McInerney J. Self-pulsations in strongly coupled asymmetric external cavity semiconductor lasers // IEEE J. Quantum Electron. 1990. Vol. 26. P. 1353–1362.



14. Hui R.-Q., Tao S.-P. Improved rate equations for external cavity semiconductor lasers // IEEE J. Quantum Electron. 1989. Vol. 25. P. 1580–1584.
15. Tartwijk G. H. M. van, Lenstra D. Semiconductor laser with optical injection and feedback // Quantum Semicond. Opt. 1995. Vol. 7. P. 87–143.
16. Morozov Yu. A., Leinonen T., Härkönen A., Pessa M. Simultaneous dual-wavelength emission from vertical external-cavity surface-emitting laser: A numerical modeling // IEEE J. Quantum Electron. 2006. Vol. 42. P. 1055–1061.
17. Lang R., Kobayashi K. External optical feedback effects on semiconductor injection laser properties // IEEE J. Quantum Electron. 1980. Vol. 16. P. 347–355.
18. Quantum-well lasers / ed. by P. S. Zory. San Diego: Acad. Press, 1983. 504 p.
19. Rattunde M., Schmitz J., Mermelstein C., Kiefer R., Wagner J. III-Sb-based type-I QW diode lasers / ed. by A. Krier. L.: Springer, 2006. P. 131–158 (Springer Series in Optical Sciences).
20. Engelborghs K., Luzyanina T., Samaey G. DDE-BIFTOOL v.2.00 user manual: a Matlab package for bifurcation analysis of delay differential equations: Rep.: TW 330 / Katholieke Universiteit Leuven. Leuven, Belgium, 2001.
21. Yanchuk S., Giacomelli G. Spatio-temporal phenomena in complex systems with time delays // J. Phys. A: Math. Theor. 2017. Vol. 50. P. 103001 (56 p).

Образец для цитирования:

Морозов Ю. А., Балакин М. И., Кочкуров Л. А., Морозов М. Ю. Генератор разностной частоты и оптический параметрический генератор с внутризональной накачкой полупроводниковым дисковым лазером: сопоставительный анализ в модели с запаздыванием // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2019. Т. 19, вып. 1. С. 34–42. DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-1-34-42>

Difference-Frequency Generator and Optical Parametric Oscillator Pumped by a Semiconductor Disk Laser: Comparative Study with a Time Delay Model

Yu. A. Morozov, M. I. Balakin,
L. A. Kochkurov, M. Yu. Morozov

Yuri A. Morozov, <https://orcid.org/0000-0001-7365-4425>, Saratov Branch of Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, 38 Zheleznaya Str., Saratov 410038, Russia, yuri.mor@rambler.ru

Maxim I. Balakin, <https://orcid.org/0000-0001-7476-8694>, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, 77 Politechnicheskaya Str., Saratov 410054, Russia, maximbalakin@gmail.com

Leonid A. Kochkurov, <https://orcid.org/0000-0002-3360-8878>, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, 77 Politechnicheskaya Str., Saratov 410054, Russia, lkochkurov@gmail.com

Mikhail Yu. Morozov, <https://orcid.org/0000-0002-4635-0044>, Saratov Branch of Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, 38 Zheleznaya Str., Saratov 410038, Russia, mikkym@mail.ru

Background and Objectives: High-resolution spectroscopy is known to need sources of coherent radiation in the mid- and far-infrared spectral bands. Sources based on optical nonlinear interaction (a difference-frequency generator and an optical parametric oscillator) are known to be almost ideally suitable for an application. Intracavity realizations of the devices with a nonlinear crystal located in the cavity, can likely be made simple, compact and easy to use. Both a difference-frequency generator and an optical parametric oscillator may be thought of as a time delay dynamical system. The study of dynamical system stability and its transient dynamics that follows the primary pump turning on, is thus of importance. Such an analysis is among the main objectives of the manuscript. **Materials and Methods:** The mathematical model based on the differential rate equations with time delay has been proposed and numerically simulated. The linear stability

of the steady state operation has been studied using the DDEBIFTOOL package. The transient dynamics of the dynamical system is analyzed with the Fortran codes. **Results:** The steady state operation point of the ICSRO is stable in a limited area the parameters, while that of the ICDFG keeps the stability for all values of the device parameters. The steady state operation takes on the order of 1000 carrier lifetimes to be settled. **Conclusion:** The findings obtained are of importance and have to be taken into account as the ICSRO and ICDFG to be applied in the high-resolution spectroscopy.

Keywords: difference-frequency generator, optical parametric oscillator, semiconductor disk laser, time delay dynamic system.

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 18-08-00599A).

References

1. Tittel F. K., Richter D., Fried A. *Mid-infrared laser applications in spectroscopy*. Ed. by I. T. Sorokina, K. L. Vodopyanov. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2003, pp. 445–516.
2. Stothard D. J. M., Ebrahimzadeh M., Dunn M. H. Low-pump-threshold continuous-wave singly resonant optical parametric oscillator. *Optics Letters*, 1998, vol. 23, pp. 1895–1897.
3. Stothard D. J. M., Hopkins J.-M., Burns D., Dunn M. H. Stable, continuous-wave, intracavity, optical parametric oscillator pumped by a semiconductor disk laser (VECSEL). *Optics Express*, 2009, vol. 17, pp. 10648–10658.
4. Scheller M., Yarborough J. M., Moloney J. V., Fallahi M., Koch M., Koch S. W. Room temperature continuous wave milliwatt terahertz source. *Optics Express*, 2010, vol. 18, pp. 27112–27117.
5. Lukowski M., Hessenius C., Bedford R., Fallahi M. Tunable type II intracavity difference frequency gen-



- eration at 5.4 μm in a two chip vertical external cavity surface emitting laser. *Optics Letters*, 2015, vol. 40, pp. 4174–4177.
6. Morozov Yu. A., Morozov M. Yu., Kozlovsky V. I., Okhotnikov O. G. Compact intracavity singly-resonant optical parametric oscillator pumped by GaSb-based vertical external cavity surface-emitting laser: Concept and the main operational characteristics. *IEEE J. of Selected Topics in Quantum Electron*, 2015, vol. 21, pp. 1603105 (5 p).
 7. Hessenius C., Lukowski M., Fallahi M. High-power tunable two-wavelength generation in a two chip co-linear T-cavity vertical external-cavity surface-emitting laser. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, vol. 101, pp. 121110.
 8. Fan L., Fallahi M., Hader J., Zakharian A. R., Moloney J. V., Stolz W., Koch S. W., Bedford R., Murray J. T. Linearly polarized dual-wavelength vertical-external-cavity surface-emitting laser. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, vol. 90, pp. 181124.
 9. Leinonen T., Morozov Yu. A., Härkönen A., Pessa M. Vertical external-cavity surface-emitting laser for dual-wavelength generation. *IEEE Phot. Techn. Lett.*, 2005, vol. 17, pp. 2508–2510.
 10. Morozov Y. A. Multi-mode dynamics of optical oscillators based on intracavity nonlinear frequency down-conversion. *Appl. Phys. B*, 2018, vol. 124, pp. 12 (7 p).
 11. Calvez S., Burns D., Dawson M. D. Optimization of an optically pumped 1.3- μm GaInNAs vertical-cavity surface-emitting laser. *IEEE Phot. Techn. Lett.*, 2002, vol. 14, pp. 131–133.
 12. Levi O., Pinquet T., Skauli T., Eyres L., Parameswaran K., Harris J., Fejer M., Kulp T., Bisson S., Gerard B., Lallier E., Becouarn L. Difference frequency generation of 8- μm radiation in orientation-patterned GaAs. *Opt. Lett.*, 2002, vol. 27, pp. 2091–2093.
 13. Park J.-D., Seo D.-S., McInerney J. Self-pulsations in strongly coupled asymmetric external cavity semiconductor lasers. *IEEE J. Quantum Electron*, 1990, vol. 26, pp. 1353–1362.
 14. Hui R.-Q., Tao S.-P. Improved rate equations for external cavity semiconductor lasers. *IEEE J. Quantum Electron*, 1989, vol. 25, pp. 1580–1584.
 15. Tartwijk G. H. M. van, Lenstra D. Semiconductor laser with optical injection and feedback. *Quantum Semiclass. Opt.*, 1995, vol. 7, pp. 87–143.
 16. Morozov Yu. A., Leinonen T., Härkönen A., Pessa M. Simultaneous dual-wavelength emission from vertical external-cavity surface-emitting laser: A numerical modeling. *IEEE J. Quantum Electron.*, 2006, vol. 42, pp. 1055–1061.
 17. Lang R., Kobayashi K. External optical feedback effects on semiconductor injection laser properties. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1980, vol. 16, pp. 347–355.
 18. *Quantum-well lasers*. Ed. by P. S. Zory. San Diego, Acad. Press, 1983. 504 p.
 19. Rattunde M., Schmitz J., Mermelstein C., Kiefer R., Wagner J. *III-Sb-based type-I QW diode lasers*. Ed. by A. Krier. London, Springer, 2006, pp. 131–158 (Springer Series in Optical Sciences).
 20. Engelborghs K., Luzyanina T., Samaey G. *DDE-BIFTOOL v.2.00 user manual: a Matlab package for bifurcation analysis of delay differential equations*: Rep.: TW 330. Katholieke Universiteit Leuven. Leuven, Belgium, 2001.
 21. Yanchuk S., Giacomelli G. Spatio-temporal phenomena in complex systems with time delays. *J. Phys. A: Math. Theor.*, 2017, vol. 50, pp. 103001 (56 p).

Cite this article as:

Morozov Yu. A., Balakin M. I., Kochkurov L. A., Morozov M. Yu. Difference-Frequency Generator and Optical Parametric Oscillator Pumped by a Semiconductor Disk Laser: Comparative Study with a Time Delay Model. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Physics*, 2019, vol. 19, iss. 1, pp. 34–42 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-1-34-42>



УДК 577.3

Интерпретация ИК и КР спектров альбумина

Г. Н. Тен, А. Ю. Герасименко,
Н. Е. Щербакова, В. И. Баранов



Тен Галина Николаевна, доктор физико-математических наук, профессор кафедры радиотехники и электродинамики, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, TenGN@yandex.ru

Герасименко Александр Юрьевич, кандидат физико-математических наук, доцент, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»; начальник лаборатории биомедицинских нанотехнологий, Первый Московский государственный медицинский университет имени И. М. Сеченова, gerasimenko@bms.zone

Щербакова Наталья Евгеньевна, младший научный сотрудник, лаборатория диагностических технологий, Российский научно-исследовательский противочумный институт «Микроб», Саратов, hainl@yandex.ru

Баранов Виктор Иванович, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией молекулярного моделирования и спектроскопии, Институт геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского РАН, Москва, baranov_50@mail.ru

Объект исследования и цель работы. Объектом данного исследования является бычий сывороточный альбумин (БСА). Цель работы – дать интерпретацию колебательных спектров водного раствора БСА в области $\sim 1700\text{--}600\text{ см}^{-1}$. **Использованные методы и подходы.** Было выполнено экспериментальное измерение ИК и КР спектров БСА и проведён расчёт колебательных спектров цвиттер-ионных форм 20 аминокислот и их дипептидов. Рассмотрено влияние ангармонизма и межмолекулярного взаимодействия (ММВ) на колебательные спектры аминокислот. **Результаты.** Показано, что формы колебаний боковых остатков аминокислот, образующих полипептид, не смешиваются с формами колебаний амидного фрагмента (Амид I, Амид II и Амид III), что позволяет использовать колебания боковых цепей для интерпретации колебательных ИК и КР спектров БСА. Сравнение экспериментальных и вычисленных спектров БСА показало, что каждая экспериментальная полоса поглощения альбумина является суперпозицией нескольких полос поглощения боковых остатков аминокислот, а влияние ММВ между аминокислотными остатками и молекулами воды приводит к смещению максимума и изменению интенсивности полос поглощения, отвечающих колебаниям Амид I, Амид II и Амид III. Вычисленные энергии и частоты колебаний связей, участвующих в образовании ММВ разных типов, меняются в достаточно широких пределах. Если при образовании водородной связи между двумя дипептидами глицил-глицина наблюдается понижение частоты валентного колебания связи $\text{C}=\text{O}$ и усиление интенсивности как полосы поглощения, так и линии КР, то для валентных и деформационных колебаний полярных групп COO^- и N^+H_3 в случае ион-ионных и ион-дипольных ММВ наблюдается смещение частот, которое составляет $\sim 5\text{--}80\text{ см}^{-1}$, а интенсивность меняется в $\sim 3\text{--}10$ раз. Было показано, что пере-

крывание полос поглощения аминокислотных остатков с полосой поглощения Амид I делает её очень чувствительной к структурным изменениям, в том числе и проявлению ММВ, вследствие чего смещение частоты и интенсивности полосы поглощения Амид I позволяет определять конформационные изменения белка. Анализ интенсивностей ИК и КР аминокислотных остатков в области $\sim 1540\text{ см}^{-1}$ показал, что ММВ приводит к более существенному изменению интенсивности полосы поглощения Амид II в ИК спектре по сравнению со спектром КР. В области колебания Амид III проявляются деформационные $\delta(\text{OH})$ и $\delta(\text{NH})$ колебания боковых цепей ряда аминокислот, участвующих в образовании ММВ, в результате чего могут смещаться значения соответствующих частот деформационных колебаний Амид III. В экспериментальном ИК спектре БСА в области $\sim 660\text{ см}^{-1}$ проявляется широкая полоса поглощения средней интенсивности. Согласно выполненному расчёту в данном спектральном интервале проявляются деформационные колебания угла $\gamma(\text{OCO}^-)$ аминокислотных остатков Glu и Asp, участие которых в ММВ с другими аминокислотными остатками и молекулами воды приводит к смещению частоты колебания данного деформационного колебания и уширению соответствующей полосы поглощения. Таким образом, детальный анализ и интерпретация колебательных ИК и КР спектров БСА позволили выявить и подробно рассмотреть одну из основных причин, приводящих к смещению частот и изменению интенсивности Амид I, Амид II и Амид III, – это образование различных ММВ между аминокислотами и между аминокислотами и молекулами растворителя. Выполненная интерпретация колебательных спектров цвиттер-ионных форм 20 стандартных аминокислот в различных спектральных интервалах позволяет использовать её не только для определения конформационных изменений белков, но и диагностики взаимодействия с другими молекулярными соединениями, приводящими, например, к образованию комплексов.

Ключевые слова: бычий сывороточный альбумин, интерпретация, ИК и КР спектры 20 основных аминокислот, дипептиды, ангармоническое приближение, межмолекулярное взаимодействие.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-1-43-57>

Введение

Все белки образованы из 20 типов аминокислотных остатков. Образование белковой или полипептидной цепи происходит путем поликонденсации аминокислот, где аминогруппа одной аминокислоты соединяется с карбоксильной группой другой с выделением воды и образованием пептидной связи $-\text{NH}-\text{CO}-$.

Очевидно, что интерпретация колебательных спектров белков основана на интерпретации составляющих белок аминокислот. При этом не-



обходимо отметить, что, несмотря на достаточно существенный (более 70 лет) срок исследования колебательных спектров аминокислот, в настоящее время в литературе наблюдается интенсивное обсуждение детальной интерпретации их ИК и КР спектров. Это связано не только с развитием и усовершенствованием экспериментальных методов регистрации ИК, и особенно КР спектров, но и возросшими возможностями молекулярного моделирования и теоретического расчёта колебательных спектров. В частности, методы квантовой химии позволяют выполнить интерпретацию колебательных спектров аминокислот для разных фазовых состояний. Учёт ММВ может проводиться, как минимум, двумя способами – с помощью самосогласованного реактивного поля и расчёта молекулярных комплексов.

Колебательные спектры аминокислот были предметом многочисленных исследований как экспериментального, так и теоретического характера (например, [1–15]). Большинство из этих исследований были проведены либо для отдельных молекул, либо для группы аминокислот, характеризующихся определённой полярностью радикала (способностью аминокислот к взаимодействию аминокислот с водой), либо для разных структур в зависимости от фазового состояния и pH среды, причём в разных спектральных диапазонах. Результаты таких исследований обобщены в обзорных работах [16–20].

Существует ряд экспериментальных работ, где проводилось комплексное исследование ИК спектров всех 20 основных аминокислот (например, в [21]). Как отмечают авторы данной работы, выполненное ими отнесение является предварительным и в ряде случаев не согласуется с теоретическим отнесением. Основной причиной такого несоответствия, по мнению авторов, является расчёт колебательных спектров без учёта ангармонизма колебаний. При этом экспериментальные спектры аминокислот были измерены при разных значениях pH: так, ИК спектры алифатических аминокислот аланина (Ala), глицина (Gly), изолейцина (Ile), лейцина (Leu) и валина (Val) были измерены при pH = 6.8, 6.2, 2.0, 3.0 и 9.0 соответственно, а спектры аспарагиновой (Asp) и глутаминовой (Glu) кислот – при pH=10. Поскольку аминокислоты в соответствии со своей амфотерной природой в зависимости от кислотности среды могут иметь разную ионную форму, а именно в кислых растворах они представляют собой положительно

заряженные ионы $N^+H_3-CH(R)-COOH$, в щелочных растворах – отрицательно заряженные ионы $NH_2-CH(R)-COO^-$, в нейтральной среде – цвиттер-ионы $N^+H_3-CH(R)-COO^-$, то сравнение экспериментальных спектров, измеренных при разных pH, целесообразно проводить со спектрами, вычисленными с учётом структурных изменений [22–26].

ИК и КР спектры альбумина также были предметом многих исследований как экспериментального, так и теоретического характера [27–36]. Хорошо известно, что в колебательных спектрах белков, в том числе и альбумина, можно выделить колебания амидной группы полипептидов, характеристические частоты которых лежат в спектральных областях вблизи 1650, 1540 и 1240 cm^{-1} , а формы колебаний определяются изменением длины C=O пептидной связи, изменениями угла CNH и длины связи CN. Эти колебания общепринято называть колебаниями Амид I, Амид II и Амид III соответственно.

Анализ частот и интенсивностей полос поглощения и линий КР колебаний амидной группы, главным образом колебаний Амид I и Амид II, широко используется для установления конформационной структуры полипептидной цепи. Например, в работе [28] был выполнен сравнительный анализ колебательных спектров овалбумина и S-овалбумина в области 800–1850 cm^{-1} . Различие спектров позволило авторам установить количественные характеристики относительного содержания β -складчатой и α -спиральной структуры этих двух близких по строению аналогов альбумина.

В настоящее время важным направлением современной нанобиомедицины является создание имплантов нового поколения, которые не отторгаются иммунной системой человека. Одним из таких биосовместимых материалов являются нанокompозиты на основе альбумина и углеродных нанотрубок. Для усовершенствования технологии производства и создания надежных имплантов необходима более детальная интерпретация колебательного спектра альбумина, позволяющая проводить анализ взаимодействия нанотрубок и альбумина в зависимости от концентрации нанотрубок и условий образования нанокompозитов.

Цель данной работы – провести интерпретацию экспериментальных колебательных ИК и КР спектров водного раствора БСА на основе вычисленных колебательных спектров цвиттер-ионных форм 20 основных аминокислот в области 1800–600 cm^{-1} . Для этого необходимо



решить следующие задачи: 1) выполнить расчёт колебательных спектров цвиттер-ионных форм основных аминокислот в гармоническом приближении; 2) определить влияние ангармонизма, водородной связи и межмолекулярного ион-ионного и ион-дипольного взаимодействия на колебательные спектры цвиттер-ионных форм аминокислот.

Расчет колебательных спектров был выполнен методом DFT на уровне B3LYP/6-311++g(d,p) по программе Gaussian-09 [37]. С целью стабилизации цвиттер-ионов в водном растворе была использована модель реактивного поля (модель поляризованного континуума Polarized Continuum Model, SCRF-PCM), когда полость, в которую помещена исследуемая молекула, представляет совокупность перекрывающихся ван-дер-ваальсовых сфер, построенных по линиям изоплотности.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальная часть

ИК спектроскопия. Для измерения использовался БСА фирмы Amresco (США). Спектры

регистрировались при комнатной температуре с использованием ИК-Фурье спектрометра FTIR Nicolet iS50 (Thermo Scientific, США). ИК-спектр поглощения усреднялся по 256 сканам, а спектральное разрешение составляло 1 см^{-1} .

Спектроскопия КР. Спектр КР БСА возбуждался излучением Nd:YAG лазера с длиной волны 1.046 мкм и мощностью 0.1–0.2 Вт (в зависимости от соотношения сигнал/шум) и измерялся при комнатной температуре прибором Bruker Equinox 55/S («Bruker», Германия). Кривая усреднялась по 150 сканам, записывалась с разрешением 4 см^{-1} и подвергалась обратному преобразованию Фурье.

Результаты квантово-химического расчёта

Влияние ангармонизма на колебательные спектры аминокислот. Для выяснения влияния ангармонизма на колебательные спектры цвиттер-ионных форм аминокислот были выполнены расчет и анализ колебательных спектров двух аминокислот – глицина (Gly), цистеина (Cys) и дипептида Gly-Gly (рис. 1) в гармоническом и ангармоническом приближениях, частоты колебаний которых приведены в табл. 1.

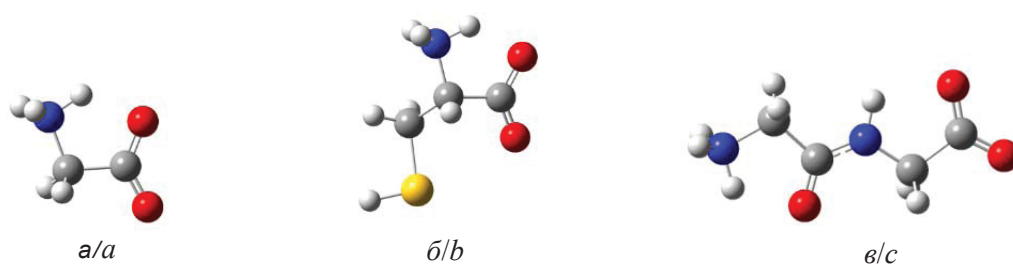


Рис. 1. Молекулярные структуры Gly (а), Cys (б) и дипептида Gly-Gly (в)

Fig. 1. Molecular structures of Gly (a), Cys (b) and dipeptide Gly-Gly (c)

Анализ вычисленных частот колебаний биполярных групп (колебания № 2–4) показывает, что расчёт в ангармоническом приближении приводит не только к значительно лучшему согласию с экспериментальными значениями, но и позволяет уточнить структуру полос поглощения в этой области. Например, в экспериментальных спектрах Gly и Cys в области $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ проявляется по одной полосе поглощения сильной интенсивности, которая, согласно выполненному расчёту, является суперпозицией двух полос поглощения, проявляющихся в области 1643–1635 и 1537–1541 см^{-1} .

Формы колебаний № 2–4 и № 7–12 Gly при образовании дипептида Gly-Gly не меняются, что

говорит о независимости колебаний биполярных групп от колебаний амидной группы и боковых цепей аминокислот и что также подтверждается сравнением с формами колебаний Cys. Колебания № 1, 5–6 и 13–14 – это колебания Амид I, II и III соответственно.

В области 1470–1300 см^{-1} формы колебаний № 7–12 отвечают, главным образом, изменениям деформационных углов групп CH и CH₂, входящих в боковые цепи всех 20 аминокислот. Исключение составляют колебание № 8 в области $\sim 1400\text{--}1415 \text{ см}^{-1}$, характеризующее деформационное колебание группы $\delta(\text{N}^+\text{H}_3)$, и колебание № 10, форма которого содержит изменения длин связей COO⁻ биполярной группы. Отметим, что



Таблица 1 / Table 1

Экспериментальные [38, 39] и вычисленные в гармоническом и ангармоническом приближении частоты (ν , cm^{-1}) нормальных колебаний Gly (а), Cys (б) и дипептида Gly-Gly (в) в области 1750–1200 cm^{-1}

Experimental [38, 39] and calculated in the harmonic and anharmonic approximation frequencies (ν , cm^{-1}) of normal vibrations Gly (a), Cys (b) and dipeptide Gly-Gly (c) in the region 1750–1200 cm^{-1}

No. vib.	Gly (a)	Cys (b)	Gly-Gly (c)	Assignment
1			1724 ¹ 1676 ² 1673 ³	C=O Amide I
2	1668 ¹ 1643 ² –	1670 ¹ 1635 ² –	1659 ¹ 1619 ² 1629 ³	$\nu(\text{COO}^-)$, $\delta(\text{N}^+\text{H}_3)$
3	1663 ¹ 1537 ² 1600 ³	1662 ¹ 1541 ² 1602 ³	1658 ¹ 1627 ² 1580 ³	$\nu(\text{COO}^-)$, $\delta(\text{N}^+\text{H}_3)$
4	1634 ¹ 1500 ² 1514 ³	1630 ¹ 1490 ² 1520 ³	1641 ¹ 1584 ² 1550 ³	$\delta(\text{N}^+\text{H}_3)$
5			1506 ¹ 1465 ² 1533 ³	$\delta(\text{NH})$, Q(CN), $\delta(\text{CH}_2)$ Amide II
6			1490 ¹ 1461 ² 1494 ³	$\delta(\text{NH})$, Q(CN), $\delta(\text{CH}_2)$ Amide II
7	1481 ¹ 1390 ² 1444 ³	1480 ¹ 1456 ² 1429 ³	1482 ¹ 1460 ² –	$\delta(\text{CH}_2)$
8	1435 ¹ 1325 ² 1414 ³	1427 ¹ 1318 ² 1401 ³	1436 ¹ 1392 ² 1409 ³	$\delta(\text{N}^+\text{H}_3)$
9		1383 ¹ 1330 ² 1351 ³		$\delta(\text{CH})$
10	1359 ¹ 1304 ² 1332 ³	1362 ¹ 1261 ² 1305 ³	1353 ¹ 1319 ² –	Q(CC), $\delta(\text{CH})$
11	1322 ¹ 1260 ² –	1332 ¹ 1266 ² –	1343 ¹ 1314 ² –	$\delta(\text{CH})$, $\delta(\text{CH}_2)$
12	1303 ¹ 1233 ² –	1302 ¹ 1257 ² –	1312 ¹ 1289 ² –	$\delta(\text{CH})$, $\delta(\text{CH}_2)$
13			1299 ¹ 1274 ² 1253 ³	Q(CN) Amide III
14			1221 ¹ 1196 ² 1234 ³	Q(CN) Amide III

Примечание. ^{1,2} – частоты, вычисленные гармоническом и ангармоническом приближении; ³ – экспериментальные значения частот.

Note. ^{1,2} – the frequencies calculated in the harmonic and anharmonic approximation; ³ – the experimental frequency.



частоты колебаний, вычисленные как в гармоническом, так и ангармоническом приближениях, отличаются от экспериментальных значений на $\sim 30\text{--}50\text{ см}^{-1}$. Основной причиной такого расхождения между вычисленными и экспериментальными частотами является одновременное присутствие нескольких различных структур (например, конформеров, α -, β -, γ -форм), состав которых зависит от заряда, pH среды и температуры. Кроме того, существенное влияние на значения экспериментальных колебательных частот аминокислот оказывает ММВ либо между собой, либо с молекулами растворителя, например, молекулами воды. Как отмечают авторы серии работ, в которых представлены экспериментальные колебательные спектры цвиттер-ионных форм кристаллических аминокислот и дипептидов, например, в зависимости от температуры может наблюдаться заметное смещение частот, что объясняется изменением прочности водородных связей [39].

Сравнение колебательных спектров цвиттер-ионных форм аминокислот с колебательными спектрами дипептидов показывает, что формы колебаний амидного фрагмента (колебания Амид I, Амид II и Амид III) практически не смешиваются с формами колебаний боковых цепей аминокислот, образующих дипептид. Это позволяет выполнить в средней и нижней спектральной области адекватную эксперименту теоретическую интерпретацию колебательных спектров белков, используя при этом колебательные спектры цвиттер-ионных форм аминокислот.

Влияние водородных, ион-ионных и ион-дипольных ММВ на колебательные спектры аминокислот. При интерпретации колебательных спектров белков в высокочастотной области необходимо учитывать влияние водородных и ионных связей на смещение частот колебаний. Известно, что внутри- и ММВ являются важным фактором, стабилизирующим форму белков (отвечают за нативную конформацию белковой молекулы), лежат в основе таких важнейших свойств белков, как, например, сократимость, имеют решающее значение в случае химических реакций и взаимодействий с другими молекулами и ионами. В белках существует большое многообразие различных типов ММВ:

- между группами, участвующими в образовании пептидных связей;
- между пептидными связями в структуре типа складчатого слоя;

- между аминокеттогруппами лизина и аргинина и карбонилем пептидной связи;

- между гидроксильными группами тирозина, серина, треонина и карбонилем пептидной связи и др.

Характер этих взаимодействий – энергетика и геометрические параметры – хорошо изучен и представлен в обзорной работе [40].

Для выяснения влияния ММВ на смещение частот и изменение интенсивностей полос поглощения и линий КР аминокислот, во-первых, был вычислен колебательный спектр молекулярной структуры, образованной двумя дипептидами глицил-глицина (Gly-Gly), позволяющий определить влияние водородной связи. Во-вторых, в качестве других молекулярных структур были рассмотрены аминокислоты, имеющие положительно (Lys, Arg) и отрицательно (Asp, Glu) заряженные боковые остатки и способные образовывать ион-ионные и ион-дипольные взаимодействия. На рис. 2 приведены структуры молекулярных комплексов, для которых были вычислены колебательные спектры:

1) структуры двух дипептидов глицил-глицина (Gly-Gly), образующих водородную связь $\text{NH}\dots\text{O}$;

2) комплексов Glu:2w и Lys:3w с двумя и тремя молекулами воды, образующих ион-ионный тип ММВ $\text{R}-\text{COO}^- \rightarrow \leftarrow \text{nH}_2\text{O}$ и $\text{R}-\text{N}^+\text{H}_3 \rightarrow \leftarrow \text{nH}_2\text{O}$ соответственно;

3) комплекса Asp-Lys, образующего ион-дипольный тип ММВ $\text{R}-\text{COO}^- \rightarrow \leftarrow \text{N}^+\text{H}_3-\text{R}$.

Расчёт колебательных спектров молекулярных комплексов был выполнен методом SCRF, позволяющий наряду с рассматриваемыми типами ММВ учитывать влияние сил Ван-дер-Ваальса.

В табл. 2 приведены энергия и частоты колебаний связей, участвующих в ММВ, анализ которых показывает, что и энергия, и смещения частот разных типов ММВ меняются в достаточно широких пределах. Если при образовании водородной связи, как и следовало ожидать, наблюдается понижение частоты валентного колебания связи $\text{C}=\text{O}$ и усиление интенсивности как полосы поглощения, так и линии КР, то для валентных и деформационных колебаний полярных групп COO^- и N^+H_3 для разных типов ММВ наблюдается как увеличение, так и уменьшение значений частот и интенсивностей на $\sim 5\text{--}80\text{ см}^{-1}$ и в $\sim 3\text{--}10$ раз соответственно.

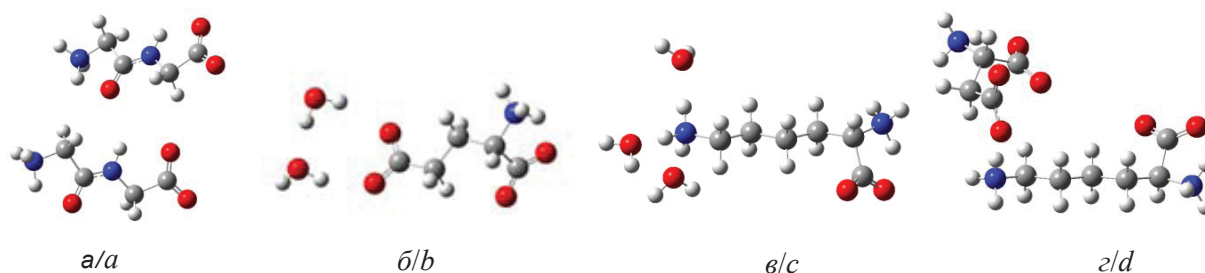


Рис. 2. Молекулярные структуры двух дипептидов Gly-Gly (а), комплексов Glu (б) и Lys (в) с молекулами воды и комплекса Asp-Lys (з)

Fig. 2. Molecular structures of two dipeptides Gly-Gly (a), complexes Glu (b) and Lys (c) with water molecules and complex Asp-Lys (d)

Таблица 2 / Table 2

Энергия (E , кДж/моль) и частоты (ν , см⁻¹) колебаний связей, участвующих в образовании ММВ
 Energy (E , kJ/mol) and frequencies (ν , cm⁻¹) of vibrations of bonds involved in the formation of IMB

Structure	Bond	E	The frequency and intensity of vibration		Assignment
			ν_1	ν_2	
Gly:Gly	O...HN	8	1724(337;3)	1699(472;28)	Q(C=O)
Glu:2w	COO ⁻ →←-2H ₂ O	125	1609(479;169)	1601(538;18)	Q(COO ⁻)
Lys:3w	N ⁺ H ₃ →←-3H ₂ O	81	1665(36;56) 1663(50;6) 1521 (144;1)	1732(33;1) 1722(9;2) 1608(128;1)	δ (N ⁺ H ₃) asym δ (N ⁺ H ₃) asym δ (N ⁺ H ₃) sym
Asp-Lys	COO ⁻ →←-N ⁺ H ₃	315	1629(611;3) 1665(36;56) 1663(50;6) 1521 (144;1)	1699(538;18) 1670(49;5) 1688(56;5) 1487(47;7)	Q(COO ⁻) δ (N ⁺ H ₃) asym δ (N ⁺ H ₃) asym δ (N ⁺ H ₃) sym

Примечание. ν_1 и ν_2 – частоты колебаний до и после образования комплексов. В скобках приведены соответствующие значения интенсивностей полос поглощения (км/моль) и линий КР (Å⁴/a.e.m.).

Note. ν_1 and ν_2 are the frequencies of vibrations before and after the formation of complexes. The corresponding values of absorption bands (km/mol) and Ramanines (Å⁴/a.e.m.) are given in the parentheses.

Отметим, что образование водородных связей NH...O между дипептидами Gly-Gly приводит к разделению форм колебаний биполярных групп ν (COO⁻) и δ (N⁺H₃) в колебаниях № 2, 3 (см. табл. 1), что позволяет объяснить существующую в настоящее время неоднозначность отнесения этих колебаний разными авторами

Интерпретация колебательных ИК и КР спектров альбумина. Белок БСА представляет полипептидную цепь, состоящую из 585 аминокислотных остатков, сложенных в виде ряда петель. В цепи много заряженных и ароматических остатков (30 фенилаланинов (Phe) и 21 тирозин (Tyr)), 5 метионинов (Met) и 35 цистеинов (Cys), которые образуют 17 дисульфидных мостиков. Эти дисульфидные связи определяют вторичную структуру молекулы

альбумина, которую на 50–68% составляют α -спирали и на 16–18% – β -складки [41].

На рис. 3 приведены экспериментальные ИК и КР колебательные спектры водного раствора БСА, измеренные в области ~1700–600 см⁻¹.

Теоретическая интерпретация колебательных спектров БСА проводилась на основе вычисленных колебательных спектров цвиттер-ионных форм 20 аминокислот. Учитывая независимость колебаний амидного фрагмента и колебаний боковых цепей, в табл. 3 приведены колебания только аминокислотных остатков и только те колебания, интенсивность полос и линий КР которых имеет среднюю и (или) сильную интенсивность. Кроме того, в табл. 3 не приведены колебания биполярных групп ν (COO⁻) и δ (N⁺H₃), участвующих в образовании полипептидных цепей.

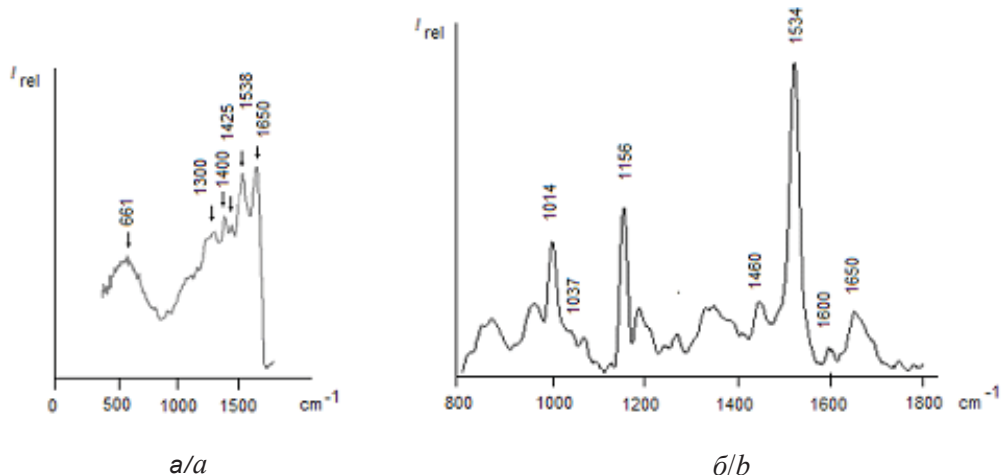


Рис. 3. Экспериментальные ИК (а) и КР (б) спектры водного раствора БСА
 Fig. 3. Experimental IR (a) and Raman (b) spectra of aqueous solution BSA

Область 1700–1200 см⁻¹. В области ~1700–1600 см⁻¹ колебательного спектра БСА помимо колебания Амид I проявляются валентные колебания $\nu(\text{C}=\text{O})$ боковых остатков Asp и Glu, которым отвечают полосы поглощения сильной интенсивности, а также валентные $\nu(\text{COO}^-)$ и деформационные $\delta(\text{N}^+\text{H}_{3(2)})$ колебания аминокислот с заряженными боковыми цепями Asp, Glu, Lys и Arg (табл. 3). О проявлении в колебательных спектрах БСА нескольких соизмеримых по интенсивности как полос поглощения, так и линий КР (с учётом числа аминокислот в БСА) можно судить по экспериментальному спектру КР в области выше 1600 см⁻¹ (см. рис. 3). При этом необходимо учитывать, что вследствие образования ММВ в данной спектральной области будет наблюдаться смещение частот и изменение интенсивностей полос поглощения и линий КР аминокислотных остатков (см. табл. 2). Например, влияние водородной связи на частоту колебания Амид I с учётом ангармонизма колебаний приводит к смещению частоты колебания связи $\text{C}=\text{O}$ в область 1650 см⁻¹, что согласуется с экспериментальным значением данного колебания (см. табл. 1). Таким образом, перекрытие полос поглощения аминокислотных остатков с полосой поглощения Амид I делает её очень чувствительной к структурным изменениям, в том числе и проявлению ММВ, вследствие чего смещение частоты и интенсивности полосы поглощения Амид I используют для определения конформационных изменений белка.

В области колебания Амид II (~1600–1500 см⁻¹) в вычисленных ИК спектрах проявляются полосы поглощения средней интенсивности, отвечающие деформационным $\delta(\text{N}^+\text{H}_3)$ и валентным колебаниям $\nu(\text{C}=\text{C})$ Lys и Trp соответственно. В спектрах КР в данной спектральной области согласно выполненным расчётам колебаниям аминокислотных остатков всех 20 аминокислот отвечают линии слабой интенсивности. Это приводит к тому, что в колебательных ИК и КР спектрах БСА в области ~1540 см⁻¹ доминирующим колебанием является колебание Амид II, причём частота и интенсивность которого в ИК спектре более чувствительна к влиянию ММВ, чем в спектре КР.

Отметим, что в области ~1500–1400 см⁻¹, напротив, только для Leu, Lys, Glu интенсивности линий КР имеют среднее, а для Trp – сильное значение. Соответствующая Trp экспериментальная линия проявляется в области 1460 см⁻¹. Для остальных аминокислот интенсивности линий, как и полос поглощения, имеют слабую интенсивность.

Каждая из 20 аминокислот в области ~1400–1300 см⁻¹ имеет среднюю по интенсивности полосу поглощения, форма которой является смешанной и определяется не только изменениями валентных углов CCH , CNH и длин связей CC аминокислотных остатков, но и, в отличие от вышерассматриваемых колебаний, изменениями связей COO^- биполярной группы, особенно для алифатических аминокислот.



Таблица 3 / Table 3

Вычисленные значения частот (ν , cm^{-1}) и интенсивностей спектров ИК ($I_{\text{ИК}}$, km/mol) и КР ($I_{\text{КР}}$, $\text{\AA}^4/\text{a.e.m.}$) аминокислот, входящих в состав БСА. N – количество данной аминокислоты в БСА; в скобках приведены интенсивности ИК полос и КР линий

Calculated values of frequencies (ν , cm^{-1}) and intensities of IR (I_{IR} , km/mol) and Raman spectra (I_{Raman} , $\text{\AA}^4/\text{a.e.m.}$) of amino acids, included in the BSA. N – the amount of this amino acid in the BSA; the intensities of IR bands and Raman lines are given in the parentheses

№	AA	N	Range 1700–1600 cm^{-1}		Range 1600–1500 cm^{-1}		Range 1500–1400 cm^{-1}		Range 1400–1300 cm^{-1}		Range 1300–1200 cm^{-1}	
			ν	Assignment	ν	Assignment	ν	Assignment	ν	Assignment	ν	Assignment
1	Leu	65			1494(5;19) 1485(4;19)	$\delta(\text{CH}_\chi)$	1352(107;14)	$\delta(\text{CH}_\chi)$				
2	Lys	60	1665(36;6) 1663(50;5)	$\delta(\text{N}^+\text{H}_3)$	1521(144;1)	$\delta(\text{N}^+\text{H}_3)$	1490(1;21)	$\delta(\text{CH}_\chi)$	1352(28;11)	$\delta(\text{CH}_\chi)$ $\nu(\text{COO}^-)^*$		
3	Glu	58	1609(479;169)	$\nu(\text{COO}^-)$			1465(2;16)	$\delta(\text{CH}_\chi)$	1360(290;28)	$\delta(\text{CH}_\chi)$ $\nu(\text{COO}^-)^*$		
4	Ala	48							1349(216;17)	$\delta(\text{CH}_\chi)$ $\nu(\text{COO}^-)^*$		
5	Asp	41	1629(611;26)	$\nu(\text{COO}^-)$					1334(358;49)	$\delta(\text{CH}_\chi)$ $\nu(\text{COO}^-)^*$		
6	Val	38							1331(263;17)	$\delta(\text{CH}_\chi)$ $\nu(\text{COO}^-)$		
7	Cys	35							1362(125;16)	$\delta(\text{CH}_\chi)$		
8	Thr	34							1345(278;22)	$\delta(\text{CH}_\chi)$	1236(66;7)	$\delta(\text{OH})$
9	Ser	32							1325(185;20)	$\delta(\text{CH}_\chi)$	1273(69;6)	$\delta(\text{OH})$
10	Pro	28							1391(140;5)	$\delta(\text{CH}_\chi, \text{NH})$	1273(102;9)	$\delta(\text{NH}, \text{CH}_\chi)$
11	Phe	30							1330(193;31)	$\nu(\text{CC}), \delta(\text{CH}_\chi)$		
12	Arg	26	1705(416;3) 1692(743;2) 1650(186;2)	$\delta(\text{N}^+\text{H}_2)$					1390(67;14) 1331(34;6)	$\nu(\text{CC}, \text{CN}),$ $\delta(\text{CH}_\chi, \text{NH})$	1204(34;85)	$\delta(\text{CH}_\chi)$
13	Gln	21	1686(718;23)	$\nu(\text{C=O})$					1334(184;18)	$\nu(\text{CC}, \text{CN}),$ $\delta(\text{CH}_\chi, \text{NH})$	1277(61;1)	$\delta(\text{CH}_\chi)$
14	Tyr	21			1539(169;2)	$\nu(\text{C=C})$			1330(215;43)	$\nu(\text{CC}), \delta(\text{CH}_\chi)$	1266(177;57)	$\delta(\text{OH})$
15	His	16							1339(135;30) 1324(127;7)	$\nu(\text{CC}), \delta(\text{CH}_\chi)$	1259(19;33)	$\nu(\text{CC}, \text{CN})$ $\delta(\text{NH})$
16	Gly	17							1359(296;16)	$\delta(\text{CH}_\chi)$ $\nu(\text{COO}^-)^*$		
17	Ile	15							1326(226;16)	$\delta(\text{CH}_\chi)$ $\nu(\text{COO}^-)^*$		
18	Asn	14	1694(729;25)	$\nu(\text{C=O})$					1354(192;17) 1307(145;4)	$\delta(\text{CH}_\chi)$		
19	Met	5							1335(229;17)	$\delta(\text{CH}_\chi)$		
20	Trp	2							1451(42;193)	$\delta(\text{NH})$ $\nu(\text{CC}, \text{CN})$	1247(23;19) 1213(11;69)	$\delta(\text{NH})$ $\delta(\text{CH}_\chi)$



Окончание табл. 3 / The end of table 3

№	AA	N	Range 1200-1100 cm ⁻¹		Range 1100-1000 cm ⁻¹		Range 1000-900 cm ⁻¹		Range 900-800 cm ⁻¹		Range 800-700 cm ⁻¹		Range 700-600 cm ⁻¹	
			v	Assignment	v	Assignment	v	Assignment	v	Assignment	v	Assignment	v	Assignment
1	Leu	65	1107(62;10)	v(CC), δ(CH _x)	1002(19;7)	δ(CH _x)			830(53;18)	γ(CCC)				
2	Lys	60			1050(12;15)	v(CC)			832(67;1)	γ(CCC), δ(CH _x)				
3	Glu	58					920(63;27)	v(CC,CN)	808(34;2)	γ(CCC)			684(17;1)	γ(OCO ⁻)
4	Ala	48	1114(70;4)	v(CC), δ(CH _x)			996(35;3)	v(CC)	822(69;2)	v(CC,CN)				
5	Asp	41					890(61;40)	v(CC)					650(14;2)	γ(OCO ⁻)
6	Val	38			1085(97;9)	v(CC), δ(CH _x)								
7	Cys	35							894(62;8)	δ(CH _x)				
8	Thr	34			1072(121;3)	δ(OH,CH _x)	921(60;10)	v(CC) δ(CH _x)					660(18;2)	γ(CCC)
9	Ser	32			1088(88;7)	v(CO)	976(53;8)	v(CC,CN)						
10	Pro	28					948(28;2)	v(CC), δ(NH, CH _x)						
11	Phe	30			1016(0;100)	v(CC)					712(69;0)	ρ(CH)		
12	Arg	26					930(30;11)	v(CC)						
13	Gln	21			1096 (66;15)	δ(NH,CH _x)			852(50;11)	δ(CH _x)				
14	Tyr	21	1181(295;26)	v(CO)					858(31;70)	γ(CCC)				
15	His	16							845(141;9)	ρ(CH)				
16	Gly	17	1101(125;9)	v(CC), δ(CCN ⁺)	1093(65;6)	δ(CH _x)	946(37;21)	v(CC)	842(86;4)	ρ(CH)			652(26;2)	ρ(CH,NH)
17	Ile	15			1090(43;11)	v(CC,CN), δ(CH _x)								
18	Asn	14			1050(45;7)	v(CC,CN)								
19	Met	5			1007(16;2)	δ(CH _x)	993(36;5)	v(CC), δ(CH _x)						
20	Trp	2			1029(28;96)	v(CC)	939(34;10)	v(CC)	840(88;11)	ρ(CH)		750(113;7)	ρ(CH)	

Примечание. * – симметричное колебание v(COO⁻) биполярной группы; CH_x (x=1,2,3).

Note. * – symmetric of vibration v(COO⁻) of the bipolar group; CH_x (x=1,2,3).



В области $\sim 1300\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, помимо колебания Амид III, проявляются деформационные $\delta(\text{OH})$ и $\delta(\text{NH})$ колебания Thr, Ser, Phe, Tug, His и Tgr, частоты которых могут смещаться, например, при образовании водородной связи с молекулами воды или соседними аминокислотными остатками до $\sim 50\text{ см}^{-1}$, а интенсивность изменяться в $\sim 2\text{--}5$ раз (см. табл. 2).

Область 1200–600 см⁻¹. Спектральная область поглощения ниже 1200 см^{-1} обычно редко используется для анализа конформационных изменений белков, так как считается малоинформативной. В отличие от ИК спектра, в экспериментальном спектре КР проявляются две хорошо разрешённые линии сильной интенсивности, отвечающие колебаниям с частотами 1156 и 1014 см^{-1} . Согласно выполненному расчёту в области $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ в спектре КР аминокислотных остатков наиболее сильные линии отвечают колебаниям ароматических аминокислот Tug, Tgr и Phe с частотами 1181 , 1029 и 1016 см^{-1} соответственно. Причём, хотя интенсивности линий КР двух последних аминокислот мало отличаются, но поскольку число аминокислотных остатков Phe, входящих в состав БСА в 15 раз больше числа Tgr остатков, то интенсивность линии Phe выше интенсивности линии Tgr. Таким образом, экспериментальные линии сильной интенсивности, отвечающие колебаниям с частотами 1156 и 1014 см^{-1} , характеризуют валентные колебания $\nu(\text{CO})$ Tug и $\nu(\text{CC})$ Phe, а экспериментальная линия средней интенсивности, отвечающая колебанию с частотой 1037 см^{-1} , характеризует валентное колебание $\nu(\text{CC})$ бензольного кольца Tgr. Отметим, что данное отнесение согласуется с отнесением, выполненным на основе анализа спектра БСА с помощью метода гигантского комбинационного рассеяния [36].

В экспериментальном ИК спектре БСА в области $\sim 660\text{ см}^{-1}$ проявляется широкая полоса поглощения средней интенсивности. Согласно выполненному расчёту в данном спектральном интервале проявляются деформационные колебания угла $\gamma(\text{OCO}^-)$ аминокислотных остатков Glu и Asp, участие которых в ММВ с другими аминокислотными остатками и молекулами воды приводит к смещению частоты колебания данного деформационного колебания и уширению соответствующей полосы поглощения.

Заключение

Таким образом, в работе дана интерпретация колебательных ИК и КР спектров водного раствора БСА в области $1700\text{--}600\text{ см}^{-1}$. Для этого была выполнена экспериментальная регистрация ИК и КР спектров БСА и проведён расчёт колебательных спектров цвиттер-ионных форм 20 аминокислот. Анализ вычисленных ИК и КР спектров цвиттер-ионных форм аминокислот и их дипептидов в гармоническом и ангармоническом приближении показал, что формы колебаний амидного фрагмента (колебания Амид I, Амид II и Амид III) практически не смешиваются с формами колебаний боковых цепей аминокислот, образующих дипептид. Принимая во внимание, что области проявления полос поглощения Амид I, Амид II, Амид III и колебаний биполярных групп хорошо известны, характеристичны по частоте и интенсивности, при интерпретации колебательных ИК и КР спектров БСА были рассмотрены только те колебания боковых остатков аминокислот, для которых интенсивности полос поглощения и линий КР, за исключением вышеназванных, имеют максимальное значение.

Анализ колебательных спектров цвиттер-ионных форм 20 стандартных аминокислот показал, что каждая экспериментальная полоса поглощения БСА является, во-первых, суперпозицией целого ряда полос и линий, характеризующих колебания боковых остатков аминокислот. Во-вторых, ММВ (водородная связь, ион-ионное и ион-дипольное взаимодействие) между аминокислотными остатками приводит к смещению частот и изменению интенсивностей полос поглощения и линий КР, характеризующих колебания Амид I, Амид II и Амид III.

Вычисленные спектральные характеристики колебаний связей, участвующих в образовании ММВ (водородной связи, ион-ионного и ион-дипольного взаимодействий), меняются в достаточно широких пределах – смещение частот в пределах $\sim 5\text{--}80\text{ см}^{-1}$, а интенсивность – в $\sim 3\text{--}10$ раз.

Показано, что перекрытие полос поглощения аминокислотных остатков с полосой поглощения Амид I делает её очень чувствительной к проявлению ММВ, в том числе и с молекулами растворителя, вследствие чего смещение частоты и интенсивности полосы поглощения Амид I позволяет определить конформационное изменение белка.



Показано, что в спектральной области $\sim 1540 \text{ см}^{-1}$ ММВ приводит к более существенному изменению интенсивности полосы поглощения Амид II в ИК спектре по сравнению со спектром КР.

В области колебания Амид III проявляются деформационные $\delta(\text{OH})$ и $\delta(\text{NH})$ колебания боковых цепей ряда аминокислот, участвующих в образовании ММВ, в результате чего значения соответствующих частот деформационных колебаний смещаются, причём одновременно с частотами колебаний Амид I и Амид II.

Проявление в экспериментальном ИК спектре БСА в области $\sim 660 \text{ см}^{-1}$ широкой полосы поглощения средней интенсивности согласно выполненному расчёту вызвано деформационными колебаниями угла $\gamma(\text{OCO}^-)$ аминокислотных остатков Glu и Asp. Участие Glu и Asp в ММВ с другими аминокислотными остатками и молекулами воды приводит к уширению соответствующей полосы поглощения.

Таким образом, детальный анализ и интерпретация колебательных ИК и КР спектров БСА позволили выявить и подробно рассмотреть одну из основных причин, позволяющую использовать колебания Амид I, Амид II и Амид III для определения конформационных изменений БСА, – это образование различных ММВ и их разрыв, например, в результате каких-либо внешних воздействий.

Выполненная интерпретация колебательных спектров цвиттер-ионных форм 20 стандартных аминокислот в различных спектральных интервалах позволяет использовать её не только для определения конформационных изменений белков, но и диагностики взаимодействия с другими молекулярными соединениями, приводящими, например, к образованию комплексов.

Список литературы

1. Machida K., Izumi M., Kagayama A. Vibrational spectra and intermolecular potential of DL-serine crystal // Spectrochim. Acta. 1979. Vol. 35A. P. 1333–1339. DOI: 10.1016/0584-8539(79)80087
2. Иванов А. А., Королик Е. В., Инсарова Н. И., Жбанков П. Г., Голубович В. П. Низкотемпературные колебательные спектры и молекулярная структура L-аланина // Журн. прикл. спектр. 1990. Т. 53, № 2. С. 265–270. DOI: 10.1007/BF00659399
3. Иванов А. А., Королик Е. В., Инсарова Н. И., Ильич Г. К. Применение низкотемпературной ИК спектроскопии к анализу молекулярной структуры глицина // Журн. прикл. спектр. 1991. Т. 54, № 3. С. 464–468. DOI: 10.1007/BF00673431
4. Grenie Y., Lassegues J.-C., Garrigou-Lagrange C. Infra-red spectrum of matrix-isolated glycine // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 53. P. 2980–2982. DOI: 10.1063/1.1674426-2
5. Lu W., Liu H. Correlations between Amino Acids at Different Sites in Local Sequences of Protein Fragments with Given Structural Patterns // Chinese J. Chem. Phys. 2007. Vol. 20, № 1. P. 71–77. DOI: 10.1360/cjcp2007.20(1).71.7
6. Kakihana M., Akiyama M., Nagumo T., Okamoto M. An empirical potential function of α -glycine derived from infrared spectroscopic data of D-, ^{13}C -, ^{15}N -, and ^{18}O -labeled species // Z. Naturforsch. 1988. Bd. 43a. S. 774–792. DOI: 10.1515/zna-1988-8-911
7. Nobrega G. F., Sambrano J. R., de Souza A. R., Queralt J. J., Longo E. DFT study of α -alanine as a function of the medium polarity // J. Mol. Struct. 2001. Vol. 544. P. 151–157. DOI: 10.1016/S0166-1280(01)00374-8
8. Gomez-Zavaglia A., Fausto R. Low-temperature solid-state FTIR study of glycine, sarcosine and N,N-dimethylglycine observation of neutral forms of simple α -amino acids in the solid state // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. Vol. 5. P. 3154–3161. DOI: 10.1039/B304888H
9. Nagy P. I., Noszal B. Theoretical study of the tautomeric conformational equilibrium of aspartic acid zwitterions in aqueous solution // J. Phys. Chem. A. 2000. Vol. 104. P. 6834–6843. DOI: 10.4172/2167-0501.S4-001
10. Rai A. K., Song C., Lin Z. An exploration of conformational search of leucine molecule and their vibrational spectra in gas phase using ab initio methods // Spectrochim. Acta A. 2009. Vol. 73. P. 865–870. DOI: 10.1016/j.saa.2009.04.023
11. Cocinero E. J., Lesarri A., Grabow J.-U., Lopez J. C., Alonso J. L. The Shape of Leucine in the Gas Phase // Chem. Phys. Chem. 2007. Vol. 8. P. 599–604. DOI: 10.1002/cphc.200600730
12. Mohamed M. Ali J., Umadevi M., Ramakrishnan V. Vibrational spectral studies of (β -alanine) β -alaninium nitrate // J. Raman Spectr. 2004. Vol. 35. P. 956 – 960. DOI: 10.1002/jrs.1240
13. Cao X., Fischer G. Infrared spectra of monomeric L-alanine and L-alanine- N-d_3 zwitterions isolated in a KBr matrix // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 255. P. 195–204. DOI: 10.1016/S0301-0104(00)00082-3
14. Silva J. G., Arruda L. M., Pinheiro G. S., Lima C. L., Melo F. E. A., Ayala A. P., Filho J. Mendes, Freire P. T. C. The temperature-dependent single-crystal Raman spectroscopy of a model dipeptide : L-Alanyl-L-alanine // Spectrochim. Acta. Part A : Mol. Biomol. Spectr. 2015. Vol. 148. P. 244–249. DOI: 10.1016/j.saa.2015.04.010
15. Lima J. A., Freire P. T. C., Melo F. E. A., Mendes Filho J., Fischerb J., Havenithc Remco W. A., Broerc R., Bordallod Heloisa N. Using Raman spectroscopy to understand the origin of the phase transition observed in the crystalline sulfur based amino acid l-methionine // Vib. Spectr. 2013. Vol. 65. P. 132–141. DOI: 10.1016/j.vibspec.2012.12.004



16. Pearson J. F., Slifkin M. A. The infrared spectra of amino acids and dipeptides // *Spectrochim. Acta*. 1972. Vol. 28A. P. 2403–2417. DOI: 10.1016/0584-8539(72)80220-4
17. Parker F. S. Application of infrared spectroscopy in biochemistry, biology and medicine. New York : Plenum Press, 1971. 483 p.
18. Кеппу П. Применение спектроскопии КР и РКР в биохимии. М. : Мир, 1985. 272 с.
19. Barth A. The infrared absorption of amino acid side chains // *Progress in Biophysics & Molecular Biology*. 2000. Vol. 74. P. 141–173. DOI: 10.1016/S0079-6107(00)00021-3
20. Freire P. T. C. Pressure-Induced Phase Transitions in Crystalline Amino Acids // *High-Pressure Crystallography – from Fundamental Phenomena to Technological Applications* / eds. E. Boldyreva, P. Dera. New York : Springer, 2010. P. 559–572.
21. Wolpert M., Hellwig P. Infrared spectra and molar absorption coefficients of the 20 alpha amino acids in aqueous solutions in the spectral range from 1800 to 500 cm⁻¹ // *Spectrochim. Acta. Part A*. 2006. Vol. 64. P. 987–1001. DOI: 10.1016/j.saa.2005.08.025
22. Shurvell H. F., Bergin F. J. Raman Spectra of L(+)-Glutamic Acid and Related Compounds // *J. Raman Spectr.* 1989. Vol. 20. P. 163–168. DOI: 10.1002/jrs.1250200307
23. Castro J. L., Montañez M. A., Otero J. C., Marcos J. I. SERS and Vibrational Spectra of Aspartic Acid // *J. Mol. Struct.* 1995. Vol. 349. P. 113–116. DOI: 10.1016/0022-2860(95)08722-8
24. Hernández B., Pflüger F., Derbel N., Coninck J., Ghomi M. Vibrational Analysis of Amino Acids and Short Peptides in Hydrated Media. VI. Amino Acids with Positively Charged Side Chains : L-Lysine and L-Arginine // *J. Phys. Chem. B*. 2010. Vol. 114. P. 1077–1088. DOI: 10.1021/jp909517r
25. Тен Г. Н., Глухова О. Е., Слепченко М. М., Щербакова Н. Е., Баранов В. И. Моделирование колебательных спектров L-триптофана в конденсированных состояниях // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика*. 2017. Т. 17, вып. 1. С. 20–32. DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-20-32
26. Тен Г. Н., Щербакова Н. Е., Баранов В. И. Теоретический анализ структуры и колебательных спектров аспарагиновой и глутаминовой аминокислот в воде при разных pH // *Естественные науки*. 2017. Т. 60, № 3. С. 94–107.
27. Тен Г. Н., Щербакова Н. Е., Баранов В. И. Моделирование структуры и колебательных спектров основных аминокислот лизина и аргинина в водном растворе // *Естественные науки*. 2017. Т. 60, № 3. С. 85–94.
28. Kint S., Tomimatsu Y. A Raman difference spectroscopic investigation of ovalbumin and S-ovalbumin // *Biopolymers*. 1979. Vol. 18. P. 1073–1079. DOI: 10.1002/bip.1979.360180505
29. Lin V. C., Koenig J. L. Raman studies of bovine serum albumin // *Biopolymers*. 1976. Vol. 15. P. 203–218. DOI: 10.1002/bip.1976.360150114
30. Chen M. C., Lord R. C. Laser-excited Raman spectroscopy of biomolecules. VIII. Conformational study of bovine serum albumin // *J. Am. Chem. Soc.* 1976. Vol. 98. P. 990–992. DOI: 10.1021/ja00420a021
31. Yu N.-T. Comparison of protein structure in crystals, in lyophilized state, and in solution by laser Raman scattering alpha.-Lactalbumin // *J. Am. Chem. Soc.* 1974. Vol. 96. P. 4664–4668. DOI: 10.1021/ja00821a049
32. Bellocq A. M., Lord R. C., Mendelsohn R. Laser-excited Raman Spectroscopy of biomolecules III. Native bovine serum albumin and beta-lactoglobulin // *Biochim. Biophys. Acta*. 1972. Vol. 257. P. 280–287. DOI: 10.1016/0005-2795(72)90280-2
33. Painter P. C., Koenig J. L. Raman spectroscopic study of the proteins of egg white // *Biopolymers*. 1976. Vol. 15. P. 2155–2162. DOI: 10.1002/bip.1976.360151105
34. Nakamura K., Era S., Osaki Y., Sogami M., Hayashi T., Murakami M. Conformational Changes in Seventeen Cystin-edisulfide Bridges of Bovine Serum Albumin Proved by Raman Spectroscopy // *PERS Letters*. 1997. Vol. 417. P. 375–383. DOI: 10.1016/S0014-5793(97)01326-4
35. Bolton B. A., Sherer J. R. Raman Spectra and Water Absorption of Bovine Serum Albumin // *J. Phys. Chem.* 1989. Vol. 93. P. 7635–7640. DOI: 10.1021/j100359a021
36. Fazio B., Andrea C. D., Foti A., Messina E., Irrera A., Donato M. G., Villari V., Micali N., Maragò O. M., Gucciardi P. G. SERS detection of Biomolecules at Physiological pH via aggregation of Gold Nanorods mediated by Optical Forces and Plasmonic Heating // *Scientific Reports*. 2016. Vol. 6. P. 26952. DOI: 10.1038/srep26952
37. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J. Gaussian 09. Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009. 394 p.
38. Derbel N., Hernández B., Pflüger F., Liquier J., Geinguenaud F., Jaidane N., Lakhdar Y. B., Ghomi M. Vibrational analysis of amino acids and short peptides in hydrated media. I. L-glycine and L-leucine // *J. Phys. Chem. B*. 2007. Vol. 111. P. 1470–1477. DOI: 10.1021/jp0633953



39. Chernobay G. B., Chesalov Y. A., Boldyreva E. V. Temperature effects on the IR spectra of crystalline amino acids, dipeptides, and polyamino acids. V.L-serylglycine // J. Struct. Chem. 2008. Vol. 49. P. 1012–1021.
40. Vinogradov S. N. Hydrogen bonds in crystal structures of amino acids, peptides and related molecules // Int. J. Peptide Prot. Res. 1979. Vol. 14, № 4. P. 281–289. DOI: 10.1111/j.1399-3011.1979.tb01934.x
41. Peitpas I., Bhattacharya A. A., Twine S., East M., Curry S. Crystal structure analysis of warfarin binding to human serum albumin : anatomy of drug site I // J. Biol. Chem. 2001. Vol. 276, № 25. P. 22804–22809. DOI: 10.1074/jbc.M100575200

Образец для цитирования:

Тен Г. Н., Герасименко А. Ю., Щербаклова Н. Е., Баранов В. И. Интерпретация ИК и КР спектров альбумина // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2019. Т. 19, вып. 1. С. 43–57. DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-1-43-57>

Interpretation of IR and Raman Spectra of Albumin

G. N. Ten, A. Yu. Gerasimenko,
N. E. Shcherbakova, V. I. Baranov

Galina N. Ten, <https://orcid.org/0000-0001-5037-4105>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya Str., Saratov 410012, Russia, TenGN@yandex.ru

Aleksandr Yu. Gerasimenko, <https://orcid.org/0000-0001-6514-2411>, National Research University of Electronic Technology, 1 Shokin Sqr., Moscow, Zelenograd 124498, Russia, gerasimenko@bms.zone

Natalia E. Scherbakova, <https://orcid.org/0000-0003-3261-6128>, Russian Research Anti-Plague Institute "Microbe", 46 Universitetskaya Str., Saratov 410005, Russia, hainl@yandex.ru

Viktor I. Baranov, <https://orcid.org/0000-0002-2435-9208>, V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 19 Kosygina Str., Moscow 119991, Russia, baranov_50@mail.ru

Object and purpose of work: The subject of the study is bovine serum albumin (BSA). The aim of the work is to give an interpretation of the vibrational spectra of BSA aqueous solution in the region of $\sim 1700\text{--}600\text{ cm}^{-1}$. **Methods:** In this regard the experimental measurement of the IR and Raman spectra of BSA and the calculation of vibrational spectra of zwitterionic ion forms 20 amino acids and their dipeptides were carried out. The effect of anharmonicity and intermolecular interaction (IMI) on the vibrational spectra of amino acids was considered. **Results:** It has been shown that the forms of vibrations of the amino acid side residues forming a polypeptide do not mix with the forms of vibrations of the amide fragment (Amide I, Amide II and Amide III), which allows them to be used for the interpretation of the vibrational IR and Raman spectra of BSA. The comparison of the experimental and calculated spectra of BSA has shown that each of the experimental absorption bands of albumin is a superposition of several absorption bands of amino acids side residues, and the influence of IMI between amino acid residues and water molecules leads to a shift of the maximum and the change in the intensity of absorption bands, corresponding to the vibrations of the Amide I, Amide II and Amide III. The calculated energies and vibration frequencies of the bonds involved in the formation of different types of IMI vary within a fairly wide range. If during the formation of a hydrogen bond between the two di-peptides of glycyl-glycine decrease in the frequency of the valence bond vibrational C=O and increase in the

intensity of both the absorption band and the Raman line is observed, then for the valence and deformation vibrational of the polar groups of COO⁻ and N+H₃ in case of ion-ion and ion-dipole IMI frequency shift is registered, which is $5\text{--}80\text{ cm}^{-1}$, and the intensity varies – by $\sim 3\text{--}10$ times. It has been shown that the overlap of the absorption bands of amino acid residues with the absorption band of Amide I makes it very sensitive to structural changes, including the manifestation of IMI, whereby the shift in the frequency and intensity of the absorption band of Amide I allows to determine the conformational changes of the protein. Analysis of the intensities of IR and Raman amino acid residues in the region of $\sim 1540\text{ cm}^{-1}$ has shown that IMI leads to a more significant change in the intensity of the absorption band of Amide II in the IR spectrum as compared to the Raman spectrum. In the area of the Amide III vibrations deformation $\delta(\text{HE})$ and $\delta(\text{NH})$ vibrations of the side chains of several amino acids involved in the formation of IMI are manifested, resulting in the shift of the values of corresponding frequency of deformation vibrations in the Amide III. In the experimental IR spectrum of BSA in the region of $\sim 660\text{ cm}^{-1}$, a wide absorption band of medium intensity is manifested. According to the performed calculation, deformation vibrations of the $\gamma(\text{OCO}^-)$ angle of amino acid residues Glu and Asp are manifested in this spectral range, whose participation in the IMI with other amino acid residues and water molecules leads to the shift in the vibration frequency of this deformation vibration and broadening of the corresponding absorption band. **Conclusion:** Thus, a detailed analysis and interpretation of the vibrational IR and Raman spectra of BSA have enabled one to identify and consider in detail one of the main reasons leading to the frequency shift and change in the intensity of Amide I, Amide II and Amide III, which is the formation of various IMI between amino acids and amino acids and solvent molecules. The interpretation of the vibrational spectra of the zwitterionic forms of 20 standard amino acids in different spectral ranges allows to use it not only to determine the conformational changes of proteins, but also to diagnose the interaction with other molecular compounds, leading, for example, to the formation of complexes.

Keywords: bovine serum albumin, interpretation, IR and Raman spectra of 20 basic amino acids, dipeptides, anharmonic approximation, intermolecular interaction.

References

1. Machida K., Izumi M., Kagayama A. Vibrational spectra and intermolecular potential of DL-serine crystal. *Spectrochim. Acta*, 1979, vol. 35A, pp. 1333–1339. DOI: 10.1016/0584-8539(79)80087



2. Ivanov A. A., Korolik E. V., Insarova N. I., Zhanikov R. G., Golubovich V. P. Low-temperature vibrational spectra and molecular structure of l-alanine. *J. Appl. Spectr.*, 1990, vol. 53, no. 2, pp. 265–270. DOI: 10.1007/BF00659399
3. Ivanov A. A., Korolik E. V., Insarova N. I., Il'ich G. K. Application of low-temperature ir spectroscopy to the analysis of the molecular structure of glycine. *J. Appl. Spectr.*, 1991, vol. 54, no. 3, pp. 464–468. DOI: 10.1007/BF00673431
4. Grenie Y., Lassegues J.-C., Garrigou-Lagrange C. Infrared spectrum of matrix-isolated glycine. *J. Chem. Phys.*, 1970, vol. 53, pp. 2980–2982. DOI: 10.1063/1.1674426-2
5. Lu W., Liu H. Correlations between Amino Acids at Different Sites in Local Sequences of Protein Fragments with Given Structural Patterns. *Chinese J. Chem. Phys.*, 2007, vol. 20, no. 1, pp. 71–77. DOI: 10.1360/cjcp2007.20(1).71.7
6. Kakihana M., Akiyama M., Nagumo T., Okamoto M. An empirical potential function of α -glycine derived from infrared spectroscopic data of D-, ¹³C-, ¹⁵N-, and ¹⁸O-labeled species. *Z. Naturforsch.*, 1988, vol. 43a, pp. 774–792. DOI: 10.1515/zna-1988-8-911
7. Nobrega G. F., Sambrano J. R., de Souza A. R., Queralt J. J., Longo E. DFT study of α -alanine as a function of the medium polarity. *J. Mol. Struct.*, 2001, vol. 544, pp. 151–157. DOI: 10.1016/S0166-1280(01)00374-8
8. Gomez-Zavaglia A., Fausto R. Low-temperature solid-state FTIR study of glycine, sarcosine and N,N-dimethylglycine observation of neutral forms of simple α -amino acids in the solid state. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, vol. 5, pp. 3154–3161. DOI: 10.1039/B304888H
9. Nagy P. I., Noszal B. Theoretical study of the tautomeric conformational equilibrium of aspartic acid zwitterions in aqueous solution. *J. Phys. Chem. A.*, 2000, vol. 104, pp. 6834–6843. DOI: 10.4172/2167-0501.S4-001
10. Rai A. K., Song C., Lin Z. An exploration of conformational search of leucine molecule and their vibrational spectra in gas phase using ab initio methods. *Spectrochim. Acta A*, 2009, vol. 73, pp. 865–870. DOI: 10.1016/j.saa.2009.04.023
11. Cocinero E. J., Lesarri A., Grabow J.-U., Lopez J. C., Alonso J. L. The Shape of Leucine in the Gas Phase. *Chem. Phys. Chem.*, 2007, vol. 8, pp. 599–604. DOI: 10.1002/cphc.200600730
12. Mohamed M. Ali J., Umadevi M., Ramakrishnan V. Vibrational spectral studies of (β -alanine) β -alaninium nitrate. *J. Raman Spectr.*, 2004, vol. 35, pp. 956–960. DOI: 10.1002/jrs.1240
13. Cao X., Fischer G. Infrared spectra of monomeric L-alanine and L-alanine-N-d₃ zwitterions isolated in a KBr matrix. *J. Chem. Phys.*, 2000, vol. 255, pp. 195–204. DOI: 10.1016/S0301-0104(00)00082-3
14. Silva J. G., Arruda L. M., Pinheiro G. S., Lima C. L., Melo F. E. A., Ayala A. P., Filho J. Mendes, Freire P. T. C. The temperature-dependent single-crystal Raman spectroscopy of a model dipeptide: L-Alanyl-L-alanine. *Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectr.*, 2015, vol. 148, pp. 244–249. DOI: 10.1016/j.saa.2015.04.010
15. Lima J. A., Freire P. T. C., Melo F. E. A., Mendes Filho J., Fischer J., Havenithc Remco W. A., Broerc R., Bordallo Heloisa N. Using Raman spectroscopy to understand the origin of the phase transition observed in the crystalline sulfur based amino acid l-methionine. *Vibr. Spectr.*, 2013, vol. 65, pp. 132–141. DOI: 10.1016/j.vibspec.2012.12.004
16. Pearson J. F., Slifkin M. A. The infrared spectra of amino acids and dipeptides. *Spectrochim. Acta*, 1972, vol. 28A, pp. 2403–2417. DOI: 10.1016/0584-8539(72)80220-4
17. Parker F. S. *Application of infrared spectroscopy in biochemistry, biology and medicine*. New York, Plenum Press, 1971. 483 p.
18. Kerri P. *Primenenie spektroskopii KR i RKR v biohimii* [Application of Raman spectroscopy AND RKR in biochemistry]. Moscow, Mir Publ., 1985. 272 c.
19. Barth A. The infrared absorption of amino acid side chains. *Progress in Biophysics & Molecular Biology*, 2000, vol. 74, pp. 141–173. DOI: 10.1016/S0079-6107(00)00021-3
20. Freire P. T. C. Pressure-Induced Phase Transitions in Crystalline Amino Acids. *High-Pressure Crystallography – from Fundamental Phenomena to Technological Applications*. Eds. E. Boldyreva, P. Dera. New York, Springer, 2010, pp. 559–572.
21. Wolpert M., Hellwig P. Infrared spectra and molar absorption coefficients of the 20 alpha amino acids in aqueous solutions in the spectral range from 1800 to 500 cm⁻¹. *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectr.*, 2006, vol. 64, pp. 987–1001. DOI: 10.1016/j.saa.2005.08.025
22. Shurvell H. F., Bergin F. J. Raman Spectra of L(+)-Glutamic Acid and Related Compounds. *J. Raman Spectr.*, 1989, vol. 20, pp. 163–168. DOI: 10.1002/jrs.1250200307
23. Castro J. L., Montañez M. A., Otero J. C., Marcos J. I. SERS and Vibrational Spectra of Aspartic Acid. *J. Mol. Struct.*, 1995, vol. 349, pp. 113–116. DOI: 10.1016/0022-2860(95)08722-8
24. Hernández B., Pflüger F., Derbel N., Coninck J., Ghomi M. Vibrational Analysis of Amino Acids and Short Peptides in Hydrated Media. VI. Amino Acids with Positively Charged Side Chains: L-Lysine and L-Arginine. *J. Phys. Chem. B.*, 2010, vol. 114, pp. 1077–1088. DOI: 10.1021/jp909517r
25. Ten G. N., Gluhova O. E., Slepchenkov M. M., Shcherbakova N. E., Baranov V. I. Modeling of vibrational spectra of l-tryptophan in condensed States. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Physics*, 2017, vol. 17, iss. 1, pp. 20–32 (in Russian). DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-20-32
26. Ten G. N., Scherbakova N. E., Baranov V. I. Teoreticheskij analiz struktury i kolebatel'nyh spektrov asparaginovoj i glutaminovoj aminokislot v vode pri raznyh rN [Theoretical analysis of the structure and vibrational spectra of aspartic and glutamic amino acids in water at different pH]. *Natural Science*, 2017, vol. 60, no. 3, pp. 94–107 (in Russian).
27. Ten G. N., Shcherbakova N. E., Baranov V. I. Modelirovanie struktury i kolebatel'nyh spektrov osnovnyh aminokislot lizina i arginina v vodnom rastvore [Modeling of



- the structure and vibrational spectra of the major amino acids of lysine and arginine in aqueous solution]. *Natural Science*, 2017, vol. 60, no. 3, pp. 85–94 (in Russian).
28. Kint S., Tomimatsu Y. A Raman difference spectroscopic investigation of ovalbumin and S-ovalbumin. *Biopolymers*, 1979, vol. 18, pp. 1073–1079. DOI: 10.1002/bip.1979.360180505
29. Lin V. C., Koenig J. L. Raman studies of bovine serum albumin. *Biopolymers*, 1976, vol. 15, pp. 203–218. DOI: 10.1002/bip.1976.360150114
30. Chen M. C., Lord R. C. Laser-excited Raman spectroscopy of biomolecules. VIII. Conformational study of bovine serum albumin. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, vol. 98, pp. 990–992. DOI: 10.1021/ja00420a021
31. Yu N.-T. Comparison of protein structure in crystals, in lyophilized state, and in solution by laser Raman scattering alpha.-Lactalbumin. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, vol. 96, pp. 4664–4668. DOI: 10.1021/ja00821a049
32. Bellocq A. M., Lord R. C., Mendelsohn R. Laser-excited Raman Spectroscopy of biomolecules III. Native bovine serum albumin and beta-lactoglobulin. *Biochim. Biophys. Acta*, 1972, vol. 257, pp. 280–287. DOI: 10.1016/0005-2795(72)90280-2
33. Painter P. C., Koenig J. L. Raman spectroscopic study of the proteins of egg white. *Biopolymers*, 1976, vol. 15, pp. 2155–2162. DOI: 10.1002/bip.1976.360151105
34. Nakamura K., Era S., Osaki Y., Sogami M., Hayashi T., Murakami M. Conformational Changes in Seventeen Cystinedisulfide Bridges of Bovine Serum Albumin Proved by Raman Spectroscopy. *PERS Letters*, 1997, vol. 417, pp. 375–383. DOI: 10.1016/S0014-5793(97)01326-4
35. Bolton B. A., Sherer J. R. Raman Spectra and Water Absorption of Bovine Serum Albumin. *J. Phys. Chem.*, 1989, vol. 93, pp. 7635–7640. DOI: 10.1021/j100359a021.
36. Fazio B., Andrea C. D., Foti A., Messina E., Irrera A., Donato M. G., Villari V., Micali N., Maragò O. M., Gucciardi P. G. SERS detection of Biomolecules at Physiological pH via aggregation of Gold Nanorods mediated by Optical Forces and Plasmonic Heating. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, pp. 26952. DOI: 10.1038/srep26952
37. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J. *Gaussian 09*. Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009. 394 p.
38. Derbel N., Hernández B., Pflüger F., Liquier J., Geinguenaud F., Jaidane N., Lakhdar Y. B., Ghomi M. Vibrational analysis of amino acids and short peptides in hydrated media. I. L-glycine and L-leucine. *J. Phys. Chem. B.*, 2007, vol. 111, pp. 1470–1477. DOI: 10.1021/jp0633953
39. Chernobay G. B., Chesalov Y. A., Boldyreva E. V. Temperature effects on the IR spectra of crystalline amino acids, dipeptides, and polyamino acids. V. L-serylglycine. *J. Struct. Chem.*, 2008, vol. 49, pp. 1012–1021.
40. Vinogradov S. N. Hydrogen bonds in crystal structures of amino acids, peptides and related molecules. *Int. J. Peptide Prot. Res.*, 1979, vol. 14, no. 4, pp. 281–289. DOI: 10.1111/j.1399-3011.1979.tb01934.x
41. Petitpas I., Bhattacharya A. A., Twine S., East M., Curry S. Crystal structure analysis of warfarin binding to human serum albumin: anatomy of drug site I. *J. Biol. Chem.*, 2001, vol. 276, no. 25, pp. 22804–22809. DOI: 10.1074/jbc.M100575200

Cite this article as:

Ten G. N., Gerasimenko A. Yu., Shcherbakova N. E., Baranov V. I. Interpretation of IR and Raman Spectra of Albumin. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Physics*, 2019, vol. 19, iss. 1, pp. 43–57 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-1-43-57>



ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 532.783

Формирование макроструктур в сегнетоэлектрических жидких кристаллах под воздействием электрических и магнитных полей

А. А. Кудрейко, Н. Г. Мигранов

Кудрейко Алексей Альфредович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры медицинской физики с курсом информатики, Башкирский государственный медицинский университет, Уфа, akudreyko@bashgmu.ru

Мигранов Наиль Галиханович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры медицинской физики с курсом информатики, Башкирский государственный медицинский университет, Уфа, ufangm@yandex.ru

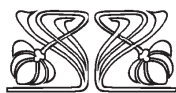
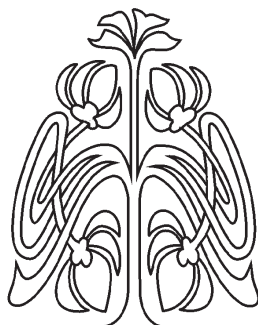
Изучение плёнок сегнетоэлектрических жидких кристаллов (СЖК) сводит воедино несколько наиболее актуальных направлений исследования для создания электрооптических устройств с временами переключения порядка 10 мкс. Возможность приготовления тонких жидкокристаллических плёнок и задание разной ориентации директора на подложках делают такие плёнки интересным объектом для исследования эффектов в ограниченном объёме. Моделирование распределения поля директора n (наиболее вероятное направление длинных осей молекул жидкого кристалла) в монослое СЖК показывает, что при различных направлениях ориентации директора на подложках такое распределение приводит к формированию солитонных образований. Полученный результат предложено объяснять с помощью модели Френкеля–Конторовой для цепочки атомов, но адаптированной для рассматриваемой континуальной задачи. Это позволяет понять взаимодействие между структурированными подложками и распределением поля директора смектика C^* (SmC^*). С помощью флюоресцентной конфокальной микроскопии нам удалось наблюдать такие солитонные образования в специально подготовленной экспериментальной ячейке. На основе обобщённой электроупругой модели поверхностно-стабилизированного СЖК численно исследованы эффекты, возникающие в шевронном SmC^* . Результаты распределения профиля директора сопоставлены с более ранними линейными подходами. В работе также обсуждаются фундаментальные эффекты, связанные с шевронными дефектами и динамикой поля директора во внешнем периодически-колебательном магнитном поле.

Ключевые слова: сегнетоэлектрические жидкие кристаллы, уравнение sin-Гордона, тонкие плёнки, динамический отклик, микроструктурированная поверхность.

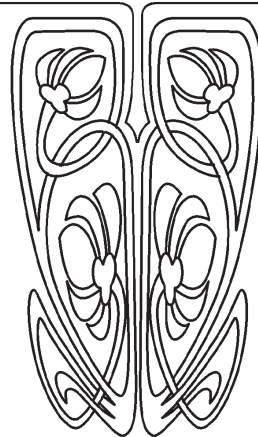
DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-1-58-67>

Введение

Характерное время электрооптического отклика в жидкокристаллических дисплеях по-прежнему остаётся значительным в сравнении с другими технологиями, например, с плазменными дисплейными панелями (PDP – Plasma Display Panel) или органическими светодиодами (OLED – Organic Light-Emitting Diode). Если время



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





электрооптического отклика жидкокристаллической RGB-ячейки менее 1 мс, что соответствует частоте 240 Гц (240×3 Гц для каждого подкадра) при низком энергопотреблении, высоком разрешении и расширенной цветовой гамме, то можно считать, что ячейка применима для системы с последовательной передачей цветных полей (FSC – Field Sequential Colour). К сравнению, электрооптический отклик нематических жидких кристаллов (ЖК), обладающих оптически самокомпенсированным двулучепреломлением, и особенности деформации нематического ЖК не соответствуют требованиям системы FSC. Другим функциональным материалом, который может быть интересен для исследований, является голубая фаза ЖК. Однако данный ЖК обладает достаточно узким диапазоном рабочих температур, высоким энергопотреблением и свойством гистерезиса при электрооптическом отклике [1].

Природа СЖК в фазе SmC* позволила реализовать ряд электрооптических эффектов, наиболее известными из которых являются: эффект деформированной геликоидальной спирали, эффект Кларка–Лагерволла, электроклинный эффект и др. Многообразие электрооптических эффектов, связанных с наличием слоевой поляризации, делает СЖК перспективными материалами для нового поколения ЖК-систем отображения информации. Недавно предложен прототип дисплея системы FSC, в основе которого лежит эффект ESHFLC (electrically suppressed helix ferroelectric liquid crystal) [2]. Такой дисплей, где СЖК является функциональным материалом, способен вытеснить технологии переключения полевой области (fringe-field switching) и цветопередачи IPS (in-plane switching) матрицы. В других работах группы В. Г. Чигринова (Hong Kong University of Science and Technology) рассматривалась технология фотовыравнивания, которая обеспечивает контроль над энергией сцепления молекул СЖК с подложкой (напр., [3]). Сотрудниками ФИАН созданы материалы СЖК и оптические ячейки с характеристиками, которые являются уникальными в сравнении с ранее упомянутыми ячейками нематических ЖК. Например, в СЖК-ячейке удалось достичь время электрооптического отклика в интервале 30–50 мкс. При этом шкала серого цвета остаётся непрерывной, а частота модуляции света может составлять 7 кГц [4, 5].

К настоящему времени экспериментально показано, что поверхности подложек с разной

структурой приводят к образованию топологических дефектов в смектике А [6]. В работах [7, 8] теоретически изучены нелинейные эффекты распределения поля директора в ячейке СЖК. Постановка задачи в работах авторского коллектива W. Jeżewsky [7, 8] допускает переход к двумерному описанию поведения поля директора в монослое SmC*.

Быстро переключаемые СЖК также являются подходящим материалом для создания нового поколения устройств оптоэлектроники и волоконной оптики [9, 10]. Однако слои СЖК необратимо разрушаются при механических воздействиях, поскольку течение СЖК не наблюдается, если величина деформации превышает некоторое критическое значение [11]. Успешное применение СЖК – это комплекс подходов, которые обеспечивают стабильность слоистой структуры, относительное постоянство параметров в широком температурном диапазоне, стабилизацию молекул СЖК на подложках и в объёме ячейки [12].

В выполненной работе изучены взаимодействия в распределении поля директора в монослое поверхностно-стабилизированного (ПС) СЖК при разных граничных условиях. Выполненные теоретические и экспериментальные исследования связаны с изучением поведения директора СЖК в постоянном и переменном электрическом поле. Поскольку взаимодействия между смектическими слоями относительно слабы, то исследование молекулярных перерождений в достаточно сильных внешних полях может проводиться для каждого отдельного смектического слоя на языке пространственно-временной зависимости азимутального угла ϕ между вектором спонтанной поляризации и внешнего электрического или магнитного поля. В рамках данной работы также изучена модель воздействия периодически-колебательного магнитного поля на ПС СЖК. Показано, что динамика директора может быть описана аттракторами типа «предельный цикл», «гиперхаос» и «странный аттрактор».

1. Поверхностно-стабилизированные СЖК между неодинаково микро-структурированными подложками

Упомянутый во введении эффект Кларка – Лагерволла заключается в изменении ориентации директора СЖК при смене направления электрического поля. Этот эффект наблюдается в так называемых ПС СЖК. Изучение стацио-



нарных и нестационарных состояний в ячейке, где реализуется эффект Кларка–Лагерволла, объединяет несколько актуальных направлений исследований в физике конденсированного состояния. Среди них следует отметить возможность приготовления тонких (толщиной 1.5–5 мкм) плёнок, находящихся между микроструктурированными поверхностями, что делает их уникальным объектом для изучения упорядоченности структур в ограниченной геометрии.

Континуальная теория для геометрии «книжная полка» в одноконстантном приближении при воздействии стационарного электрического поля приводит к двумерному уравнению sine-Гордона, которое описывает поле директора в монослое SmC* [13, 14]:

$$2\lambda \frac{\partial \varphi}{\partial t} = K \sin^2 \theta \Delta \varphi - P_0 E \cos \varphi - \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_a E^2}{2} \sin^2 \theta \sin 2\varphi, \quad (1)$$

где λ – коэффициент вязкости, K – усреднённый модуль упругости, θ – угол отклонения директора \mathbf{n} от нормали к слою SmC*, Δ – оператор Лапласа, φ – азимутальный угол директора, P_0 – величина

спонтанной поляризации, E – напряженность электрического поля, ε_a – анизотропия диэлектрической проницаемости, ε_0 – электрическая постоянная. Резкую смену направления директора на подложках можно задать с помощью функции Хевисайда:

$$\begin{aligned} \varphi(0, \tilde{y}) &= \pi H(\sin(q_1 \tilde{y})) - \frac{\pi}{2}, & \varphi(\tilde{x}, 0) &= \frac{\pi}{2}, \\ \varphi(1, \tilde{y}) &= \pi H(\sin(q_2 \tilde{y})) - \frac{\pi}{2}, & \varphi(\tilde{x}, L) &= \frac{\pi}{2}, \end{aligned} \quad (2)$$

где координаты $\tilde{x} = x/d$ и $\tilde{y} = y/d$ являются безразмерными, приведёнными к толщине СЖК слоя, и $q_{1,2}$ – числа, связанные с периодичностью структур на подложках.

Решение задачи Дирихле приводит к новым нетривиальным структурам, которые определяются граничными условиями и величиной электрического поля. Формирование полученных солитонных структур (рис. 1, а) укладывается в рамки модели Френкеля–Конторовой, согласно которой появление солитонов определяется взаимодействием несоизмеримых последовательностей, так называемых «атомных» цепочек.

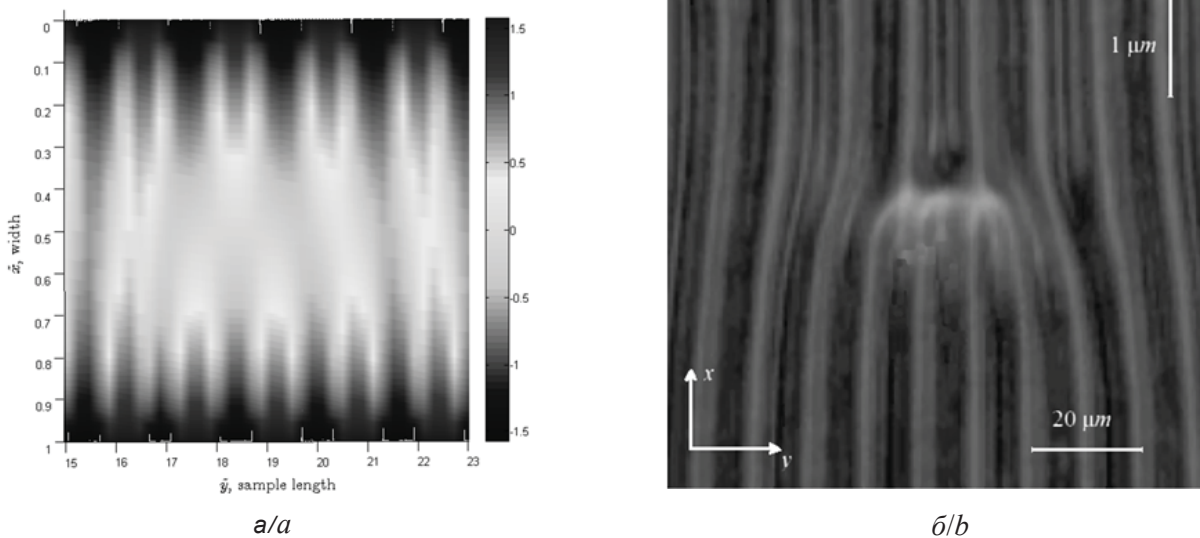


Рис. 1. Фрагмент решения уравнения моментов сил (1) в безразмерном виде с граничными условиями (2) (а). Моделирование выполнено в COMSOL MultiPhysics. Параметры модели: $K = 3 \cdot 10^{-11}$ Н, $P_0 = 80 \mu\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$, $d = 5 \mu\text{m}$, $\varepsilon_a = 2$, $\theta = 22.5^\circ$, $q_1 = 3.5$, $q_2 = 4$. Топологический дефект ориентации директора, вызванный граничными условиями в монослое SmC*; напряжение между подложками 1 В (б). Твердотельный лазер с диодной накачкой с длиной волны 532 нм применялся для возбуждения атомов флуоресцентной добавки n,n'-bis-2,5-di-tert-butylphenyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide (BTBP; Aldrich Chemical Company, Inc.)

Fig. 1. Fragment of the solution of the torque balance equation (1) in the dimensionless form with boundary conditions (2) (a). Simulation is performed in COMSOL MultiPhysics. Model parameters: $K = 3 \cdot 10^{-11}$ N, $P_0 = 80 \mu\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$, $d = 5 \mu\text{m}$, $\varepsilon_a = 2$, $\theta = 22.5^\circ$, $q_1 = 3.5$, $q_2 = 4$. Boundary-induced topological defect in the alignment of SmC* director between differently patterned substrates at 1 V (b). A DPSS laser at 532 nm was used for the excitation of the BTBP (n,n'-bis-2,5-di-tert-butylphenyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide (BTBP; Aldrich Chemical Company, Inc.))



Как оказалось, прогнозируемые континуальной теорией солитонные образования можно наблюдать и в эксперименте. Для этого пустая ячейка заполнялась соединением CS-1024 (Chisso Co., Япония) при помощи капиллярного способа. Структурированные монослои с планарной ориентацией молекул соединения CS-1024 (СЖК в фазе SmC*) были получены с помощью микроконтактной печати органотиолов на позолоченных плёнках. При этом на поверхности структура системы выстраивалась таким образом, чтобы директор SmC* был ориентирован планарно. Положение и формирование макронеоднородностей поля директора SmC* контролировались электрическим полем (рис. 1, б). Наблюдаемые в поляризационный микроскоп макронеоднородности продолжают существовать и при отключенном электрическом поле [15].

Существенно иная картина наблюдается при воздействии периодического электрического поля на ПС СЖК [7, 16]. Благодаря учёту слагаемого плотности свободной энергии, содержащего диэлектрическую анизотропию [17], можно получить уточнённое модельное поведение поля директора в плоскости смектического слоя [16]. Частота модельного электрического поля в численном эксперименте составляла 720 Гц. Однако экспериментально такие режимы пока сложно реализовать, поскольку переменные электрические поля разрушают геометрию упаковки смектических слоёв типа «книжная полка» и приводят к появлению дефектов в ячейке СЖК.

2. Модель распределения поля директора в шевронном слое SmC*

Изготовление ячейки, в которой реализуется эффект Кларка–Лагерволла, является трудоёмкой задачей, поскольку возникающие дефекты нарушают бистабильность образца SmC*. В свою очередь, существующие модели распределения поля директора в шевронном SmC* являются несовершенными, поскольку в них содержатся допущения малости угла наклона смектических слоёв δ и угла отклонения директора \mathbf{n} от нормали к слою $-\theta$. В действительности малые углы отклонения директора от нормали к слою смектика соответствуют состоянию вблизи фазового перехода SmC*–SmA* (смектик A*) [18]. При таком допущении образец SmC* будет содержать много дефектов вблизи температуры фазового перехода SmC*–SmA*.

Многие исследования показывают, что слои на самом деле отклоняются от оси x на 15° – 20° , а форма смектического слоя зависит от величины электрического поля (рис. 2). Объективную картину самоорганизации поля директора в шевронном SmC* можно получить, если рассмотреть обобщённую модель [19]. Энергетически выгодные структуры слоёв SmC* и профиля директора можно получить, решив совместно уравнения Эйлера–Лагранжа, вытекающие из минимизации функционала свободной энергии по углам $\varphi(x)$ и $\delta(x)$:

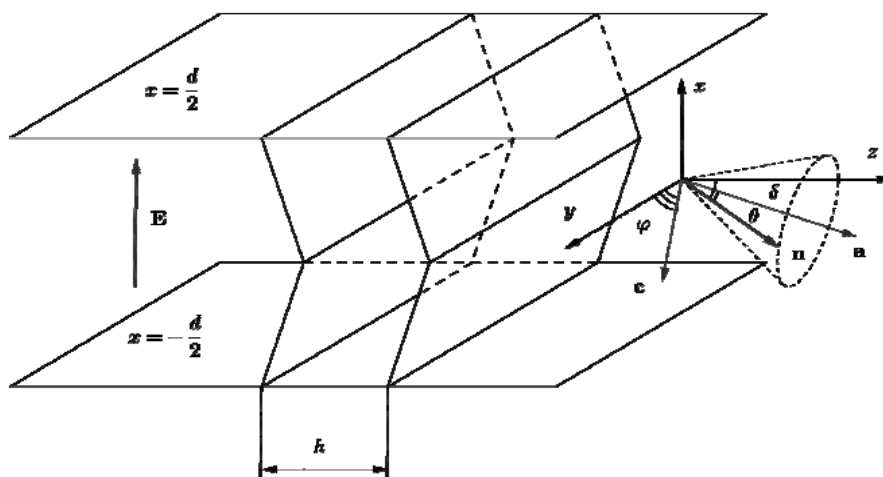


Рис. 2. Геометрия ячейки ПС шевронного SmC*. Электрическое поле направлено вдоль оси x . Ось y параллельна излому смектического слоя, вектор c – проекция директора \mathbf{n} на смектическую плоскость, \mathbf{a} – единичный вектор нормали к смектической плоскости, d – толщина ячейки, h – расстояние между слоями, φ – азимутальный угол директора
 Fig. 2. Geometry of the surface-stabilized ferroelectric liquid crystal cell with the chevron structure. The electric field is applied along the x -axis. The y -axis is parallel to the chevron tip, the unit director \mathbf{n} projection onto the smectic plane is denoted by the \mathbf{c} -vector, \mathbf{a} – unit vector, normal to the smectic plane, d – cell thickness, h – layer spacing and φ – director’s azimuthal angle



$$\begin{aligned}
 & K \left(\sin^2 \theta \left[\frac{1}{2} \sin 2\varphi \left(\frac{d\delta}{dx} \right)^2 - \frac{d^2\varphi}{dx^2} \right] + \frac{1}{2} \sin 2\theta \cos \varphi \frac{d^2\delta}{dx^2} \right) - \\
 & - \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_a E^2}{2} \left(\sin^2 \theta \cos^2 \delta \sin 2\varphi - \frac{1}{2} \sin 2\theta \sin 2\delta \cos \varphi \right) - P_0 E \sin \varphi \cos \delta = 0, \\
 & K \left(\sin^2 \theta \left[\cos^2 \varphi \frac{d^2\delta}{dx^2} - \sin 2\varphi \frac{d\delta}{dx} \frac{d\varphi}{dx} \right] + \frac{1}{2} \sin 2\theta \left[\cos \varphi \frac{d^2\varphi}{dx^2} - \sin \varphi \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 \right] - \frac{d^2\delta}{dx^2} \right) + \\
 & + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_a E^2}{2} \left(\sin^2 \theta \sin^2 \varphi \sin 2\delta + \sin 2\theta \cos 2\delta \sin \varphi \right) - \frac{K_u}{\cos^4 \delta} \frac{d^2\delta}{dx^2} + \\
 & + \sin \delta \left[\cos^2 \theta \left(\frac{B}{\cos^3 \delta} - \varepsilon_0 \varepsilon_a E^2 \cos \delta \right) - \frac{B \cos \theta}{\cos^2 \delta} - P_0 E \cos \varphi - \frac{2K_u}{\cos^5 \delta} \left(\frac{d\delta}{dx} \right)^2 \right] = 0,
 \end{aligned} \tag{3}$$

где B – модуль упругости сжатия смектических слоёв и K_u – постоянная Франка, связанная со сплей-деформацией слоёв. Электрическое поле будем считать постоянным, а директор жёстко сцепленным с подложкой:

$$\varphi \left(\pm \frac{d}{2} \right) = \pm \frac{\pi}{2}, \quad \delta \left(\pm \frac{d}{2} \right) = \pm \mu \theta.$$

Здесь μ – коэффициент, который показывает отношение между углами δ и θ . Полученная система уравнений (3) содержит минимум упрощений и отображает структуру шевронных дефектов в СЖК. При такой постановке задачи в её решении проявляются существенные расхождения с упрощёнными моделями (рис. 3, а, б) [20, 21].

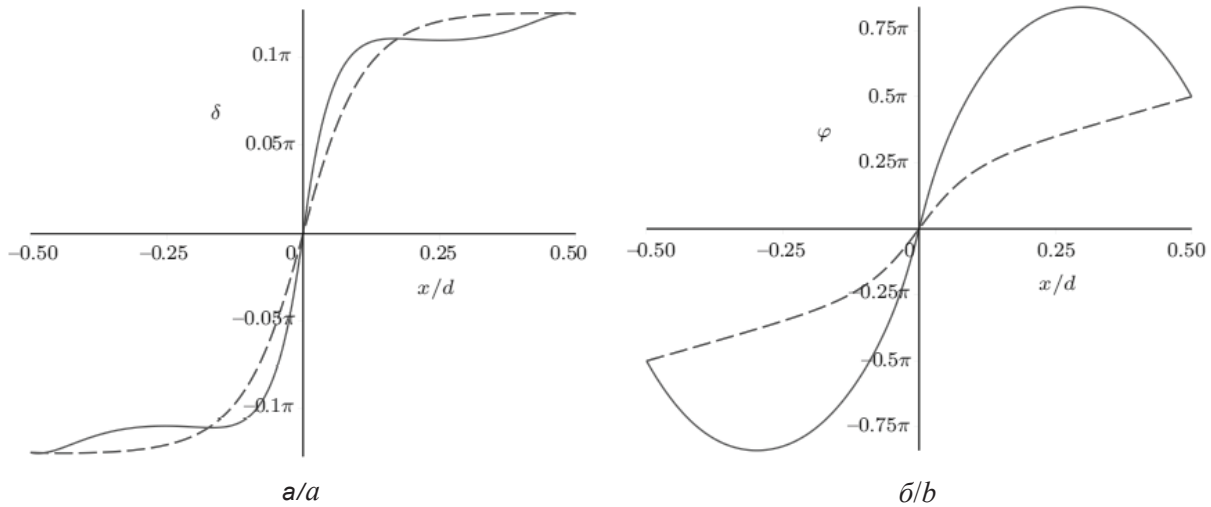


Рис. 3. Зависимости $\delta(x)$ и $\varphi(x)$ без учёта малости углов θ и δ (сплошные кривые); зависимости $\delta(x)$ и $\varphi(x)$ модели малых углов θ и δ (пунктирные кривые): а – зависимость угла наклона слоя δ от нормированной x -координаты; б – пространственная зависимость азимутального угла в шевронном SmC*. Расчётные параметры: $E = 10^4$ В/м, $K_u = 5 \cdot 10^{-12}$ Н, $B = 4 \cdot 10^6$ Н и $\mu = 0.85$

Fig. 3. Solid curves represent δ and φ dependencies for common angles θ and δ . The δ and φ profiles for small θ and δ are represented by dashed curves: а – the spatial x – dependence of the layer tilt; б – the spatial x – dependence of the azimuthal angle. Computational parameters: $E = 10^4$ V/m, $K_u = 5 \cdot 10^{-12}$ N, $B = 4 \cdot 10^6$ N and $\mu = 0.85$

При неизменном угле θ (т.е. при постоянной температуре) и изменении положения излома слоя, длина смектического слоя будет оставаться постоянной. Тогда геометрическое место точек возможных изломов смектических

слоёв будет находиться на дуге эллипса. Расчёты свободной энергии слоёв разных конфигураций свидетельствуют, что симметричная структура шеврона обеспечивает минимум свободной энергии слоя SmC*.



3. Нелинейная динамика директора СЖК в магнитном поле

Менее подробно изучены фундаментальные явления, проявляющиеся во взаимодействии тонких плёнок СЖК и магнитного поля. При изучении состояний равновесия директора СЖК в периодически-колебательном магнит-

ном поле с угловой частотой ω и амплитудой α

$$\mathbf{H} = H_0 \left(\cos \alpha \cos(\omega t), \sqrt{1 - \cos^2 \alpha \cos^2(\omega t)}, 0 \right)$$

получена новая модель поведения директора в диссипативной системе [22]. Динамика поля директора в такой системе описывается уравнением вида

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = C_1 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \eta^2} + C_2 \sin^2 \theta \left[\frac{1}{2} \sin 2\varphi - \cos^2 \alpha \sin 2\varphi \cos^2 \tau + \cos \alpha \cos \tau \cos 2\varphi \sqrt{1 - \cos^2 \alpha \cos^2 \tau} \right], \quad (4)$$

где $C_1 = \frac{K \sin^2 \theta}{2\lambda \omega d^2}$, $C_2 = \frac{\mu_0 \chi_a H_0^2}{2\lambda \omega}$ – коэффициенты,

μ_0 – магнитная постоянная, χ_a – анизотропия магнитной восприимчивости. Время t и координата x обезразмерены следующим образом:

$$\tau = \frac{\mu_0 \chi_a H_0^2}{2\lambda} t, \quad \eta = \sqrt{\frac{\mu_0 \chi_a H_0^2}{K \sin^2 \theta}} x.$$

Полагая, что пространственно-временная зависи-

мость азимутального угла имеет один экстремум, решение уравнения (4) будем искать в виде

$$\varphi(\eta, \tau) = a_0(\tau) + a_1(\tau)\eta + a_2(\tau)\eta^2,$$

где $a_i(\tau)$, $i = 0, 1, 2$ – коэффициенты.

С учётом сказанного, можно записать систему обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{da_0}{d\tau} &= 2C_1 a_2 + C_2 \sin^2 \theta \left[\cos \tau \cos 2a_2 \cos \alpha \sqrt{1 - \cos^2 \alpha \cos^2 \tau} + \sin 2a_0 \left(\frac{1}{2} - \cos^2 \alpha \cos^2 \tau \right) \right], \\ \frac{da_1}{d\tau} &= -2C_2 a_1 \sin^2 \theta \left[\cos \alpha \sin 2a_0 \cos \tau \sqrt{1 - \cos^2 \alpha \cos^2 \tau} - \cos 2a_0 \left(\frac{1}{2} - \cos^2 \alpha \cos^2 \tau \right) \right], \\ \frac{da_2}{d\tau} &= -2C_2 \sin^2 \theta \left(\cos \alpha \cos \tau (a_1^2 \cos 2a_0 + a_2 \sin 2a_0) \sqrt{1 - \cos^2 \alpha \cos^2 \tau} + \right. \\ &\quad \left. + (a_1^2 \sin 2a_0 - a_2 \cos 2a_0) \left(\frac{1}{2} - \cos^2 \alpha \cos^2 \tau \right) \right). \end{aligned}$$

Такая система является неавтономной, поскольку имеется явная зависимость от времени. На основе стандартного подхода, позволяющего свести неавтономную систему к автономной, можно построить ряд фазовых портретов коэффициентов a_i .

Устойчивость фазовой траектории определяется из анализа спектра характеристических показателей Ляпунова. Зная эти показатели, можно определить, к какому типу предельных множеств принадлежит исследуемое состояние равновесия [23].

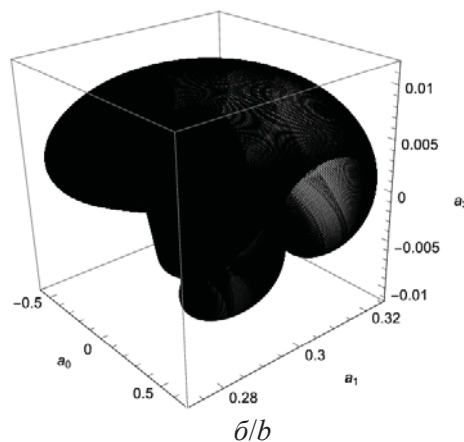
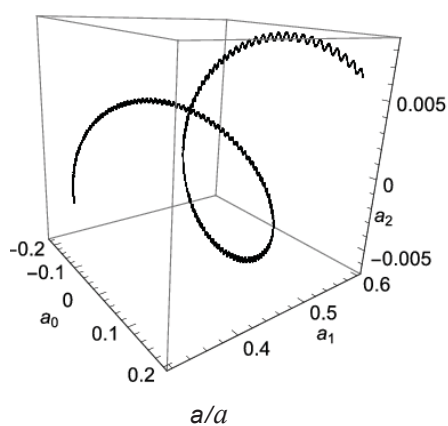


Рис. 4. Трёхмерные фазовые портреты: *a* – аттрактор типа гиперхаос при $\omega = 62.8 \text{ рад}\cdot\text{с}^{-1}$, $\alpha = \pi/60$; *b* – странный аттрактор при $\omega = 628 \text{ рад}\cdot\text{с}^{-1}$ и $\alpha = \pi/100$

Fig. 4. Three-dimensional phase portraits: *a* – hyperchaotic attractor generated for $\omega = 62.8 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$, $\alpha = \pi/60$; *b* – strange attractor for $\omega = 628 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ and $\alpha = \pi/100$



Решение динамической задачи в системе компьютерной алгебры Mathematica позволило рассчитать экспоненты Ляпунова и показать, что динамика поля директора может представлять аттракторы типа «предельный цикл», «гиперхаос» и «странный аттрактор» (рис. 4). Переходы между такими аттракторами могут управляться параметрами магнитного поля. В данной задаче авторы рассматривают спектр характеристических показателей Ляпунова, размерность динамической системы по Йорк–Каплану, непрерывной по времени, начальные условия и т.д. Особенность решения задачи – это учёт анизотропии системы, специальные подходы для численного решения и построения графиков.

4. Частотная и температурная зависимости светопропускания

Другой круг изученных явлений связан со светопропусканием ячейки, в которой реализуется эффект деформированной спирали геликоида при воздействии электрического поля с частотами широкого диапазона и разных температур [24]. Если луч света с апертурой намного превосходящей длину спирали геликоида p_0 направить

на ячейку, то усреднённое значение коэффициента светопропускания может быть рассчитано следующим образом:

$$T = \left\langle \sin^2 [2(\beta - \alpha)] \sin^2 \left(\frac{\pi d}{\lambda} \Delta n_{\text{eff}} \right) \right\rangle, \quad (5)$$

где $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по длине спирали геликоида и периоду колебания электрического поля, λ – длина волны падающего света, Δn_{eff} – эффективное значение величины двулучепреломления, β – угол между нормалью к плоскости SmC* и разрешённым направлением поляризатора, α – угол между проекцией оптической оси на плоскость поляризатора и нормалью в плоскости слоя SmC* [25].

Моделирование спектра светопропускания выполнено в системе компьютерной алгебры Maple с помощью последовательного решения динамического уравнения, которое описывает азимутальное движение директора и вычисления двойного интеграла (5). Выполненные расчёты позволили оценить светопропускание ячейки при низких (1 кГц) и высоких (100 кГц) частотах управляющего электрического поля в зависимости от длины волны света (рис. 5, а).

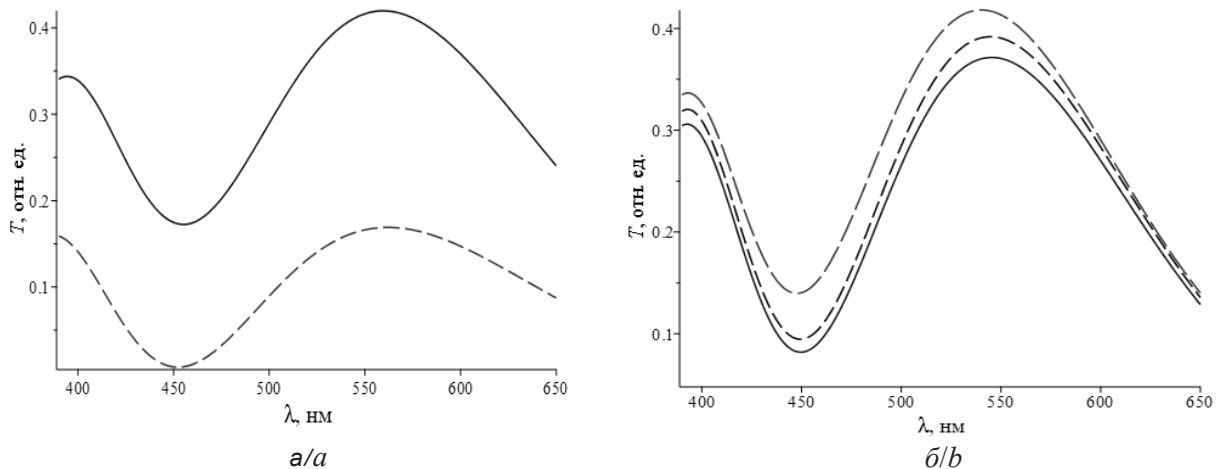


Рис. 5. Модельные спектры светопропускания геликоидального смектика С*, находящегося между скрещенными поляризаторами: а – при частотах электрического поля: 1 кГц (сплошная кривая) и 100 кГц (пунктирная кривая); б – при частоте электрического поля 1 кГц, амплитуде напряжения $U_0 = 2.5$ В и температурах 66.6° С (сплошная кривая), 74° С (длинно-штриховая линия) и 90.6° С (штриховая линия)

Fig. 5. Simulated light transmittance spectra of helical SmC*, confined between crossed polarizer-analyzer: а – with the electric-field frequencies of 1 kHz (solid curve) and 100 kHz (dashed curve); б – for the alternating voltage with the amplitude $U_0 = 2.5$ V and 1 kHz frequency at temperatures 66.6° C (solid curve), 74° C (long dashed curve) and 90.6° C (dashed curve)

Внешние факторы также оказывают существенное влияние и на динамику переключения поляризации. Например, угол отклонения директора от нормали к слою θ , величина спонтанной поляризации и шаг спирали геликоида являются темпе-

ратурно-зависимыми параметрами. Подстановка экспериментально известных данных в модель показала, что изменение температуры приводит к незначительному изменению светопропускания ячейки (рис. 5, б) вдоль всего видимого спектра.



Заключение

В рамках данной работы впервые удалось наблюдать в ячейке ПС СЖК периодические макро-неоднородности поля директора в направлении, параллельном поверхностям ячейки. Причиной появления макро-неоднородностей является разное структурирование на ограничивающих поверхностях.

Решена задача поведения директора поверхностно-стабилизированного SmC* во внешнем периодически-колебательном магнитном поле с учетом анализа устойчивости данной системы: режима состояния равновесия, устойчивого периодического решения, устойчивого квазипериодического решения, описываемых аттракторами типа «пределный цикл», «странный аттрактор» и «гиперхаос».

Выполнена оценка изменения светопропускания ячейки с геликоидальным СЖК вследствие увеличения частоты управляющего напряжения и изменения температуры. Данный результат указывает на возможность управления светопропускания электрическим полем и слабую зависимость светопропускания от температуры среды.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-32-00043).

Список литературы

1. Coles H. J., Pivnenko M. N. Liquid crystal 'blue phases' with a wide temperature range // *Nature*. 2005. Vol. 436. P. 997–1000. DOI: 10.1038/nature03932
2. Shi L., Srivastava A. K., Cheung A., Hsieh C.-T., Hung C.-L., Lin Ch.-Hs., Lin Ch.-Huan, Sugiura N., Kuo C.-W., Chigrinov V. G., Kwok H. S. Active matrix field sequential color electrically suppressed helix ferroelectric liquid crystal for high resolution displays // *J. Soc. Inf. Display*. 2018. Vol. 26. P. 325–332. DOI: 10.1002/jsid.664
3. Srivastava A. K., Wang X. Q., Gong S. Q., Shen D., Lu Y. Q., Chigrinov V. G., Kwok H. S. Micro-patterned photo-aligned ferroelectric liquid crystal Fresnel zone lens // *Opt. Lett.* 2015. Vol. 40, iss. 8. P. 1643–1646. DOI: 10.1364/OL.40.001643
4. Andreev A. L., Andreeva T. B., Kompanets I. N., Zalyapin N. V. Optical response of helix-free FLC: continuous gray scale, fastest response, and lowest control voltage // *J. Soc. Inf. Display*. 2014. Vol. 22, iss. 2. P. 115–121. DOI: 10.1002/jsid.226
5. Андреев А. Л., Компанец И. Н. Применения сегнетоэлектрических жидких кристаллов – реальные и возможные (Обзор) // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2015. Т. 15, вып. 3. С. 28–40. DOI: 10.18083/LCAppl.2015.3.28
6. Bramble J. P., Evans S. D., Henderson J. R., Atherton T. J., Smith N. J. Observations of focal conic domains in smectic liquid crystals aligned on patterned self-assembled monolayers // *Liq. Cryst.* 2007. Vol. 34, iss. 10. P. 1137–1143. DOI: 10.1080/02678290701618351
7. Jeżewski W., Śliwa I., Kuczyński W. Strongly nonlinear dynamics of ferroelectric liquid crystals // *Eur. Phys. J. E*. 2013. Vol. 36, iss. 2. 13002. DOI: 10.1140/epje/i2013-13002-7
8. Jeżewski W. Complex superstructures in chiral liquid crystals : Surface-induced helix destruction // *Phys. Rev. E*. 2014. Vol. 89. 032501. DOI: 10.1103/PhysRevE.89.032501
9. Srivastava A. K., Chigrinov V. G., Kwok H. S. Ferroelectric liquid crystals : Excellent tool for modern displays and photonics // *J. Soc. Inf. Display*. 2015. Vol. 23. P. 253–272. DOI: 10.1002/jsid.370
10. Chigrinov V. G. Invited paper: Liquid Crystal Applications in Photonics // *SID Symposium Digest of Technical Papers*. 2016. Vol. 47. P. 927–930. DOI: 10.1002/sdtp.10865.
11. Барбашов В. А., Минченко М. В., Пожидаев Е. П. Электрооптика жидкокристаллических сегнетоэлектриков, индуцированных в смеси нематических жидких кристаллов и немезогенного хирального вещества // *Изв. Самар. науч. центра РАН*. 2013. Т. 15, вып. 6. С. 40–43.
12. Ma Y., Shi L., Srivastava A. K., Chigrinov V. G., Kwok H.-S. Restricted polymer-stabilised electrically suppressed helix ferroelectric liquid crystals // *Liq. Cryst.* 2016. Vol. 43, iss. 8. P. 1092–1099. DOI: 10.1080/02678292.2016.1159346
13. Blinov L. M. *Structure and Properties of Liquid Crystals*. Springer Netherlands, 2011. 439 p. DOI: 10.1007/978-90-481-8829-1
14. Kudreyko A. A., Migrantov N. G., Migrantova D. N. Stable States of Ferroelectric Smectic C* Liquid Crystal Confined between Patterned Surfaces // *Nonlinear Phenomena in Complex Systems*. 2016. Vol. 19, iss. 1. P. 95–101.
15. Кудрейко А. А., Сонг В., Мигранова Д. Н. Наблюдение макро-неоднородностей в поверхностно-стабилизированном смектике C* при неодинаково структурированных подложках // *Письма о материалах*. 2017. Т. 7, вып. 4. С. 384–387. DOI: 10.22226/2410-3535-2017-4-384-387
16. Кудрейко А. А., Мигранов Н. Г., Мигранова Д. Н. Динамика релаксации сегнетоэлектрических жидких кристаллов в импульсном электрическом поле // *Изв. вузов. Физика*. 2016. Т. 59, вып. 7. С. 23–28. DOI: 10.1007/s11182-016-0857-x
17. Stewart I. W. Stability of equilibrium states in finite samples of smectic C* liquid crystals // *J. Phys. A : Math. Gen.* 2005. Vol. 38. P. 1853–1873. DOI: 10.1088/0305-4470/38/9/003
18. Demus D., Goodby J., Gray G. W., Spiess H.-W., Vill V. *Handbook of Liquid Crystals*. Vol. 2B. Weinheim : Wiley-VCH, 1998. 581 p.



19. Kudreyko A. A., Migranov N. G., Migranov D. N. Electro-optic response in thin smectic C* film with chevron structures // *Chin. Phys. B*. 2016. Vol. 25, iss. 12. 126101. DOI: 10.1088/1674-1056/25/12/126101/meta
20. Романов В. П., Ульянов С. В., Черняк К. Г. Бистабильность «шевронного» смектика C* во внешнем электрическом поле // *Физика твердого тела*. 2010. Т. 52, вып. 9. С. 1849–1854. DOI: 10.1134/S1063783410090337
21. Романов В. П., Ульянов С. В., Черняк К. Г. Ориентационные эффекты в шевронных смектиках C* во внешнем электрическом поле // *Физика твердого тела*. 2010. Т. 52, вып. 10. С. 2060–2067. DOI: 10.1134/S106378341010032X
22. Kudreyko A. A., Migranov N. G. Chaotic transients in surface-stabilized smectic C* cells induced by magnetic field // *Soft Mater.*, 2018. Vol. 16, iss. 3. P. 160–165. DOI: 10.1080/1539445X.2018.1461651
23. Былов Б. Ф., Виноград П. Э., Гробман Д. М., Немыцкий В. В. Теория показателей Ляпунова и её приложения к вопросам устойчивости. М.: Наука, 1966. 576 с.
24. Kudreyko A. A., Migranov N. G., Bachurina O. V., Song W. Frequency voltage controlled light transmittance in ferroelectric liquid crystal cells // *Eur. Phys. J. E*. 2017. Vol. 40, no. 58. DOI: 10.1140/epje/i2017-11548-x
25. Hegde G., Xu P., Pozhidaev E., Chigrinov V. Kwok H.-S. Electrically controlled birefringence colours in deformed helix ferroelectric liquid crystals // *Liq. Cryst.* 2008. Vol. 35, iss. 9. P. 1137–1144. DOI: 10.1080/02678290802398226

Образец для цитирования:

Кудрейко А. А., Мигранов Н. Г. Формирование макроструктур в сегнетоэлектрических жидких кристаллах под воздействием электрических и магнитных полей // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика*. 2019. Т. 19, вып. 1. С. 58–67. DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-1-58-67>

Electric and Magnetic-Field-Induced Formation of Macrostructures in Ferroelectric Liquid Crystals

A. A. Kudreyko, N. G. Migranov

Aleksey A. Kudreyko, <https://orcid.org/0000-0001-7211-0741>, Bashkir State Medical University, 3 Lenina Str., 450008 Ufa, Russia, akudreyko@bashgmu.ru

Nail G. Migranov, <https://orcid.org/0000-0002-6543-3881>, Bashkir State Medical University, 3 Lenina Str., 450008 Ufa, Russia, ufangm@yandex.ru

Background and Objectives: The study of ferroelectric liquid crystals in smectic C* phase fits together several most relevant research areas, including electro-optic devices with response time in the range of 10 μ s. A distinguishing feature of smectic C* liquid crystals is its chiral layered structure, which is formed due to the center of masses orientational ordering along the preferred orientation [called the director]. The feasibility of creating thin liquid crystal films with different director's alignment at the substrates makes such films attractive for the study of confined volume effects. The nature of smectic C* molecules allowed to implement a series of electrooptical effects. **Methods:** Theoretical studies of this work include the functional approach. In particular, we introduced the functional of the free energy density in the desired form, then, its minimization can give the spatial distribution of the director field (or another quantity). Polarizing microscopy and fluorescent microscopy methods were used to observe the formation of macro-heterogeneities in the alignment of SmC* director field. **Results:** The simulation results reveal that a different alignment of long molecular axes (or director \mathbf{n}) at the substrates leads to the soliton formations within the bulk of liquid crystal. The fluorescent confocal microscopy indicates the existence of such inhomogeneities within the bulk of the experimental cell. Another problem which we have discussed is related with the space dependence of the director field for any arbitrary layer structure and common parameters of smectic C*. It is also shown that only symmetric chevron structures exhibit the free energy minimum in the absence of electric field as well as when the electric field is

applied. **Conclusion:** The fundamental effects associated with the different alignment of the director at the substrates, chevron defects and the director field dynamics in an external periodically oscillating magnetic field are discussed in this study.

Keywords: ferroelectric liquid crystals, Sine-Gordon equation, thin films, dynamic response, micro-patterned surface.

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 16-32-00043).

References

1. Coles H. J., Pivnenko M. N. Liquid crystal 'blue phases' with a wide temperature range. *Nature*, 2005, vol. 436, pp. 997–1000. DOI: 10.1038/nature03932
2. Shi L., Srivastava A.K., Cheung A., Hsieh C.-T., Hung C.-L. Lin Ch.-Hs., Lin Ch.-Huan, Sugiura N., Kuo C.-W., Chigrinov V.G., Kwok H.S. Active matrix field sequential color electrically suppressed helix ferroelectric liquid crystal for high resolution displays. *J. Soc. Inf. Display*, 2018, vol. 26, pp. 325–332. DOI: 10.1002/jsid.664
3. Srivastava A. K., Wang X. Q., Gong S. Q., Shen D., Lu Y. Q., Chigrinov V. G., Kwok H. S. Micro-patterned photo-aligned ferroelectric liquid crystal Fresnel zone lens. *Opt. Lett.*, 2015, vol. 40, no. 8, pp. 1643–1646. DOI: 10.1364/OL.40.001643
4. Andreev A. L., Andreeva T. B., Kompanets I. N., Zalyapin N. V. Optical response of helix-free FLC: continuous gray scale, fastest response, and lowest control voltage. *J. Soc. Inf. Display*, 2014, vol. 22, iss. 2, pp. 115–121. DOI: 10.1002/jsid.226
5. Andreev A. L., Kompanets I. N. Applications of Ferroelectric Liquid Crystals – Real and Possible (Review). *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2015, vol. 15, iss. 3, pp. 28–40. DOI: 10.18083/LCAppl.2015.3.28



6. Bramble J. P., Evans S. D., Henderson J. R., Atherton T. J., Smith N. J. Observations of focal conic domains in smectic liquid crystals aligned on patterned self-assembled monolayers. *Liq. Cryst.*, 2007, vol. 34, no. 10, pp. 1137–1143. DOI: 10.1080/02678290701618351
7. Jeżewski W., Śliwa I., Kuczyński W. Strongly nonlinear dynamics of ferroelectric liquid crystals. *Eur. Phys. J. E*, 2013, vol. 36, no. 2, 13002. DOI: 10.1140/epje/i2013-13002-7
8. Jeżewski W. Complex superstructures in chiral liquid crystals: Surface-induced helix destruction. *Phys. Rev. E*, 2014, vol. 89, 032501. DOI: 10.1103/PhysRevE.89.032501
9. Srivastava A. K., Chigrinov V. G., Kwok H. S. Ferroelectric liquid crystals: Excellent tool for modern displays and photonics. *J. Soc. Inf. Display*, 2015, vol. 23, pp. 253–272. DOI: 10.1002/jsid.370
10. Chigrinov V. G. Invited paper: Liquid Crystal Applications in Photonics. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2016, vol. 47, pp. 927–930. DOI: 10.1002/sdtp.10865
11. Barbashov V. A., Minchenko M. V., Pozhidaev E. P. Electrooptics of ferroelectric liquid crystals, induced in a mixture of nematic liquid crystals with nonbmesogenic chiral compound. *Academic Journal "Izvestia of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences"*, 2013, vol. 15, iss. 6, pp. 40–43 (in Russian).
12. Ma Y., Shi L., Srivastava A. K., Chigrinov V. G., Kwok H.-S. Restricted polymer-stabilised electrically suppressed helix ferroelectric liquid crystals. *Liq. Cryst.*, 2016, vol. 43, iss. 8, pp. 1092–1099. DOI: 10.1080/02678292.2016.1159346
13. Blinov L. M. *Structure and Properties of Liquid Crystals*. Springer Netherlands, 2011. 439 p. DOI: 10.1007/978-90-481-8829-1
14. Kudreyko A. A., Miganov N. G., Miganova D. N. Stable states of ferroelectric smectic C* liquid crystal confined between patterned surfaces. *Nonlinear Phenomena in Complex Systems*, 2016, vol. 19, no. 1, pp. 95–101.
15. Kudreyko A. A., Song W., Miganova D. N. Observation of macro-heterogeneities in surface-stabilized smectic C* with antagonistically patterned substrates. *Letters on Materials*, 2017, vol. 7, no. 4, pp. 384–387. DOI: 10.22226/2410-3535-2017-4-384-387
16. Kudreyko A. A., Miganov N. G., Miganova D. N. Relaxation dynamics of ferroelectric liquid crystals in pulsed electric field. *Russ. Phys. J.*, 2016, vol. 59, no. 7, pp. 938–943. DOI: 10.1007/s11182-016-0857-x
17. Stewart I. W. Stability of equilibrium states in finite samples of smectic C* liquid crystals. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 2005, vol. 38, no. 9, pp. 1853–1873. DOI: 10.1088/0305-4470/38/9/003
18. Demus D., Goodby J., Gray G. W., Spiess H.-W., Vill V. *Handbook of Liquid Crystals*, vol. 2B. Weinheim, Wiley-VCH, 1998. 581 p.
19. Kudreyko A. A., Miganov N. G., Miganova D. N. Electro-optic response in thin smectic C* film with chevron structures. *Chin. Phys. B*, 2016, vol. 25, no. 12, 126101. DOI: 10.1088/1674-1056/25/12/126101/meta
20. Romanov V. P., Ul'yanov S. V., Chernyak K. G. Bistability of a "Chevron" Smectic C* Liquid Crystal in an External Electric Field. *Physics of the Solid State*, 2010, vol. 52, no. 9, pp. 1985–1991. DOI: 10.1134/S1063783410090337
21. Romanov V. P., Ul'yanov S. V., Chernyak K. G. Orientational Effects in Chevron Smectics C* in an External Electric Field. *Physics of the Solid State*, 2010, vol. 52, no. 10, pp. 2207–2214. DOI: 10.1134/S106378341010032X
22. Kudreyko A. A., Miganov N. G. Chaotic transients in surface-stabilized smectic C* cells induced by magnetic field. *Soft Mater.*, 2018, vol. 16, no. 3, pp. 160–165. DOI: 10.1080/1539445X.2018.1461651
23. Bylov B. F., Vinograd R. E., Grobman D. M., Nemytskiy V. V. *Teoriya pokazateley Lyapunova i ee prilozheniya k voprosam ustoychivosti* [Theory of characteristic exponents and its applications to problems of stability]. Moscow, Nauka Publ., 1966. 576 p. (in Russian).
24. Kudreyko A. A., Miganov N. G., Bachurina O. V., Song W. Frequency voltage controlled light transmittance in ferroelectric liquid crystal cells. *Eur. Phys. J. E*, 2017, vol. 40, no. 58. DOI: 10.1140/epje/i2017-11548-x
25. Hegde G., Xu P., Pozhidaev E., Chigrinov V., Kwok H.-S. Electrically controlled birefringence colours in deformed helix ferroelectric liquid crystals. *Liq. Cryst.*, 2008, vol. 35, iss. 9, pp. 1137–1144. DOI: 10.1080/02678290802398226

Cite this article as:

Kudreyko A. A., Miganov N. G. Electric and Magnetic-Field-Induced Formation of Macrostructures in Ferroelectric Liquid Crystals. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Physics*, 2019, vol. 19, iss. 1, pp. 58–67 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-1-58-67>



ТВЕРДОТЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА, МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКА

УДК 537.533.2

Углеродный пленочный нанокompозит для сильноточных полевых источников электронов

Р. К. Яфаров, В. Я. Шаныгин, Д. В. Нефедов

Яфаров Равиль Кяшшафович, доктор технических наук, заведующий лабораторией субмикронной электронно-ионной технологии, Саратовский филиал Института радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН, rigrs@yandex.ru

Шаныгин Виталий Яковлевич, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории субмикронной электронно-ионной технологии, Саратовский филиал Института радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН, vitairgun@mail.ru

Нефедов Денис Владимирович, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории субмикронной электронно-ионной технологии, Саратовский филиал Института радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН, nefedov_dv@rambler.ru

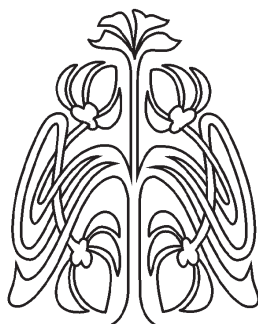
Сформулированы требования и проблемы при создании катодных материалов для сильноточной эмиссионной электроники. Показано, что для создания автокатодов с плотностью тока до 100 А/см^2 и выше необходима разработка новых наноструктурных углеродных материалов с поверхностной плотностью наноалмазных острий не менее чем $10^6\text{--}10^8 \text{ см}^{-2}$. С использованием неравновесной микроволновой плазмы низкого давления определены области режимов для получения углеродных пленочных покрытий, содержащих алмазную и графитовую фазы в различных объемных соотношениях. Обнаружен эффект самоорганизации алмазных нанокристаллитов в графитовых и полимероподобных углеродных пленках при осаждении в микроволновой плазме паров этанола низкого давления. Установлено экспериментально и затем обосновано с использованием кластерной модели структуры аморфного углерода влияние водорода на автоэмиссионные характеристики полученных алмазографитовых пленочных структур. Получены ленточные источники холодных электронов с плотностью автоэмиссионного тока в импульсе более 100 А/см^2 .

Ключевые слова: микроволновая плазма, алмазные кристаллиты, самоорганизация, полевая эмиссия электронов.

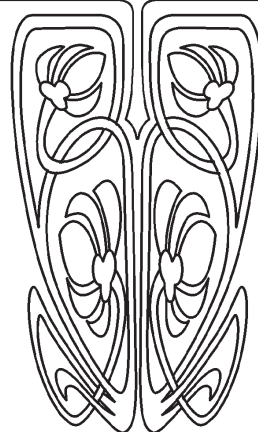
DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-1-68-75>

Введение

Анализ научно-технической литературы по созданию автоэмиссионных источников электронов свидетельствует о том, что проблема получения сильноточного туннелирования электронов с поверхности эмиттерных материалов в электровакуумных приборах (ЭВП) неразрывно связана с фундаментальными материаловедческими проблемами, которые обусловлены поиском условий, способствующих повышению прочности материалов при эксплуатации в сильных электрических полях и температурных градиентах [1–3]. Работа



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





автоэлектронного катода (АЭК) в ЭВП сопровождается ионной бомбардировкой его поверхности, адсорбцией и десорбцией ионов и молекул остаточных газов, поверхностной миграцией атомов и т.п. Стабильность работы автоэлектронных катодов чрезвычайно чувствительна к изменению геометрии катода и к состоянию его поверхности. В зависимости от конкретной конструкции и режима эксплуатации АЭК перечисленные процессы, порознь или в некоторой совокупности, приводят к ряду эффектов, изменяющих режим его работы. К этим эффектам относятся: катодное распыление материала эмиттера, изменение количества и расположение микровыступов, изменение работы выхода электронов, разогрев катода и механические напряжения.

Таким образом, анализ работ по автоэлектронной эмиссии показывает, что материалы АЭК должны обладать определенной совокупностью свойств: низкими и стабильными значениями работы выхода электронов, малым коэффициентом катодного распыления, высоким значением механической прочности, высокой электро- и теплопроводностью. Кроме того, материалы должны быть технологичными и доступными.

Так как автоэлектронная эмиссия осуществляется с эмиссионных выступов, где реализуется наибольшая напряженность электрического поля, то очевидным для повышения деградационной стойкости автокатодов является необходимость снижения токовой нагрузки на каждый из них. Максимальное значение такой нагрузки зависит от свойств используемого многоострийного эмиттерного материала [4, 5].

Идеальными электрофизическими свойствами для применения в качестве долговечных высокостабильных автоэмиссионных катодов обладает нанокристаллический алмаз, у которого кроме традиционных свойств алмаза, присущих массивному кристаллическому состоянию, присутствуют квантовые эффекты, характерные для низкоразмерных систем [6]. Достоинства его заключаются в сочетании рекордно высоких дрейфовой скорости носителей тока и электрической прочности кристаллов с высокой теплопроводностью (2000 Вт/м·К, что в 5 раз превышает теплопроводность меди) [7]. Практически это выражается в том, что для автоэмиссии можно использовать сильные электрические поля без опасения, что материал катода разрушится под влиянием импульса тока или джоулева тепла. Перспективны также его уникальные электронно-эмиссионные свойства, связанные с отрица-

тельным электронным сродством, которое присуще широкозонным полупроводникам [8–10].

Благодаря этим свойствам сотрудниками Аргонской национальной лаборатории (США) показано, что нанокристаллические алмазные покрытия nanoострий и пленки, полученные с использованием неравновесной микроволновой плазмы, способны обеспечивать чрезвычайно высокую плотность тока (до 60–100 мкА на острие!) и стабильность.

В работе [11] с использованием традиционных микроэлектронных технологий разработана технология изготовления многоострийных автоэммиттеров с алмазным покрытием. Эмиттеры представляют собой кремниевые острия диаметром от 1 до 10 мкм, с длиной (высотой) не менее 10 мкм, с радиусом закругления при вершине менее 10 нм, углом при вершине менее 30°, выполненные из нитевидных кристаллов кремния, эпитаксиально выращенных на монокристаллической кремниевой подложке.

Большая высота и малый радиус закругления вершины автоэлектронных эмиттеров обеспечивают большой коэффициент усиления поля. Вместе с тем алмазные частицы на вершине или алмазоподобные пленочные покрытия, обладающие пониженной эффективной работой выхода, в сочетании с указанными характеристиками эмиттеров обеспечивают низкие рабочие напряжения, снижают требования к рабочему вакууму из-за низкого коэффициента катодного распыления, способствуют повышению деградационной стойкости катода [12].

Однако простые расчеты показывают, что полученные острия имеют поверхностную плотность в интервале от 10^3 до 10^4 см⁻². При этом для получения плотности тока до 100 А/см² и выше токовая нагрузка на каждый эмиссионный центр должна составить 10^4 – 10^5 мкА. Согласно имеющимся современным мировым достижениям и теоретическим оценкам такие автоэмиссионные матрицы в принципе не могут обеспечить получение заданных плотностей автоэмиссионных токов.

Таким образом, для получения высокостабильных и деградационно стойких эмиттеров с плотностью автоэмиссионного тока до 100 А/см² и выше необходимо иметь многоострийные катодные материалы с поверхностной плотностью острий не менее чем 10^6 – 10^8 см⁻². При этом токовая нагрузка на каждое острие может составить от 1 до 100 мкА, что согласно известным литературным данным является достижимым при использовании острийных алмазных эмиттеров.



При поверхностной плотности острий 10^6 – 10^8 см⁻² период их расположения должен быть меньше 10 и лучше – меньше 1 мкм. С точки зрения использования современных литографических микроэлектронных технологий создание таких многоострийных матриц представляется вполне реализуемой задачей. Однако это приведет к неоправданному удорожанию их стоимости.

Решение этой проблемы, как и в случае разработки промышленных технологий получения квантовых точек [13], может быть достигнуто разработкой новых технологий создания алмазных многострийных катодных материалов с использованием явлений самоорганизации. При этом должны быть решены вопросы транспорта электронов к эмитирующим центрам, так как сам по себе алмаз является инертным материалом и хорошим диэлектриком.

Вместе с тем современные фундаментальные исследования углеродных материалов ставят под сомнение саму возможность получения нанокристаллитов алмаза с использованием микроэлектронных вакуумных технологий. Так, в литературе широко обсуждается изменение фазового состояния углерода в связи с уменьшением размера частиц – может ли быть устойчивым углерод в виде алмаза вместо графита? Основная трудность заключается в большой поверхностной энергии алмаза, которая, с одной стороны, является причиной низкой устойчивости частиц размером менее 10 нм и вынуждает систему нанокристаллитов снижать общую энергию путем, например, коагуляции, с другой, дает энергетическую возможность для перехода графит–алмаз, так как приведенная на моль объемных атомов величина поверхностной энергии составляет несколько сотен кДж/моль. Такая энергия способна повлиять на фазовое состояние углерода.

В работе [14] проанализирована поверхностная энергия алмаза, известная в литературе по первопринципным расчетам, а также из экспериментов по скалыванию и смачиванию. С использованием термохимических и термодинамических методов рассмотрена энергетика нанокристаллов алмаза различного габитуса с гидрированной и окисленной поверхностью. Результаты расчетов свидетельствуют о том, что их поверхностная энергия может становиться отрицательной. С другой стороны, эксперименты по смачиванию в различных атмосферах не указывают на какие-либо существенные изменения поверхностной энергии алмаза в сравнении с графитом в инертной атмосфере и атмосфере водорода.

Таким образом, согласно современным представлениям для получения наноструктурированных алмазных катодных материалов с поверхностной плотностью алмазных нанокристаллитов не менее чем 10^6 – 10^8 см⁻² предстоит определить фундаментальные факторы, которые позволят осуществить поиск условий низкотемпературного синтеза и кинетических преимуществ в получении углеродных материалов различных аллотропных модификаций, содержащих атомы углерода в sp^2 и sp^3 валентном состоянии гибридизации, и определить их роль и механизм при формировании наноконпозиционных алмазграфитовых структур.

Следует отметить также, что, согласно литературным данным, флуктуация тока с одного автоэмиссионного острия составляет около 50%. По законам статистики большое количество острий уменьшает флуктуации общего тока, которая для таких концентраций эмиссионных центров не превысит 1%.

Экспериментальной целью работы было исследование возможностей получения с использованием микроволновой плазмы композиционных пленочных структур на основе графита с включениями алмазных нанокристаллитов с поверхностной плотностью не менее 10^6 – 10^8 см⁻².

Материалы и методы

Плазмохимическое осаждение углеродных структур проводилось в вакуумной установке с использованием СВЧ ионно-плазменного источника на частоте 2.45 ГГц [15, 16]. Мощность СВЧ-излучения и индукция магнитного поля составляли 250 Вт и 875 Гс. Величина магнитного поля обеспечивала выполнение условий электронного циклотронного резонанса, при котором степень ионизации плазмы составляла около 5%. Осаждение осуществлялось на кварцевые и поликорковые подложки с использованием в качестве рабочего вещества паров этанола при давлении от 0.05 до 1.0 Па. Подложки в экспериментах нагревались до температуры $300 \pm 10^\circ\text{C}$. Исследования углеродных структур осуществлялись с использованием методов атомно-силовой и электронной микроскопии, а также рентгеноструктурного анализа и комбинационного рассеяния света (КРС).

В результате проведенных исследований определены области режимов, обеспечивающих как раздельное получение углеродных пленочных структур заданной аллотропной модификации (алмазные и графитовые), так и



нанокристаллических структур, содержащих алмазную и графитовую фазы в различных объемных соотношениях. Установлено, что при температурах подложек выше 200°C в области давлений паров этанола между конденсацией в

СВЧ плазме алмазных и графитовых пленочных структур наблюдалось осаждение наноккомпозитных углеродных покрытий, представляющих собой графитовую матрицу с включениями алмазоподобных нанокристаллитов (рис. 1 и 2).

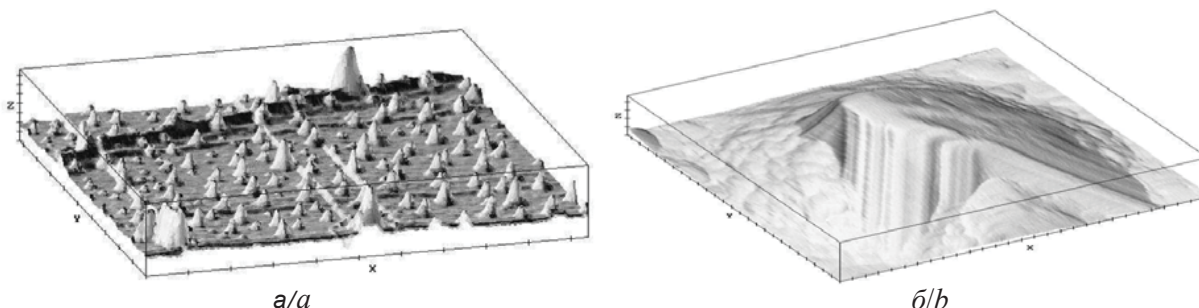


Рис. 1. АСМ-изображение наноалмазной углеводородной матрицы (а) (масштаб: X, Y: 1 мкм, Z: 0.1 мкм) и наноалмазного кристаллита в ней (б) (масштаб: X, Y: 0.1 мкм, Z: 0.01 мкм)

Fig. 1. AFM-image of a nano-diamond hydrocarbon matrix (a) (scale: X, Y: 1 μm, Z: 0.1 μm.) and a nano-diamond crystallite in it (b) (scale: X, Y: 0.1 μm, Z: 0.01 μm)

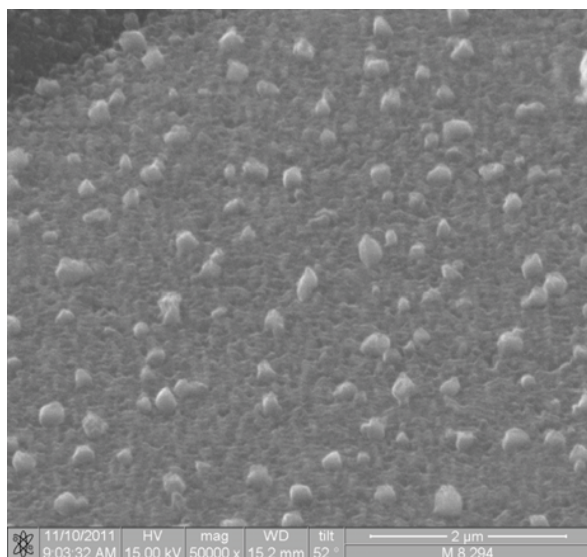


Рис. 2. СЭМ-изображение наноккомпозитной алмазграфитовой пленки

Fig. 2. SEM-image of the nanocomposite diamond-graphite film

Их размер и концентрация зависят от режима осаждения. Рентгеноструктурные исследования показали присутствие в полученных углеродных покрытиях включений мелкокристаллической фазы графита (002), алмазоподобной фазы кубической ориентации (111) и гексагональных решеток трех различных структурных модификаций (лонсдейлит, C(20H) и др.). Исследования с использованием сканирующего электронного микроскопа фирмы «JEOL» (Япония) образцов, полученных в режимах СВЧ плазмы с

положительным смещением, показали наличие интенсивной катодолуминесценции в видимом спектральном диапазоне. Как известно, это свидетельствует о том, что кроме атомов углерода в состоянии sp^2 гибридизации, как в графите и графене, в структуре находятся также атомы углерода в состоянии sp^3 гибридизации, как в алмазе или метане. Эти результаты подтверждены данными КРС.

Результаты и их обсуждение

Обнаруженный эффект самоорганизации алмазных нанокристаллитов в графитовых и полимероподобных углеводородных матрицах обусловлен следующим. Микроволновая плазма в диапазоне давлений паров этанола от 0.01 до 0.5 Па за счет изменения частоты столкновений и вводимой мощности позволяет генерировать широкий энергетический спектр свободных электронов. В результате их неупругих столкновений с молекулами плазмообразующего газа формируются ионы и атомы углерода различных степеней возбуждения, которые в результате термоударов на холодной подложке и локальных пересыщений образуют зародыши новой фазы той или иной аллотропной модификации. При этом вероятность зарождения наноалмазов возрастает, поскольку преобладающими при их образовании являются не термодинамические факторы, а процессы физической кинетики [17].

Установлено экспериментально и затем обосновано с использованием кластерной модели



структуры аморфного углерода влияние режима осаждения алмазографитовых пленочных структур в плазме паров этанола на их автоэмиссионные характеристики.

При нулевом и/или отрицательном смещении на подложкодержателе в процессах плазмохимического синтеза в полученных углеродных структурах увеличивается содержание связанного водорода в виде моногидридных и дигидридных связей. Активное поступление водорода в процессе роста препятствует термодинамически равновесной конденсации графитовой фазы и усиливает влияние кинетических факторов, которые способствуют образованию фаз со смешанными sp^3 - и sp^2 -связями. В спектрах комбинационного рассеяния света (КРС спектрах) этих пленок (кривая 2 на рис. 3) наблюдается достаточно широкая полоса в области 1330 см^{-1} , что свидетельствует о большом разбросе по размерам образующихся π -связанных кластеров, которые характерны для графитовых структур, а также небольшие гауссоподобные выступы в области 1120 и 1180 см^{-1} , которые соответствуют наноалмазной модификации углерода. При положительных смещениях поступление ионизированного водорода в пленку уменьшается и процесс ее роста протекает в более термодинамических равновесных условиях. В спектрах КРС этот факт выражается в том, что полоса в области 1330 см^{-1} становится более

узкой и сильной по сравнению с пиком в области 1580 см^{-1} (кривая 1 на рис. 3). Трансформация полосы в области 1330 см^{-1} по сравнению с той же полосой в КРС спектре углеродных пленок, полученных при отрицательных смещениях, происходит за счет отсутствия полосы 1250 см^{-1} , которая обусловлена колебаниями С–С связей в узлах разветвления структуры. Такая трансформация КРС пиков свидетельствует о более однородных и больших по размерам π -связанных графитовых кластерах, а также об уменьшении разветвленности структуры и лучшей локализации их системы сопряжения (рис. 4).

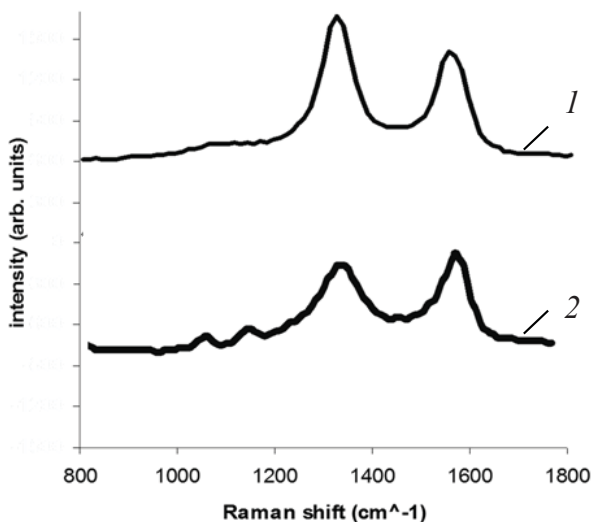
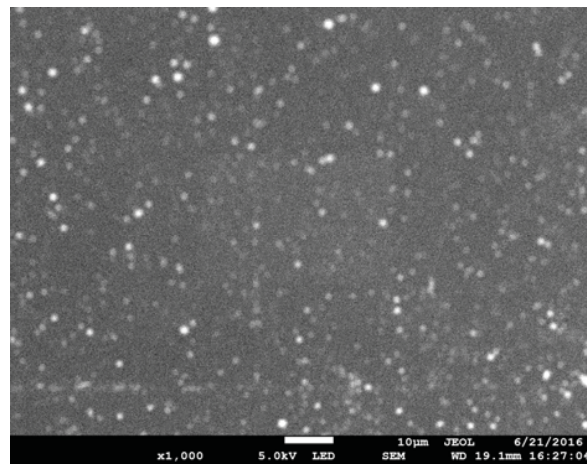
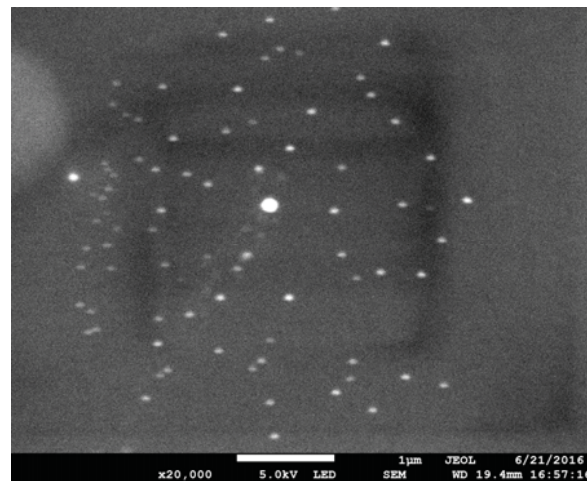


Рис. 3. Спектры КРС для углеродных пленок, полученных при различных смещениях в СВЧ плазме паров этанола: 1 – $U = +200\text{ В}$, 2 – $U = -300\text{ В}$

Fig. 3. Raman spectra for carbon films obtained at different biases in the microwave plasma of ethanol vapor: 1 – $U = +200\text{ V}$, 2 – $U = -300\text{ V}$



a/a



b/b

Рис. 4. СЭМ-изображения нанокomпозитных алмазографитовых пленочных структур с поверхностной плотностью наноалмазных включений $10^6\text{--}10^8\text{ см}^{-2}$, полученных при различных увеличениях: а – $\times 1000$, б – $\times 20000$

Fig. 4. SEM-images of nanocomposite diamond-graphite film structures with a surface density of nano-diamond inclusions of $10^6\text{--}10^8\text{ см}^{-2}$, obtained at various magnifications: а – $\times 1000$, б – $\times 20000$



Это способствует уменьшению энергии активации проводимости в полученной композитной структуре и улучшению условий доставки электронов к наноалмазным кристаллитам, которые, как говорилось выше, обладают по сравнению с графитовыми наноструктурами пониженной эффективной работой выхода и более высокой деградационной стойкостью. В результате этого за счет повышения прозрачности потенциальных барьеров, как в объеме, так и на поверхности углеродной структуры, уменьшается порог электрического поля, после приложения которого пленки начинают эмитировать электроны. Полученное таким образом уменьшение рабочих напряжений автоэмиссии позволило увеличить запас электрической прочности синтезированных пленочных алмазографитовых структур и получить ленточные источники холодных электронов с плотностью автоэмиссионного тока в импульсе более 100 А/см² [18].

Заключение

Разработанная технология плазмохимического осаждения наноалмазографитовых пленочных структур позволяет формировать эмиттеры холодных электронов при температурах от 250 до 350°C. Это дает возможность совместить ее с другими технологиями микроэлектронного производства. Основными областями применения композиционных наноалмазографитовых материалов являются создание на их основе элементной базы радиационно-стойкой вакуумной микроэлектроники, энергоэффективных источников белого света, плоских катодолуминоцентных экранов и дисплеев.

Список литературы

- Mittal G., Lahiri I. Recent progress in nanostructured next-generation field emission devices // J. Phys. D : Appl. Phys. 2014. Vol. 47. P. 323001. DOI: 10.1088/0022-3727/47/32/323001
- Kumar S., Duesberg G. S., Pratap R., Raghavan S. Graphene field emission devices // Appl. Phys. Lett. 2014. Vol. 105. P. 103107. DOI: 10.1063/1.4895022
- Filip V., Filip L. D., Hei Wong. Review on peculiar issues of field emission in vacuum nanoelectronic devices // Solid-State Electronics. 2017. Vol. 138. P. 3–15. DOI: 10.1016/j.sse.2017.09.010
- Cichy B., Gorecka-Drzazga A. Electron field emission from microtip arrays // Vacuum. 2008. Vol. 82, iss. 10. P. 1062–1068. DOI: 10.1016/j.vacuum.2008.01.040
- Castro C. P., Assis T. A. Degradation of a large area field emitter : Correspondence between linearity and saturation in Fowler-Nordheim plots and unorthodox field electron emission // Vacuum. 2018. Vol. 152. P. 50–56. DOI: 10.1016/j.vacuum.2018.03.001
- Yinhang Zhang Kyong, Yop Rhee, David Hui, Soo-Jin Park. A critical review of nanodiamond based nanocomposites : Synthesis, properties and applications // Composites Part B : Engineering. 2018. Vol. 143. P. 19–27. DOI: 10.1016/j.compositesb.01.028
- Алмазы в электронной технике : сб. ст. / отв. ред. В. Б. Квасков. М. : Энергоатомиздат, 1990. 248 с.
- Елинсон М. И., Васильев Г. Ф. Ненакаливаемые катоды. М. : Наука, 1974. 278 с.
- Белл П. Эмиттеры с отрицательным электронным средством. М. : Госэнергоиздат, 1973. 190 с.
- Dimitrov D. A., Smithe D., Cary J. R., Ben-Zvi I., Rao T., Smedley J., Wang E. Modeling electron emission and surface effects from diamond cathodes // J. Appl. Phys. 2015. Vol. 117. P. 055708. DOI: 10.1063/1.4907393
- Патент № 2074444 РФ. Матричный автоэлектронный катод и электронный прибор для оптического отображения информации / Гиваргизов Е. И., Жирнов В. В., Степанова А. Н., Обеленская Л. Н. МПК H01J 31/12. 1997. Бюл. № 2.
- Terranova M. L., Orlanducci S., Rossi M., Tamburri E. Nanodiamonds for field emission: state of the art // Nanoscale. 2015. Vol. 7. P. 5094. DOI: 10.1039/c4nr07171a
- Леденцов Н. Н., Устинов В. М., Шукин В. А., Копьев П. С., Алферов Ж. И., Бимберг Д. Гетероструктуры с квантовыми точками : получение, свойства, лазеры. Обзор // ФТП. 1998. Т. 32, № 4. С. 385 – 410.
- Спицын Б. В., Жевненко С. Н. Термохимия и термодинамика нанокристаллов алмаза // Углерод : фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии : сб. тез. докл. 10-й Междунар. конф. Троицк : Тривант, 2016. С. 429.
- Яфаров Р. К. Физика СВЧ вакуумно-плазменных нанотехнологий. М. : Физматлит, 2009. 216 с.
- Яфаров Р. К. Неравновесная СВЧ плазма низкого давления в научных исследованиях и разработках микро- и нанозлектроники // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2015. Т. 15, вып. 2. С. 16–31.
- Saravanan A., Huang B. R., Sankaran K. J., Keiser G., Kurian J., Tai N. H., Lin I. N. Structural modification of nanocrystalline diamond films via positive/negative bias enhanced nucleation and growth processes for improving their electron field emission properties // J. Appl. Phys. 2015. Vol. 117. P. 215307. DOI: 10.1063/1.4921875
- Яфаров Р. К., Нефедов Д. В., Шаныгин В. Я. Исследование планарно-торцевой автоэмиссии нанокompозитных углеродных покрытий с ультрадисперсными алмазами // Актуальные проблемы электронного приборостроения : материалы междунар. науч.-техн. конф. : в 2 т. Саратов : Амрит, 2018. Т. 1. С. 147–154.

Образец для цитирования:

Яфаров Р. К., Шаныгин В. Я., Нефедов Д. В. Углеродный пленочный нанокompозит для сильноточных полевых источников электронов // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2019. Т. 19, вып. 1. С. 68–75. DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-1-68-75>



Carbon Film Nanocomposite for High-Current Field Electron Sources

R. K. Yafarov, V. Ya. Shanygin, D. V. Nefedov

Ravil K. Yafarov, <https://orcid.org/0000-0001-6678-511X>, Saratov Branch of Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, 38 Zelenaya Str., Saratov 410019, Russia, pirpc@yandex.ru

Vitaliy Ya. Shanygin, <https://orcid.org/0000-0001-8445-6491>, Saratov Branch of Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, 38 Zelenaya Str., Saratov 410019, Russia, vitairerun@mail.ru

Denis V. Nefedov, <https://orcid.org/0000-0002-8695-5777>, Saratov Branch of Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, 38 Zelenaya Str., Saratov 410019, Russia, nefedov_dv@rambler.ru

Background and Objectives: Requirements and problems are formulated when creating cathode materials for high-current emission electronics. It has been shown that to create autocathodes with a current density of up to 100 A/cm² and above, the development of new nanostructured carbon materials with a surface density of nanodiamond edges of not less than 10⁶–10⁸ cm⁻² is necessary. Using a non-equilibrium low-pressure microwave plasma, the regions of regimes for obtaining carbon film coatings containing the diamond and graphite phases in various volume ratios are determined. **Materials and Methods:** Plasma-chemical deposition of carbon structures was carried out in a vacuum unit using a microwave ion-plasma source at a frequency of 2.45 GHz. Deposition was carried out on quartz and polycore substrates using ethanol vapor as a working substance at a pressure of from 0.05 Pa to 1.0 Pa. The substrates in the experiments were heated to a temperature of 300 ± 10° C. Studies of carbon structures were carried out using atomic-force and electron microscopy, as well as X-ray analysis and Raman scattering. **Results:** It was established experimentally and then substantiated using a cluster model of the structure of amorphous carbon, the influence of the mode of deposition of diamond-graphite film structures in the plasma of ethanol vapor on their field emission characteristics. The formation of more uniform and larger π-bonded graphite clusters helps to reduce the activation energy of conductivity in the composite structure and to improve the conditions of electron delivery to nanodiamond crystallites, which have a lower effective work function and higher degradation resistance. **Conclusion:** The developed technology of plasma-chemical deposition of nano-diamond graphite film structures allows the formation of emitters of cold electrons at temperatures from 250 to 350° C. This makes it possible to combine it with other microelectronic production technologies.

Keywords: microwave plasma, diamond crystallites, self-organization, field emission of electrons.

References

1. Mittal G., Lahiri I. Recent progress in nanostructured next-generation field emission devices. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2014, vol. 47, pp. 323001. DOI: 10.1088/0022-3727/47/32/323001
2. Kumar S., Duesberg G. S., Pratap R., Raghavan S. Graphene field emission devices. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 105, pp. 103107. DOI: 10.1063/1.4895022
3. Filip V., Filip L. D., Hei Wong. Review on peculiar issues of field emission in vacuum nanoelectronic devices. *Solid-State Electron.*, 2017, vol. 138, pp. 3–15. DOI: 10.1016/j.sse.2017.09.010
4. Cichy B., Gorecka-Drzazga A. Electron field emission from microtip arrays. *Vacuum*, 2008, vol. 82, iss. 10, pp. 1062–1068. DOI: 10.1016/j.vacuum.2008.01.040
5. Castro C. P., Assis T. A. Degradation of a large area field emitter: Correspondence between linearity and saturation in Fowler-Nordheim plots and unorthodox field electron emission. *Vacuum*, 2018, vol. 152, pp. 50–56. DOI: 10.1016/j.vacuum.2018.03.001
6. Yinhang Zhang Kyong, Yop Rhee, David Hui, Soo-Jin Park. A critical review of nanodiamond based nanocomposites: Synthesis, properties and applications. *Composites Part B*, 2018, vol. 143, pp. 19–27. DOI: 10.1016/j.compositesb.01.028
7. *Almazy v elektronnoy tekhnike* [Diamonds in electronics]: sb. st. Otv. red. V. B. Kvaskov. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1990. 248 p. (in Russian).
8. Elinson M. I., Vasil'ev G.F. *Nenakalivaemye katody* [Non-hot cathodes]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 278 p. (in Russian).
9. Bell R. *Emittery s otricatel'nyy elektronnyy srodstvom* [Emitters with negative electron affinity]. Moscow, Gosenergoizdat Publ., 1973. 190 p. (in Russian).
10. Dimitrov D. A., Smithe D., Cary J. R., Ben-Zvi I., Rao T., Smedley J., Wang E. Modeling electron emission and surface effects from diamond cathodes. *J. Appl. Phys.*, 2015, vol. 117, pp. 055708. DOI: 10.1063/1.4907393
11. Givargizov E. I., Zhirmov V. V., Stepanova A. N., Obelenskaya L. N. *Matrichnyy avtoelektronnyy katod i elektronnyy pribor dlya opticheskogo otobrazheniya informatsii* [Matrix autoelectronic cathode and electronic device for optical information display]. Patent RF no. 2074444, MPK H01J 31/12, 1997 (in Russian).
12. Terranova M. L., Orlanducci S., Rossi M., Tamburri E. Nanodiamonds for field emission: state of the art. *Nanoscale*, 2015, vol. 7, pp. 5094. DOI: 10.1039/c4nr07171a
13. Ledentsov N. N., Ustinov V. M., Shchukin V. A., Kop'ev P. S., Alferov Zh. I., Bimberg D. Quantum dot heterostructures: Fabrication, properties, lasers (Review). *Semiconductors*, 1998, vol. 32, iss. 4, pp. 385–410.
14. Spitsyn B. V., Zhevnenko S. N. Termokhimiya i termodinamika nanokristallov almaza [Thermochemistry and thermodynamics of diamond nanocrystals]. *Uglerod: fundamental'nyye problemy nauki, materialovedeniye, tekhnologii: sb. tezisov dokladov 10-y mezhdunar. konf. Troitsk, Trovant Publ.*, 2016. 429 p. (in Russian).
15. Yafarov R. K. *Fizika SVCh vakuumno-plazmennyy nanotekhnologii* [Physics of microwave vacuum plasma nanotechnology]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2009. 216 p. (in Russian).



16. Yafarov R. K. Nonequilibrium the Microwave Plasma of Low Pressure in Scientific Researches and Development Micro and Nanoelectronics. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Physics*, 2015, vol. 15, iss. 2, pp. 16–31 (in Russian).
17. Saravanan A., Huang B. R., Sankaran K. J., Keiser G., Kurian J., Tai N. H., Lin I. N. Structural modification of nanocrystalline diamond films via positive/negative bias enhanced nucleation and growth processes for improving their electron field emission properties. *J. Appl. Phys.*, 2015, vol. 117, pp. 215307. DOI: 10.1063/1.4921875
18. Yafarov R. K., Nefedov D. V., Shanygin V. Ya. Issledovaniye planarno-tortsevoy avtoemissii nanokompозитnykh uglerodnykh pokrytiy s ul'tradispersnymialmazami [Investigation of the planar-end field emission of nanocomposite carbon coatings with ultrafine diamonds]. *Materialy mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii "Aktual'nyye problemy elektronnoy priborostroyeniya": v 2 t.* [International conference on Actual problems of electron devices engineering: in 2 vols.]. Saratov, Amirit Publ., 2018, vol. 1, pp. 147–154 (in Russian).

Cite this article as:

Yafarov R. K., Shanygin V. Ya., Nefedov D. V. Carbon Film Nanocomposite for High-Current Field Electron Sources. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Physics*, 2019, vol. 19, iss. 1, pp. 68–75 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-1-68-75>



УДК 539.234

Влияние плазмохимической модификации поверхности на поперечный электронный транспорт и вольт-амперные характеристики кремниевых структур металл–диэлектрик–полупроводник



Р. К. Яфаров, Д. В. Нефедов

Яфаров Равиль Кяшшафович, доктор технических наук, заведующий лабораторией субмикронной электронно-ионной технологии, Саратовский филиал Института радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН, rigrc@yandex.ru

Нефедов Денис Владимирович, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории субмикронной электронно-ионной технологии, Саратовский филиал Института радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН, nefedov_dv@rambler.ru

Исследуются закономерности модификации вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) за счет формирования встроенных поверхностных потенциалов. Поверхностные потенциалы образуются при получении атомарно чистой поверхности кристаллов кремния с использованием микроволновой плазменной микрообработки. Целью работы является исследование влияния плазменной микрообработки в различных химически активных газовых средах на свойства кремниевых МДП структур. Микроволновая плазменная микрообработка подзатворной области проводилась в среде хладона-14 или аргона. Далее на подзатворную область структуры в том же технологическом цикле последовательно осаждались герметизирующий туннельно тонкий (10–20 нм) слой карбида кремния и слой диоксида кремния толщиной 0.5 мкм. На области стока и истока осаждался слой аморфного кремния толщиной 20 нм. В ходе измерения вольт-амперных характеристик экспериментально установлено и предложена интерпретация влияния поверхностных потенциалов на перенос электронов и крутизну вольт-амперных характеристик кремниевых устройств металл–диэлектрик–полупроводник.

Ключевые слова: микроволновая плазма, металл–диэлектрик–полупроводник, встроенные поверхностные потенциалы, перенос электронов.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-1-76-82>

Введение

Важной особенностью полупроводников является сильная зависимость их электрических и оптических свойств от состояния поверхности и способов поверхностной обработки [1]. При любых поверхностных обработках полупроводниковые кристаллы-подложки помимо собственных поверхностных состояний, обусловленных прерыванием периодичности

потенциала кристаллической решетки, приобретают и другие, несобственные поверхностные состояния, обусловленные возмущением потенциала идеальной атомно-чистой поверхности [2]. Наличие локальных поверхностных уровней энергии приводит к тому, что электроны и дырки могут «прилипнуть» к поверхности, образуя поверхностный электрический заряд. При этом под поверхностью формируется равный по величине и противоположный по знаку пространственный заряд, который приводит к перераспределению подвижных носителей заряда и изменению приповерхностных свойств полупроводников [3]. Подобная электронная модификация проявляется в ослаблении явлений, связанных с использованием эффектов поля, люминесценции, фото- и поверхностной проводимости, в изменении работы выхода [4, 5].

Цель работы – исследование влияния плазменной микрообработки в различных химически активных газовых средах на свойства кремниевых МДП структур.

Материалы и методы

В экспериментах использовались кристаллы кремния (100) различных типов проводимости с удельным сопротивлением 0.01... 0.02 Ом·см. После низкоэнергетичного СВЧ плазмохимического травления [6, 7] в среде хладона-14 или аргона на подзатворную область структуры в том же технологическом цикле осаждались последовательно герметизирующий туннельно тонкий (10–20 нм) слой карбида кремния и слой диоксида кремния толщиной 0.5 мкм. На области стока и истока осаждался слой аморфного кремния толщиной 20 нм. Затем на все области наносились металлические контакты. Фиксирование данных измерений производилось с применением АЦП. Подача напряжений осуществлялась с помощью двухканального блока фирмы ATEN APS3005S-3D (Китай).



Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены ВАХ МДП структур при положительной полярности напряжения на затворе для кристаллов кремния *p*-типа и отрицательной полярности для кристаллов кремния *n*-типа после их плазменного травления в различных плазмообразующих средах. Видно, что для кристаллов *p*-типа при разности потенциалов исток-сток около 3.5 В наблюдается пересечение ВАХ. При $U < 3.5$ В большие токи при одинаковых напряжениях реализуются при травлении

кристаллов кремния в плазме хладона-14. При $U = 2-2,5$ В крутизна ВАХ на структуре, обработанной в плазме аргона, увеличивается и при $U > 3.5$ В токи при травлении в плазме аргона превышают токи в структурах, обработанных в плазме хладона-14. При плазменной обработке кристаллов кремния *n*-типа в среде хладона-14 с отрицательным потенциалом на затворе начало роста тока происходит при меньшем на 3.5–4 В напряжении между истоком и стоком, чем в плазме аргона.

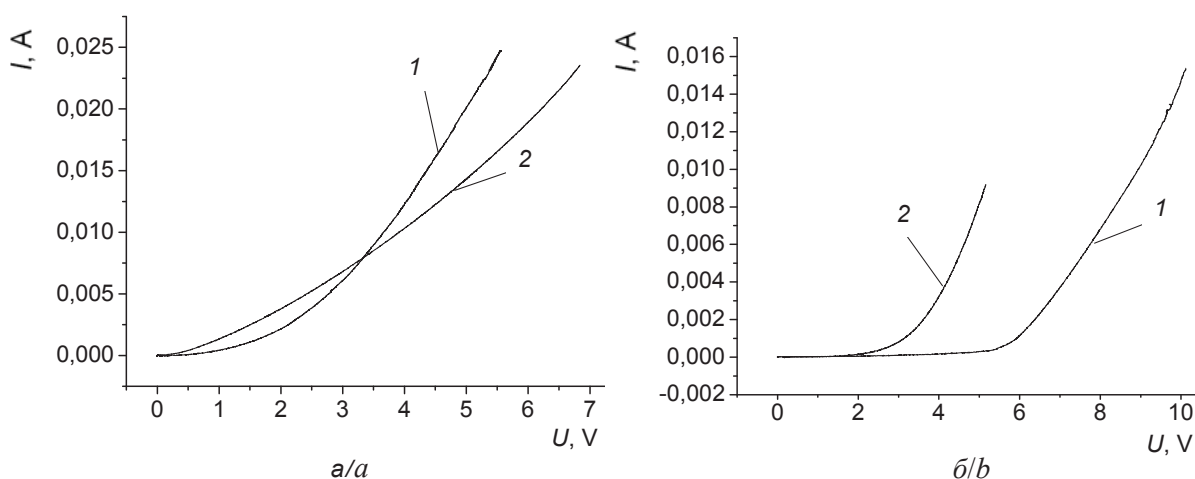


Рис. 1. ВАХ МДП структур при положительной полярности напряжения на затворе для кристаллов кремния *p*-типа (а) и отрицательной полярности для кристаллов кремния *n*-типа после микроволнового плазмохимического травления в различных плазмообразующих средах: 1 – аргоне; 2 – хладоне-14

Fig. 1. VAC of MIS structures with a positive voltage polarity at the gate for *p*-type silicon crystals (a) and a negative polarity for *n*-type silicon crystals (b) after microwave plasma-chemical etching in various plasma-forming media: 1 – argon, 2 – freon-14

Полученные закономерности изменения ВАХ МДП структур в зависимости от вида плазмообразующей среды при плазменном травлении кристаллов кремния могут быть интерпретированы следующим образом. При использовании низкоэнергетичной плазмы аргона травление пластин кремния осуществляется по ионно-физическому механизму за счет распыления атомов кремния и частиц его естественного окисла ускоренными ионами. За счет инертности аргона какие-либо химические связи с поверхностными атомами кремния не образуются. В результате этого поверхность кремния приобретает структуру и плотность оборванных (ненасыщенных) связей, характерных для атомно-чистой поверхности кремния заданной кристаллографической ориентации [5]. При этом первоначальная плотность ненасыщенных связей для атомно-чистых поверхностей кремния заданной кристаллографической ориентации остается неизменной для кристаллов обоих типов проводимостей.

При ионно-плазменной обработке кремния в плазме хладона-14 (CF_4) химически активными частицами являются ионы C^+ , CF_n^+ , где $n = 1..4$, а также радикалы CF_n и нейтральные атомы фтора, которые при хемосорбции образуют адкомплексы Si-C и Si-F [3–6]. Хемосорбированные комплексы Si-C и Si-F имеют сильные энергии химической связи (4.55 и 5.6 эВ соответственно) и пассивируют часть оборванных (ненасыщенных) химических связей поверхностных атомов кремния, уменьшая их поверхностную плотность (рис. 2).

Формирование ненасыщенных электронных связей при плазмохимическом травлении приводит к появлению локализованных на поверхности полупроводника состояний, которые в зависимости от степени сродства к электрону и дырке, положения уровня Ферми на поверхности могут проявлять себя как донорные или акцепторные ловушки захвата или рекомбинационные центры [4, 8]. Прочность ненасыщенных

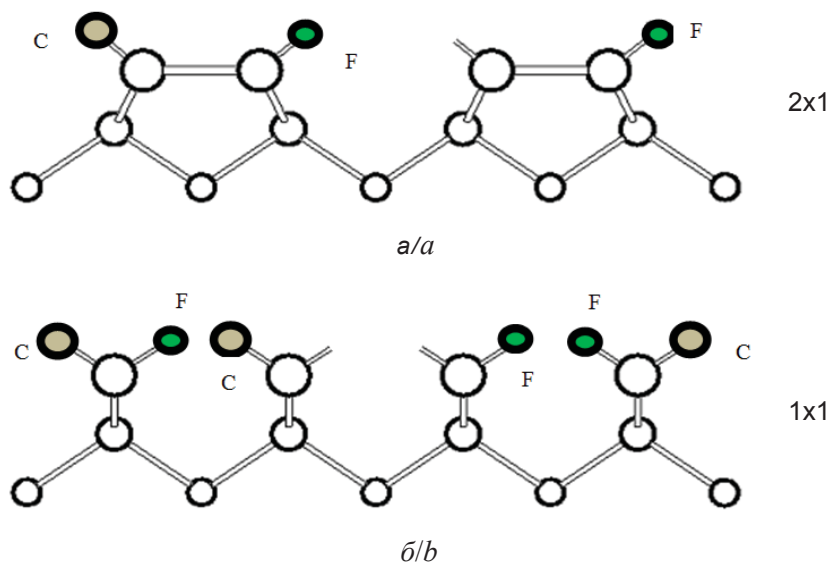


Рис. 2. Схема расположения хемосорбированных атомов углерода и фтора на поверхностях Si(100) после плазменной обработки в хладоне: а – после димерной реконструкции Si (100) 2×1; б – идеальной нереконструированной Si (100) 1×1
Fig. 2. Layout of chemisorbed carbon and fluorine atoms on Si (100) surfaces after plasma treatment in freon: a – after dimeric reconstruction of Si (100) 2×1, b – ideal unreconstructed Si (100) 1×1

электронных связей существенно меньше, чем прочность насыщенных ковалентных связей, которые имеют место в равновесных электронных конфигурациях объемных атомов. Кроме того, присутствие электронных поверхностных состояний на поверхности полупроводника возмущает электронную структуру в объеме и делает ее энергетически невыгодной. Поэтому поверхностные атомы кремния, имеющие ненасыщенную химическую связь, действуют как дырочные ловушки, заряжаясь положительно при отдаче электрона в валентную зону полупроводника (такие поверхностные состояния, как известно, называются донорными). Это приводит к образованию на поверхности трехвалентного кремния с положительным зарядом, поверхностная плотность которого, как показано выше, зависит от вида плазмообразующей среды. При СВЧ плазменной обработке кремния в атмосфере хладона-14 в результате образования адкомплексов Si-C и Si-F уменьшается, по сравнению с обработкой в аргоне, величина поверхностного заряда Q_{ss} и, как следствие, уменьшается величина встроенного поверхностного потенциала с направлением вектора электрического поля в глубь полупроводника. Для кристаллов кремния электронного типа проводимости за счет высокой электрокомпенсированности [5] встроенные поверхностные потенциалы существенно ниже, чем

для кристаллов дырочного типа проводимости, в которых электроны не являются основными носителями.

У акцепторных полупроводников наличие положительного поверхностного заряда приводит, как известно, к обеднению приповерхностной области основными носителями. Ширина области пространственного заряда Q_{sp} и сопротивление обедненного слоя тем больше, чем больше пространственный заряд, который в случае свободной поверхности и отсутствии внешних полей равен и противоположен по знаку заряду в поверхностных состояниях.

На рис. 3 приведены ВАХ поперечного электронного транспорта в гетероструктурах на основе кристаллов кремния (100) *p*-типа и туннельно-тонкой (герметизирующей) пленкой аморфного карбида кремния. Исследования проводились при прямой полярности подключения Si (100) *p*-типа к источнику питания. В качестве рабочих газов для плазмохимического удаления пленки естественного окисла кремния использовались хладон-14 и аргон. Осаждение аморфного гидрогенизированного карбида кремния (a-SiC:H) толщиной 10 нм производилось после плазменной очистки кристаллов в СВЧ плазме смеси паров этанола и моносилана. Затем на поверхность гетероструктуры методом вакуумного термического осаждения наносились

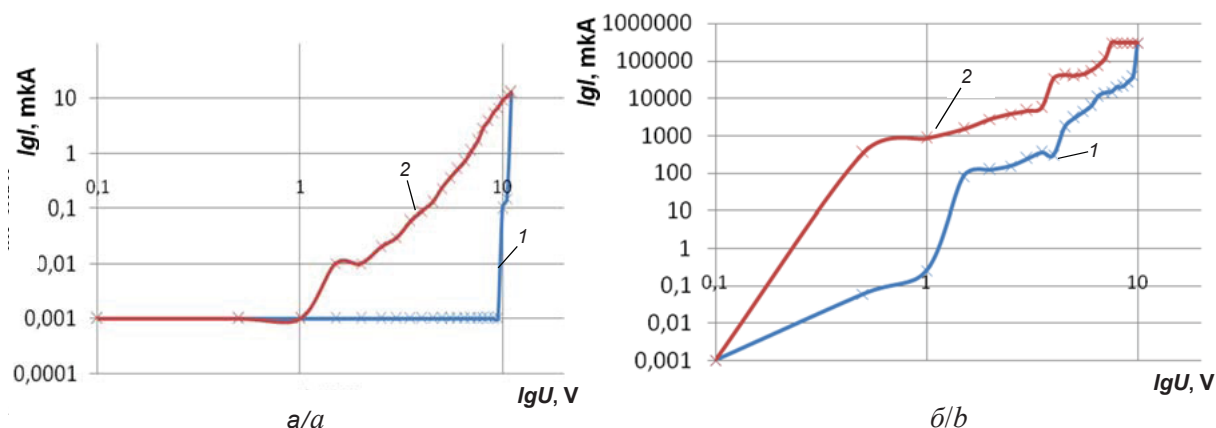


Рис. 3. ВАХ поперечного транспорта электронов в структурах a-SiC : H на кремнии (100) *p*-типа, полученных при прямом (1) и обратном (2) изменении напряжения после плазменного травления кристаллов кремния в СВЧ плазме различных газовых сред: *a* – аргон, *b* – хладон

Fig. 3. VAC of the transverse electron transport in a-SiC : H structures on *p*-type silicon (100) obtained by direct (1) and reverse (2) voltage changes after plasma etching of silicon crystals in the microwave plasma of various gaseous media: *a* – argon, *b* – freon

контактные площадки из алюминия диаметром 2 мм. Измерялись ВАХ образцов при изменении напряжения в интервале от 0 до 10 В в прямом и обратном направлениях. Можно видеть, что значение напряжения, при котором наблюдается начало роста тока, составляет около 10 В при травлении естественного оксидного покрытия кремния в плазме аргона, а при травлении в плазме хладона-14 задержки в росте тока не наблюдается. Причем участок начала роста токов после обработки в аргоне носит характер достаточно резкого (скачкообразного) переключения. Перепад токов при этом составляет около 4 порядков от начального уровня. После обработки пластин кремния в плазме хладона изменение токов в том же интервале изменения напряжений на гетероструктуре составляет более 8 порядков от исходного уровня. При изменении напряжения в обратном направлении токи через структуры во всех случаях выше, чем при изменении напряжения в прямом направлении.

Как известно [4, 9], подобные виды ВАХ характерны для токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ), которые имеют место в диэлектриках и высокоомных полупроводниковых материалах с ловушками захвата носителей. Согласно теории эти ловушки создают глубокие уровни энергии в запрещенной зоне (так что обратным тепловым выбросом электронов можно пренебречь) и равномерно распределены по объему полупроводника. Участок ВАХ с резким ростом тока, который по терминологии теории ТОПЗ называется участком «полного заполнения

ловушек» (ПЗЛ), является границей между режимом малых омических токов, существующих благодаря присутствию в полупроводниковой структуре некоторого количества равновесных электронов проводимости n_0 и сильных токов, соответствующих участку с линейным ростом тока, который по терминологии ТОПЗ называется «ловушечным квадратичным законом» (ЛКЗ). На участке малых омических токов инжектируемые в гетероструктуру из металлического контакта электроны захватываются ловушками – происходит формирование области пространственного заряда, индуцированное электрическое поле которого препятствует проникновению электронов из контакта в гетероструктуру. На участке ПЗЛ в начальный момент резкого увеличения тока от напряжения все ловушки оказываются заполненными инжектированными электронами, и тогда их концентрация в зоне проводимости начинает увеличиваться, что и приводит к резкому возрастанию тока. На следующем участке ВАХ в области сформировавшегося пространственного заряда токопроводящее состояние описывается законом Мотта.

Напряженность электростатических полей, созданных однократно ионизированными поверхностными атомами кремния, пропорциональна поверхностной плотности зарядов и может составлять, например, для $N_s = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ величину порядка 10^8 В/см [5]. В случае прямого подключения гетероструктуры на кремнии *p*-типа к источнику питания внутреннее поле, вызванное присутствием поверхностных



зарядов, будет направлено противоположно внешнему электрическому полю, что приводит к ослаблению последнего. Поэтому ток через структуру при изменении внешнего напряжения возникает только после того, как напряженность от внешнего поля превысит напряженность поля от встроенного заряда [10].

При плазменной обработке в хладоне-14 в результате образования адкомплексов Si-C и Si-F уменьшается внутреннее электрическое поле и, как следствие, степень обеднения приповерхностной области основными носителями. Вследствие этого порог «включения» проводимости в гетероструктуре после плазменной обработки подложки кремния в среде аргона выше, чем при обработке в хладоне-14.

В результате преодоления встроенного потенциала для обеспечения поперечного транспорта электронов в гетероструктуре «действующее» напряжение в системе уменьшается. Это уменьшение тем больше, чем больше величина встроенного потенциала. Вследствие этого при приложении одинаковой величины внешнего электрического поля величина тока через гетероструктуры с обработкой в различных плазмообразующих средах будет увеличиваться при переходе от аргона к хладону.

После преодоления внутреннего электростатического поля на границе полупроводника и a-SiC:H и заполнения всех ловушек в объеме структуры устанавливается термодинамически равновесный для данных условий транспорт носителей заряда, при котором инжектированный заряд носителей компенсирует все связанные электростатические заряды внутри объема структуры. Это состояние достигается после резкого увеличения тока на ВАХ. При изменении с этого момента внешнего электрического напряжения на исследуемой структуре в обратном направлении в результате снижения внешней инжекции происходит постепенное уменьшение пространственного заряда подвижных носителей. Это приводит к уменьшению тока через структуру, который, однако, остается большим, чем при таком же значении напряжения, но при изменении напряжения в прямом направлении, когда не все ловушки были заполнены. При еще меньших внешних напряжениях и концентрациях подвижных носителей, когда их пространственный заряд становится сравнимым с электростатическим внутренним потенциалом, подвижность носителей из-за изменения условий рассеяния резко падает.

Поэтому при обработке кремния в аргоне, где плотности поверхностных зарядов в отличие от обработки в хладоне наиболее высокие, наблюдается переключение в исходное «непроводящее» состояние. Напряжение переключения характеризует величину внутреннего электростатического поля [11].

При положительной полярности на затворе МДП структуры неосновные носители заряда в полупроводнике *p*-типа туннелируют в ловушечные центры на границе кристалла, частично нейтрализуя приложенный внешний потенциал. Так как при травлении в плазме аргона встроенный пространственный потенциал больше, чем при плазмохимическом травлении в среде хладона-14, то ослабление внешнего поля больше в случае аргона. Благодаря этому концентрация электронов в канале проводимости под затвором в случае аргона ниже и при одинаковой небольшой разности потенциалов исток-сток ток в структуре меньше по сравнению с обработкой в плазме хладона-14.

При увеличении разности потенциалов между истоком и стоком увеличивается дрейфовая скорость носителей заряда. В случае обработки в плазме хладона суммарное поле, действующее на электроны, больше. В результате этого среднее время свободного пробега электронов в области пространственного заряда уменьшается, и, как следствие, уменьшается их подвижность [4]. По сравнению с обработкой в плазме аргона это приводит к большему диффузному рассеянию электронов при соударениях с поверхностью и уменьшению скорости роста тока с увеличением разности потенциалов между истоком и стоком (см. рис.1).

В случае плазменной обработки кристаллов кремния *n*-типа в среде хладона-14 отрицательное суммарное поле затвора меньше, чем после обработки в среде аргона. Это меньше обедняет канал проводимости основными носителями. В результате этого тока ВАХ в случае обработки в аргоне начинают увеличиваться при более высоком напряжении, а абсолютные их значения уменьшаются. Смещение между ВАХ структур обработанных в плазме аргона и хладона составляет около 3 В (см. рис. 1, б).

Заключение

Влияние встроенного поверхностного потенциала на крутизну ВАХ МДП устройств на основе кристаллов кремния различных типов проводимости, а также величину их несим-



метричности при изменении полярности на затворе может быть использовано, например, при создании специализированных устройств записи и считывания информации, TVS диодов с несимметричной прямой и обратной ветвями ВАХ, других приборов и устройств наносистемной техники.

Список литературы

1. *Bhattacharyya R., Mukherjee C., Sushil Kumar, Dixit P. N.* Cold plasma processing for some novel material development // AIP Conference Proceedings. 2015. Vol. 1670. P. 020002. DOI: 10.1063/1.4926681
2. *Geissbuhler J., de Wolf S., Demareux B., Seif J. P., Alexander D. T., Barraud L., Ballif C.* Amorphous/crystalline silicon interface defects induced by hydrogen plasma treatments // Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 102. P. 231604. DOI: 10.1063/1.4811253
3. *Fujino Y., Kita K.* Estimation of near-interface oxide trap density at SiO₂/SiC metal-oxide-semiconductor interfaces by transient capacitance measurements at various temperatures // J. Appl. Phys. 2016. Vol. 120. P. 085710. DOI: 10.1063/1.4961871
4. *Бонч-Бруевич В. Л., Калашиников С. Г.* Физика полупроводников. М. : Наука, 1977. 672 с.
5. *Оура К., Лифшиц В. Г., Саранин А. А.* Введение в физику поверхности. М. : Наука, 2006. 490 с.
6. *Яфаров Р. К.* Неравновесная СВЧ плазма низкого давления в научных исследованиях и разработках микро- и нанoeлектроники // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2015. Т. 15, вып. 2. С. 16–31.
7. *Яфаров Р. К.* Физика СВЧ вакуумно-плазменных нанотехнологий. М. : Физматлит, 2009. 216 с.
8. *Mews M., Mader C., Traut S., Sontheimer T., Wunnicke O., Korte L., Rech B.* Solution-processed amorphous silicon surface passivation layers // Appl. Phys. Lett. 2014. Vol. 105. P. 122113. DOI: 10.1063/1.4896687
9. *Kudo T., Ito T., Nakajima A.* Characteristics of metal–oxide–semiconductor field-effect transistors with a functional gate using trap charging for ultralow power operation // J. Vac. Sci. Technol. B. 2013. Vol. 31. P. 012206. DOI: 10.1116/1.4773576
10. *Moore J. E., Dongaonkar S., Chavali R. V. K., Alam M. A., Lundstrom M. S.* Correlation of Built-In Potential and I–V crossover in Thin-Film Solar Cells // IEEE Journal of Photovoltaics. 2014. Vol. 4. iss. 4. P. 1138–1148. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2014.2316364
11. *Mueller F., Konstantaras G., van der Wiel W. G., Zwanenburger F. A.* Single-charge transport in ambipolar silicon nanoscale field-effect transistors // Appl. Phys. Lett. 2015. Vol. 106. P. 172101. DOI: 10.1063/1.4919110

Образец для цитирования:

Яфаров Р. К., Нефедов Д. В. Влияние плазмохимической модификации поверхности на поперечный электронный транспорт и вольт-амперные характеристики кремниевых структур металл–диэлектрик–полупроводник // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2019. Т. 19, вып. 1. С. 76–82. DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-1-76-82>

Influence of Plasma-Chemical Modification of the Surface on Transverse Electron Transport and VAC of Silicon MIS Structures

R. K. Yafarov, D. V. Nefedov

Ravil K. Yafarov, <https://orcid.org/0000-0001-6678-511X>, Saratov Branch of Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, 38 Zelenaya Str., Saratov 410019, Russia, pirpc@yandex.ru

Denis V. Nefedov, <https://orcid.org/0000-0002-8695-5777>, Saratov Branch of Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, 38 Zelenaya Str., Saratov 410019, Russia, nefedov_dv@rambler.ru

Background and Objectives: The laws governing the modification of the current-voltage characteristics of the metal-insulator-semiconductor structures due to the formation of embedded surface potentials are investigated. Surface potentials are formed when an atomically clean surface of silicon crystals is produced using microwave plasma micromachining. The aim of the work is to study the effect of plasma micromachining in various chemically active gaseous media on the properties of silicon MIS structures. **Materials and Methods:** In the experiments, silicon (100) crystals of various types of conductivity with a specific resistance of

0.01 ... 0.02 Ohm · cm were used. After low-energy microwave plasma-chemical etching in freon-14 or argon medium, the sequentially sealing tunnel-thin (10–20 nm) silicon carbide layer and silicon dioxide layer of 0.5 microns thick were deposited on the gate region of the structure in the same technological cycle. A layer of amorphous silicon with a thickness of 20 nm was deposited on the drain and source. Then metal contacts were applied to all areas. The measurement data were recorded using the ADC. The supply voltage was carried out using a two-channel block ATTEN APS3005S-3D. **Results:** With a positive polarity at the gate of the MIS structure, minority charge carriers in the p-type semiconductor tunnel into trap centers at the crystal boundary, partially neutralizing the applied external potential. Since the built-in spatial potential is larger during etching in the argon plasma than that with plasma-chemical etching in the freon-14 medium, the weakening of the external field is greater in the case of argon. In the case of plasma processing of n-type silicon crystals in the medium of freon-14, the negative total gate field is less than after the treatment in the argon medium. **Conclusion:** The influence of the built-in surface potential on the slope of the VAC of MIS devices based on silicon crystals of various types of conductivity, as well as their asymmetry upon changing the polarity on the gate can be used, for example, when creating specialized information recording and reading devices, TVS diodes with asymmetric direct and reverse branches VAC, other devices and devices of the nanosystem technology. **Keywords:** microwave plasma, metal-dielectric-semiconductor, built-in surface potentials, electron transfer.



References

1. Bhattacharyya R., Mukherjee C., Sushil Kumar, Dixit P. N. Cold plasma processing for some novel material development. *AIP Conference Proceedings*, 2015, vol. 1670, pp. 020002. DOI: 10.1063/1.4926681
2. Geissbuhler J., De Wolf S., Demareux B., Seif J. P., Alexander D. T., Barraud L., Ballif C. Amorphous/crystalline silicon interface defects induced by hydrogen plasma treatments. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, vol. 102, pp. 231604. DOI: 10.1063/1.4811253
3. Fujino Y., Kita K. Estimation of near-interface oxide trap density at SiO₂/SiC metal-oxide-semiconductor interfaces by transient capacitance measurements at various temperatures. *J. Appl. Phys.*, 2016, vol. 120, pp. 085710. DOI: 10.1063/1.4961871
4. Bonch-Bruevich V. L., Kalashnikov S. G. *Fizika poluprovodnikov* [Semiconductor physics]. Moscow, Nauka Publ., 1977. 672 p. (in Russian).
5. Oura K., Lifshic V. G., Saranin A. A. *Vvedenie v fiziku poverhnosti* [Introduction to surface physics]. Moscow, Nauka Publ., 2006. 490 p. (in Russian).
6. Yafarov R. K. Nonequilibrium the Microwave Plasma of Low Pressure in Scientific Researches and Development Micro and Nanoelectronics. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Physics*, 2015, vol. 15, iss. 2, pp. 16–31 (in Russian).
7. Yafarov R. K. *Fizika SVCh vakuumno-plazmennyh nanotekhnologij* [Physics of microwave vacuum plasma nanotechnology]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2009. 216 p. (in Russian).
8. Mews M., Mader C., Traut S., Sontheimer T., Wunnicke O., Korte L., Rech B. Solution-processed amorphous silicon surface passivation layers. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 105, pp. 122113. DOI: 10.1063/1.4896687
9. Kudo T., Ito T., Nakajimaa A. Characteristics of metal-oxide-semiconductor field-effect transistors with a functional gate using trap charging for ultralow power operation. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2013, vol. 31, pp. 012206. DOI: 10.1116/1.4773576
10. Moore J. E., Dongaonkar S., Chavali R. V. K., Alam M. A., Lundstrom M. S. Correlation of Built-In Potential and I–V crossover in Thin-Film Solar Cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2014, vol. 4, iss. 4, pp. 1138–1148. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2014.2316364
11. Mueller F., Konstantaras G., van der Wiel W. G., Zwanenburga F. A. Single-charge transport in ambipolar silicon nanoscale field-effect transistors *Appl. Phys. Lett.*, 2015, vol. 106, pp. 172101. DOI: 10.1063/1.4919110

Cite this article as:

Yafarov R. K., Nefedov D. V. Influence of Plasma-Chemical Modification of the Surface on Transverse Electron Transport and VAC of Silicon MIS Structures. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Physics*, 2019, vol. 19, iss. 1, pp. 76–82 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-1-76-82>
