

СИБИРСКИЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

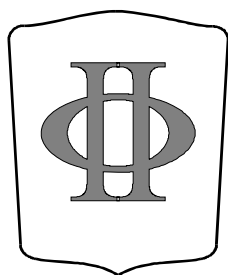
Научный журнал
Основан в 2006 году

2018. Том 13, № 3

СОДЕРЖАНИЕ

К юбилею Андрея Васильевича Аржанникова	5
Физика жидкости, нейтральных и ионизованных газов	
Павленко А. М., Катасонов М. М., Козлов В. В. Экспериментальное исследование импульсного воздействия мембраны на пограничный слой скользящего крыла	7
Косинов А. Д., Семёнов Н. В., Яцких А. А., Ермолаев Ю. Г., Питеримова М. В. Экспериментальное исследование взаимодействия слабых ударных волн со сверхзвуковым пограничным слоем плоской затупленной пластины при числе Маха 2	16
Зудов В. Н., Третьяков П. К. Визуализация оптического разряда в высокоскоростной струе	24
Зверков И. Д., Крюков А. В., Евтушок Г. Ю. Методы определения ламинарно-турбулентного перехода в пограничном слое вариоформного секционного крыла	34
Физика твердого тела, полупроводников, наноструктур	
Жаркова Г. М., Фомичев В. П. Светопропускание полимерно-дисперсных жидких кристаллов, сформированных в слабых магнитных полях	47
Чепкасов С. Ю., Золкин А. С., Пилипцов Д. Г., Гладких Е. В., Кравчук К. С. Исследование структуры и механических свойств пленок тетраэдрального аморфного углерода, осажденных с помощью импульсного катодно-дугового источника при различных расстояниях между источником и подложкой	55
Комбинационное рассеяние – 90 лет исследований	
От редколлегии	61
Горелик В. С. Комбинационная оптика – 90 лет исследований	62
Горелик В. С., Водчиц А. И., Орлович В. А. Вынужденные параметрические комбинационные процессы в конденсированных средах	69
Bairatov B. H., Toporov V. V., Bayratov F. B., Bouravleuv A. D., Holmi J., Lipsanen H., Popov V. P., Kuprianov I. N., Palyanov Yu. N., Braukmann D., Debus J., Yakovlev D. R., Bayer M. Multiband Resonant Inelastic Light Scattering in Diamond with Nitrogen Vacancy Centers	73
Горохов Е. Б., Астанкова К. Н., Володин В. А., Кравцова А. Ю., Латышев А. В. Формирование слоев пористого германия и их исследование оптическими методами	78
Минаева С. А., Антонов Е. Н., Попов В. К. Исследование биоактивных биорезорбируемых полимерных матриц методом спектроскопии комбинационного рассеяния	82

<i>Махмутов А. Р., Горшков В. С., Слаутин Б. Н., Киселёв Е. А., Пелегов Д. В.</i> Исследование особенностей фазового состава железосфосфата лития методом спектроскопии комбинационного рассеяния света	86
<i>Петров Д. В., Зарипов А. Р.</i> Усиление сигналов комбинационного рассеяния атмосферного воздуха вблизи серебряной дифракционной решетки	92
<i>Бунтов Е. А., Зацепин А. Ф., Бокизода Д. А., Гусева М. Б., Касьянова А. В., Тимошенко И. В.</i> Атомная структура покрытий линейно-цепочечного углерода на медной подложке: моделирование и исследование методом комбинационного рассеяния	96
<i>Буриков С. А., Ефиторов А. О., Доленко Т. А., Широкий В. Р., Доленко С. А.</i> Решение обратных задач спектроскопии комбинационного рассеяния водных растворов солей с применением вейвлет-нейронных сетей	101
<i>Пластинин И. В., Буриков С. А., Доленко Т. А., Ефиторов А. О., Исаев И. В., Лаптинский К. А., Сарманова О. С., Доленко С. А.</i> Диагностика водно-этанольных растворов с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния и искусственных нейронных сетей	110
Сведения об авторах	117
Информация для авторов	121



Сибирский физический журнал

Журнал адресован профессорско-преподавательскому составу университетов, научным работникам, аспирантам и студентам, которые интересуются новейшими результатами фундаментальных и прикладных исследований по различным направлениям физики и физико-технической информатики.

Редакция принимает к опубликованию обзоры и оригинальные научные статьи по тем направлениям физики, которые, главным образом, представлены на кафедрах физического факультета НГУ. Принимаются также к рассмотрению статьи по другим направлениям, если в ходе рецензирования подтверждается их высокий научный статус.

Мы приглашаем научные коллективы и отдельных авторов направлять к нам для опубликования материалы по следующим основным разделам:

- квантовая оптика, квантовая электроника;
- радиофизика и электроника;
- теоретическая и математическая физика;
- физика жидкости, нейтральных и ионизованных газов;
- физика высоких энергий, ускорителей и высокотемпературной плазмы;
- физика твердого тела, полупроводников, наноструктур;
- физика химическая, биологическая и медицинская;
- информатика, информационно-коммуникационные технологии;
- учебно-методическое обеспечение преподавания физики.

Периодичность выхода издания – 4 раза в год. Журнал включен в перечень ВАК выпускаемых в Российской Федерации научных и научно-технических изданий, в которых рекомендуется публикация основных результатов диссертаций на соискание ученой степени кандидата и доктора наук.

SIBERIAN JOURNAL OF PHYSICS

Scientific Journal

Since 2006

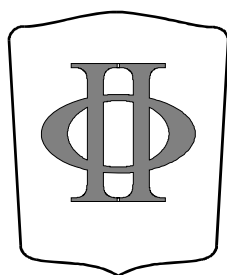
In Russian

2018. Volume 13, № 3

CONTENTS

	5
Physics of a fluid, neutral and ionized gases	
<i>Pavlenko A. M., Katasonov M. M., Kozlov V. V.</i> Experimental Investigation of the Impulse Impact of the Membrane on the Boundary Layer of the Swept Wing	7
<i>Kosinov A. D., Semionov N. V., Yatskikh A. A., Yermolaev Yu. G., Piterimova M. V.</i> Experimental Study of Effect of Weak Shock Waves on Supersonic Boundary Layer of Flat Plate with Blunt Leading Edge at Mach Number 2	16
<i>Zudov V. N., Tretyakov P. K.</i> Ignition and Stabilization by the Optical Discharge of Homogeneous Burning in High-Speed Jet	24
<i>Zverkov I. D., Kryukov A. V., Evtushok G. Yu.</i> Methods for Determinating the Laminar-Turbulent Transition in the Boundary Layer of a Varioform-Sectional Wing	34
Solid-State and Semiconductor Physics, Physics of Nanostructures	
<i>Zharkova G. M., Fomichev V. P.</i> Light Transmittance of Polymer-Dispersed Liquid Crystals Formed in Weak Magnetic Fields	47
<i>Chepkasov S. Yu., Zolkin A. S., Piliptsov D. G., Gladkikh E. V., Kravchuk K. S.</i> Study of Structure and Mechanical Properties of Tetrahedral Amorphous Carbon Films Deposited at Various Distances between the Source and the Substrate	55
Raman Spectroscopy– 90 Years of Investigations	
<i>Gorelik V. S.</i> Combinational Optics – 90 Years of Investigations	62
<i>Gorelik V. S., Vodchits A. I., Orlovich V. A.</i> Stimulated Parametric Raman Processes in Condensed Matters	69
<i>Bairamov B. H., Toporov V. V., Bayramov F. B., Bouravleuv A. D., Holmi J., Lipsanen H., Popov V. P., Kuprianov I. N., Palyanov Yu. N., Braukmann D., Debus J., Yakovlev D. R., Bayer M.</i> Multiband Resonant Inelastic Light Scattering in Diamond with Nitrogen Vacancy Centers	73
<i>Gorokhov E. B., Astankova K. N., Volodin V. A., Kravtsova A. Yu., Latyshev A. V.</i> Porous Ge Layer Formation and Their Study by Optical Methods	78
<i>Minaeva S. A., Antonov E. N., Popov V. K.</i> Study of Bioactive Bioresorbable Polymer Matrices by Raman Spectroscopy	82
<i>Makhmutov A. R., Gorshkov V. S., Slautin B. N., Kiselev E. A., Pelegov D. V.</i> Raman Study of Peculiarities of Lithium Iron Phosphate Phase Composition	86
<i>Petrov D. V., Zaripov A. R.</i> Enhancement of Raman Signals of Atmospheric Air Near Silver Grating	92
<i>Buntov E. A., Zatsepin A. F., Boqizoda D. A., Guseva M. B., Kasianova A. V., Timoshenko I. V.</i> Atomic Structure of Linear-Chained Carbon Coatings on Copper Substrate: Simu-	96

lation and Investigation by Raman Scattering	
<i>Burikov S. A., Efitorov A. O., Dolenko T. A., Shirokiy V. R., Dolenko S. A.</i> Solution of Inverse Problems of Raman Spectroscopy of Aqueous Salt Solutions with the Application of Wavelet Neural Networks	101
<i>Plastinin I. V., Burikov S. A., Dolenko T. A., Efitorov A. O., Isaev I. V., Laptinskiy K. A., Sarmanova O. S., Dolenko S. A.</i> Diagnostics of Aqueous Ethanol Solutions Using Raman Spectroscopy and Artificial Neural Networks	110
Our Contributors	117
Instructions to Contributors	121



Siberian Journal of Physics

The magazine is addressed to the faculty of universities, science officers, post-graduate students and students who are interested in the newest results fundamental and applied researches in various directions of physics and physico-technical computer science.

Edition accepts to publication reviews and original scientific articles in those directions of physics which, mainly, are presented on faculties of physical faculty of NSU. Are accepted also to viewing article in other directions if during reviewing their high title proves to be true.

We invite scientific personnel and separate authors to guide to us for publication materials on following basic sections:

- Quantum optics, quantum electronics;
- Radiophysics and electronics;
- The theoretical and mathematical physics;
- Physics of a fluid, neutral and ionized gases;
- High-energy and accelerator physics, physics of high-temperature plasma;
- Solid-state and semiconductor physics, physics of nanostructures;
- Chemical, biological and medical physics;
- Computer science, information-communication technologies;
- Educational and methodical provision of teaching of physics

Periodicity of an exit of the edition – 4 times a year. The magazine is included in list Higher Attestation Committee of scientific and technical editions in Russian Federation in which the publication of the basic results of dissertations on competition of a scientific degree of the doctor and candidate of sciences is recommended.

Editor in Chief Andrej V. Arzhannikov
Executive Secretary Sofiya A. Arzhannikova

Editorial Board of the Journal

S. V. Alekseenko, A. V. Arzhannikov, A. L. Aseev, S. N. Bagaev, A. E. Bondar
 S. A. Dzyuba, S. I. Eidelman, V. S. Fadin, V. M. Fomin, A. A. Ivanov, B. A. Knyazev, V. V. Kozlov, E. V. Kozyrev
 A. V. Latyshev, I. B. Logashenko, V. P. Maltsev, A. G. Pogosov, A. L. Reznik, A. V. Shalagin
 V. I. Telnov, S. V. Tsibulya

*The series is published quarterly in Russian since 2006
 by Novosibirsk State University Press*

The address for correspondence
 Physics Department, Novosibirsk State University
 Pirogov Street 2, Novosibirsk, 630090, Russia
 Tel. +7 (383) 363 44 25
 E-mail address: physics@vestnik.nsu.ru
 On-line version: <http://elibrary.ru>; <http://www.phys.nsu.ru/vestnik/>



К юбилею Андрея Васильевича Аржанникова

25 августа 2018 года исполнилось 70 лет главному редактору «Сибирского физического журнала» Андрею Васильевичу Аржанникову

Андрей Васильевич родился в селе Подгорное Шелоболинского района Алтайского края, где и пошел в первый класс общеобразовательной школы. Среднее образование он получил в Новосибирском радиотехническом техникуме. Во время обучения он проходил практику в НИИ электронных приборов. блестяще окончив Радиотехникум в 1968 г., он поступил на первый курс физического факультета Новосибирского государственного уни-

верситета. Обучаясь на физическом факультете, А. В. Аржанников проходил практику в Институте ядерной физики СО АН СССР (ИЯФ), на базе которого в 1972 г. была организована кафедра физики плазмы под руководством профессора Д. Д. Рютова. Исследования, проводимые в ИЯФ по этой кафедре, обеспечили А. В. Аржанникову получение диплома по специальности «Физика, прикладная математика», и в дальнейшем его успешное обучение в аспирантуре Сибирского отделения РАН. Именно в ИЯФ он прошел все ступени научной карьеры от стажера-исследователя до главного научного сотрудника. Эту должность он занимает с 2002 г. по настоящее время. Ученая степень кандидата физико-математических наук присуждена Андрею Васильевичу в 1980 г., доктора физико-математических наук – в 1994 г. Ученое звание старшего научного сотрудника по специальности «Физика и химия плазмы» присвоено в 1985 г.

Андрей Васильевич Аржанников является признанным специалистом в области физики плазмы, известным не только в России, но и за рубежом. К основным направлениям его научной деятельности следует отнести исследования по генерации килоамперных релятивистских электронных пучков (РЭП), коллективному торможению таких пучков в плазме и в вакуумных электродинамических системах. Результаты этих исследований дают основу для получения плазмы с субтермоядерными параметрами в длинных магнитных ловушках и для генерации мощных потоков излучения миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов. В исследованиях на установках ИНАР и ГОЛ-3 им совместно с коллегами и учениками обнаружен и исследован ряд новых, принципиально важных физических эффектов, реализуемых при пучково-плазменном взаимодействии: формирование аномально малой длины релаксации сильноточных РЭП в плазме, подавление продольной электронной теплопроводности в плазме за счет турбулентных пульсаций, возникновение коллективного механизма передачи энергии от плазменных электронов к ионам, генерация миллиметрового излучения за счет трансформации плазменных волн, накачиваемых пучком. А. В. Аржанниковым с соавторами из ИПФ РАН (Нижний Новгород) предложена концепция планарного мазера на свободных электронах с двумерными распределенными обратными связями, позволяющая достигать гигаваттного уровня мощности в генераторах когерентного миллиметрового излучения. Эта концепция реализована в экспериментах в ИЯФ на установке ЭЛМИ. В экспериментах на другой установке ГОЛ-ПЭТ по схеме трансформации верхнегибридных плазменных волн в электромагнитные получены потоки излучения на длине волны менее одного миллиметра с мегаваттным уровнем мощности.

Важно отметить широту научных интересов А. В. Аржанникова по физике в рамках проводимых им исследований. В теоретических работах, выполненных с соавторами, им построен новый метод решения задачи возбуждения волн на поверхности воды объектом, движущимся на большой глубине, сформулирован подход к использованию винтового магнитного поля для достижения высокой тяги в плазменном реактивном двигателе с высоким удельным импульсом, рассмотрена задача генерации субмиллиметрового излучения при трансформации верхнегибридных плазменных волн в электромагнитные, осуществляется проработка перспективы реализации гибридного ториевого реактора с плазменным источником дополнительных нейтронов. В числе оригинальных экспериментальных работ можно выделить регистрацию эмиссии нейтронов, которая сопровождает химические процессы, и исследования сверхпроводящих ускорительных СВЧ-структур, перспективных для использования в линейных ускорителях электронов. Практической направленностью отличаются его работы с коллегами по созданию приборов для преобра-

зования и регистрации потоков излучения в диапазоне длин волн от нескольких миллиметров до единиц микрон, в которых использованы частотно-селективные свойства метаповерхностей. К настоящему времени по результатам исследований различной направленности им опубликовано с соавторами более 400 научных работ в ведущих отечественных и международных журналах, а также в трудах всероссийских и международных конференций.

Андрей Васильевич Аржанников многие годы входит в состав диссертационных советов ИЯФ СО РАН по физике и участвует в подготовке высококвалифицированных научных кадров в НГУ. В 1995 г. ему присвоено ученое звание доцента по кафедре общей физики, а в 1998 г. он получил звание профессора по кафедре физики плазмы.

В период с 2000 по 2010 г. он занимал должность декана физического факультета НГУ. Много лет входил в состав ученого совета НГУ, в настоящее время является членом ученого совета физического факультета и ученого совета СУНЦ. Будучи деканом, он входил в состав Президиума УМС по физике УМО классических университетов РФ и осуществлял руководство работой Координационного совета по физическому образованию в Сибирском регионе, что обеспечивало высокий уровень подготовки выпускников вузов в регионе.

А. В. Аржанников имеет большой опыт организации выполнения значительных научно-исследовательских и научно-образовательных проектов. Среди работ, выполненных под его руководством, можно выделить проекты, поддержанные финансированием от РФФИ, Программы Президиума РАН, Программы Отделения радиофизики РАН, Проекты Минобрнауки, DFG, РНФ. Он является одним из авторов проекта по Программе «Фундаментальные исследования и высшее образование», в ходе которого в 2000 г. в НГУ был создан Научно-образовательный центр «Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии», успешно работающий по настоящее время. Им предложен и реализован проект программы TEMPUS-Tacis под названием «Объединенная европейско-сибирская лаборатория распределенных мультимедийных ресурсов» (Project «JointLab»), в которую вошли университеты и научные учреждения России, Германии и Великобритании. В связи с обсуждением процесса развития высшей школы он неоднократно приглашался в ведущие зарубежные университеты и научные учреждения (Манчестерский и Оксфордский университеты, Открытый университет Великобритании, Эколь политехник в Париже, Лейпцигский технический и классический университеты, Карлсруэ институт технологий в Германии), а также участвовал в проводимых в Брюсселе обсуждениях механизмов перехода Европейской системы образования на новый уровень. Он был одним из лидеров со стороны НГУ в организации и проведении первых международных интернет-олимпиад по физике для школьников, в которых участвовали обучающиеся из Новосибирска, Санкт-Петербурга с российской стороны и из Сан-Диего, Сиэтла с американской. Велика роль А. В. Аржанникова и в организации эффективной работы подразделений университета, а также в реализации взаимодействия НГУ с другими вузами. Под его руководством создан Аналитико-технологический инновационный центр «Высокие технологии и новые материалы», который является одним из ключевых исследовательских подразделений НГУ. Приборы и инфраструктура АТИЦ обеспечивают функционирование Центра коллективного пользования «Высокие технологии и аналитика наносистем», имеющего всероссийский статус.

По инициативе профессора Аржанникова в 2006 г. в НГУ начат выпуск научного журнала общеприродного характера под названием «Вестник НГУ. Серия: Физика», который он возглавил в качестве главного редактора. Публикация статей по широкому кругу проблем фундаментальной и прикладной физики позволила журналу приобрести научную известность в Российской Федерации, и в 2017 г. он получил новое название «Сибирский физический журнал».

Редакционный совет и редколлегия журнала желают Андрею Васильевичу дальнейших творческих успехов в научных исследованиях и научно-образовательной деятельности, а также крепкого здоровья и семейного благополучия.

УДК 532.526.3

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-3-7-15

А. М. Павленко¹, М. М. Катасонов¹, В. В. Козлов^{1,2}

¹ *Институт теоретической и прикладной механики
им. С. А. Христиановича СО РАН
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090, Россия*

² *Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия*

pavlyenko@gmail.com

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ МЕМБРАНЫ НА ПОГРАНИЧНЫЙ СЛОЙ СКОЛЬЗЯЩЕГО КРЫЛА*

В аэродинамической трубе малых дозвуковых скоростей проведено моделирование гидродинамических возмущений в пограничном слое скользящего крыла с помощью вибраций локализованного участка поверхности, исследовано их развития в условиях низкой степени турбулентности набегающего потока. Результаты получены с помощью метода термоанемометрии. Обнаружено, что импульсное воздействие участка поверхности на пограничный слой приводит к генерации возмущений – продольной локализованной структуры и волновых пакетов вблизи ее фронтов. Детально изучено влияние вторичного течения и градиента давления на развитие моделируемых возмущений.

Ключевые слова: полосчатые структуры, волновые пакеты, ламинарно-турбулентный переход, скользящее крыло.

Введение

Понимание механизма ламинарно-турбулентного перехода тесно связано с физическими процессами, возникающими в пограничном слое. В работах последних лет исследователями уделяется повышенное внимание изучению продольных локализованных возмущений, или «полосчатых структур». Возмущения, присутствующие во внешнем течении, воздействуют на пограничный слой, в результате чего в нем образуются локализованные (полосчатые) структуры [1; 2]. К появлению полосчатых структур приводит немодовое усиление гидродинамических возмущений, которое выходит за рамки традиционной модели неустойчивости течений со сдвигом скорости по отношению к элементарным волнам [3]. Полосчатые структуры представляют собой квазистационарные деформации слоя сдвига, ориентированные вдоль потока и ограниченные в поперечном ему направлении. Помимо продольных полосчатых структур в таком течении возможно существование и высокочастотных возмущений (волновых пакетов). Зарождение и развитие волновых пакетов подробно изучались в ранее проведенных экспериментальных исследованиях по моделированию полосчатых структур в пограничном слое различными способами – как при дозвуковых, так и при сверхзвуковых скоростях набегающего потока. К таким способам относятся: вдув-отсос воздуха че-

тойчивости течений со сдвигом скорости по отношению к элементарным волнам [3]. Полосчатые структуры представляют собой квазистационарные деформации слоя сдвига, ориентированные вдоль потока и ограниченные в поперечном ему направлении. Помимо продольных полосчатых структур в таком течении возможно существование и высокочастотных возмущений (волновых пакетов). Зарождение и развитие волновых пакетов подробно изучались в ранее проведенных экспериментальных исследованиях по моделированию полосчатых структур в пограничном слое различными способами – как при дозвуковых, так и при сверхзвуковых скоростях набегающего потока. К таким способам относятся: вдув-отсос воздуха че-

* Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 16-19-10330.

рез отверстие или щель в обтекаемой потоком поверхности, вибрации участка поверхности, создание возмущения завихренности в набегающем потоке, воздействие импульсным тлеющим разрядом [4–8]. Показано, что пространственное развитие волновых пакетов в определенных условиях способно привести к появлению зарождающихся турбулентных пятен.

Известно, что при обтекании скользящего крыла линии тока на внешней границе пограничного слоя приобретают под действием поперечного градиента давления S-образную форму. По мере погружения в пограничный слой кривизна линий тока усиливается, в результате чего там образуется так называемое поперечное, или вторичное, течение. В работах [9; 10] подробно описано моделирование полосчатых структур методом вдува-отсоса на модели скользящего крыла. Показано, что вторичное течение оказывает существенное влияние на развитие моделируемых возмущений.

В настоящей работе генерация гидродинамических возмущений осуществлялась импульсным воздействием локализованного участка поверхности на пограничный слой скользящего крыла. Исследовалось зарождение и пространственное развитие локализованных возмущений – продольных полосчатых структур и высокочастотных волновых пакетов.

Методика эксперимента

Экспериментальные исследования проводились в малотурбулентной аэродинамической трубе Т-324 ИТПМ им. С. А. Христиановича СО РАН (Новосибирск). Эта труба замкнутого типа имеет закрытую рабочую часть квадратного сечения $1 \times 1 \text{ м}^2$ и длину 4 м. Уровень турбулентности 0,04 % от набегающего потока (U_∞). Эксперименты проводились на модели скользящего крыла, которое устанавливалось в рабочей части под нулевым углом атаки к набегающему потоку (рис. 1). Размах крыла составлял 980 мм, хорда $C = 890 \text{ мм}$, угол скольжения 30° . Скорость набегающего потока составляла $U_\infty = 6,5 \text{ м/с}$, число Рейнольдса $Re_c = 3,8 \times 10^5$.

Возмущения в пограничном слое генерировались низкочастотными контролируемыми колебаниями эластичной лавсановой мембраны квадратной формы со стороной

16 мм. Мембрана устанавливалась на расстоянии 50 мм от передней кромки модели крыла. Динамический громкоговоритель приводил в движение мембрану, которая герметично соединялась с ним пневмотрассой. На громкоговоритель через усилитель низкой частоты подавались прямоугольные электрические импульсы с частотой 1 Гц и длительностью 0,3 с, в результате чего мембрана совершала возвратно-поступательные движения. Отклонение мембраны от поверхности составляло 0,6 мм.

Измерения средней во времени (U) и пульсационной (u) компонент продольной составляющей скорости течения проводились методом термоанемометрии с использованием однопроводного датчика. В данной работе был использован термоанемометр постоянной температуры фирмы «A. A. Lab. Systems Ltd», модель AN1003. Программируемое координатное устройство осуществляло пространственное перемещение датчика в области измерения с точностью 0,02 мм в продольном, трансверсальном потоку направлениях и 0,005 мм по нормали к поверхности модели. Скорость набегающего потока в рабочей части аэродинамической трубы измерялась пневмометрическим методом, с помощью насадка Пито-Прандтля, соединенным с электронным микроанемометром. Датчик термоанемометра тарировался в свободном потоке напротив трубки Пито-Прандтля при скорости потока 3–20 м/с таким образом, чтобы погрешность была менее 2 %.

Регистрируемые термоанемометром пульсации скорости оцифровывались аналогоцифровым преобразователем с частотой дискретизации 10 кГц и сохранялись в памяти персонального компьютера. Экспериментальные данные представляли собой набор осциллограмм в различных точках пространства, синхронизированных по времени с генератором импульсов. Длительность единичной осциллограммы составляла 1 с. Для улучшения отношения сигнал/шум проводилось осреднение осциллограмм по ансамблю. Осреднение выполнялось по 5–10 единичным реализациям в зависимости от уровня выделяемого сигнала и шума.

При обработке результатов измерений применялась фильтрация сигнала в выбранном диапазоне частот с использованием прямого и обратного преобразования Фурье. С помощью прямого преобразования Фурье ос-

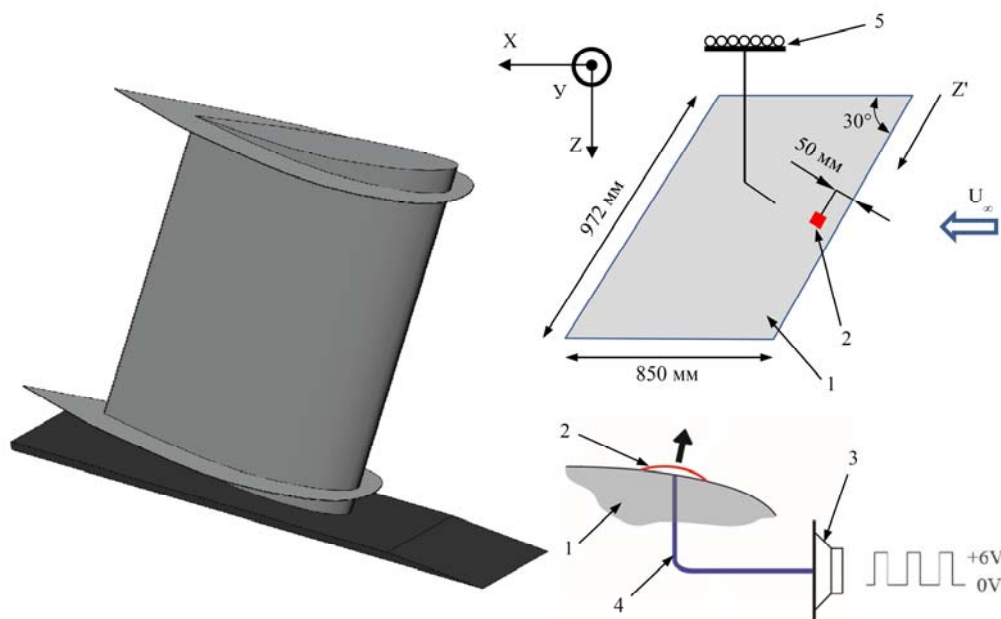


Рис. 1. Экспериментальная модель скользящего крыла и схема установки:

1 – крыло; 2 – мембрана (16 × 16 мм); 3 – динамик; 4 – пневмотрасса;
5 – координатник и датчик термоанемометра

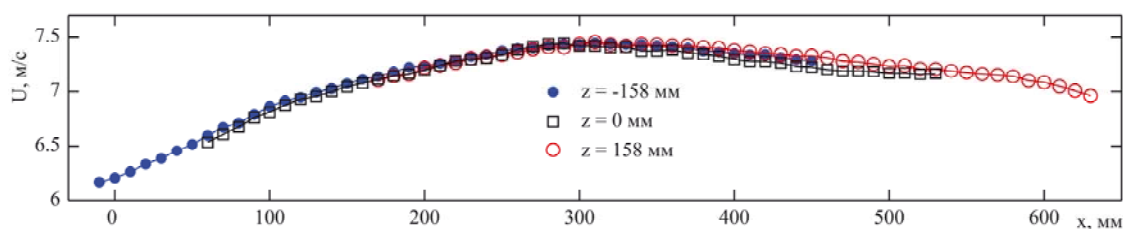


Рис. 2. Распределение средней скорости над поверхностью скользящего крыла вне пограничного слоя для различных сечений по координате Z

циллограмм исходного сигнала с датчика термоанемометра был получен спектральный состав пульсаций. Далее в спектре выделялась область частот, соответствующая исследуемому возмущению, в пренебрежении другими спектральными составляющими. Обратное преобразование Фурье уже модифицированного частотного спектра восстанавливало сигнал в координатах амплитуда – время.

Результаты исследований

Первый этап исследований был посвящен изучению исходного течения над поверхностью модели крыла при выключенном генераторе возмущений. На рис. 2 изображено изменение средней скорости (U) вне пограничного слоя крыла вдоль оси X ,

полученное в результате измерений датчиком термоанемометра, перемещаемого параллельно хорде крыла на высоте 20 мм от максимально высокой точки поверхности модели. Измерения проведены в трех различных сечениях z . Видно, что полученные распределения с достаточной степенью точности совпадают между собой, особенно в области ускорения потока от $x = 0$ мм до $x = 330$ мм. Незначительные расхождения наблюдаются в области торможения потока от $x = 330$ мм до $x = 630$ мм.

Профили скорости невозмущенного течения вблизи поверхности крыла внутри и вне пограничного слоя представлены на рис. 3. В области ускорения потока профили при $x = 100$, 200 и 300 мм являются напорными. Согласно полученным данным, можно утверждать, что присоединенное

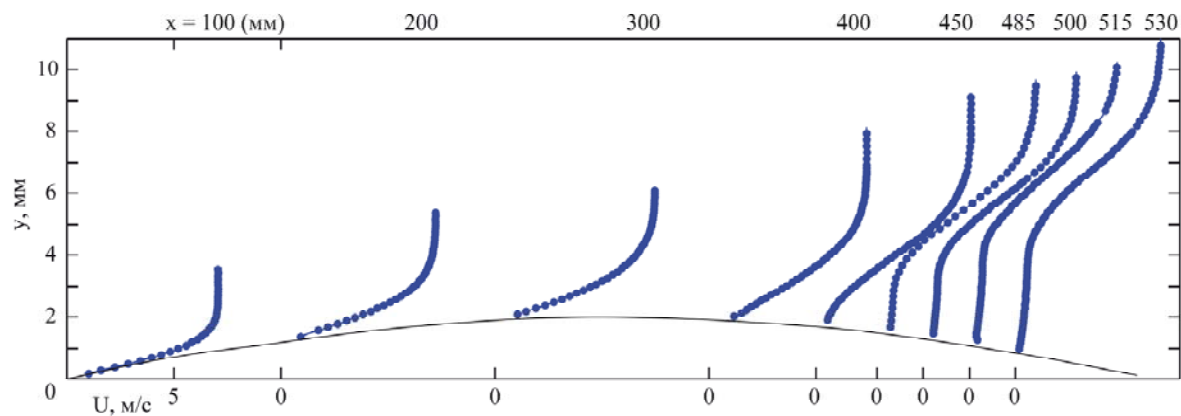


Рис. 3. Профили средней скорости вдоль нормали к поверхности внутри и вне пограничного слоя скользящего крыла для $x = 100, 200, 300, 400, 450, 485, 500, 515$, и 530 мм в невозмущенном течении

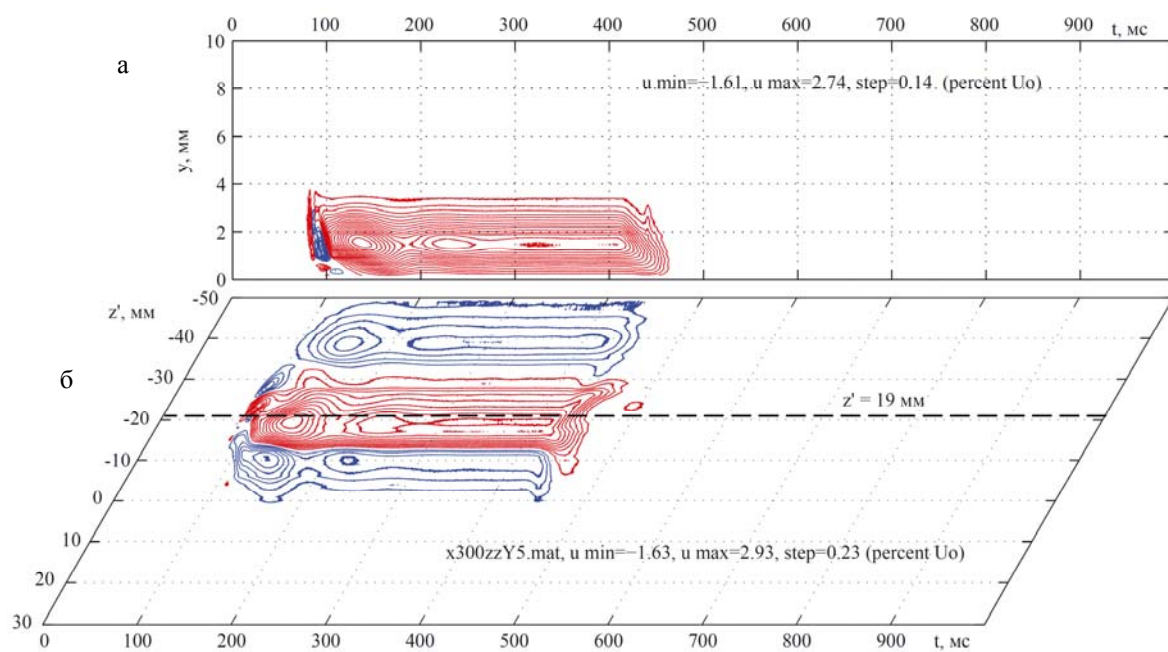


Рис. 4. Изолинии пульсаций скорости в точке $x = 300$ мм в плоскостях: a и b – соответственно $y-t$ ($z' = -19$ мм) и $z'-t$. Красные и голубые линии – соответственно положительное и отрицательное отклонение продольной компоненты скорости

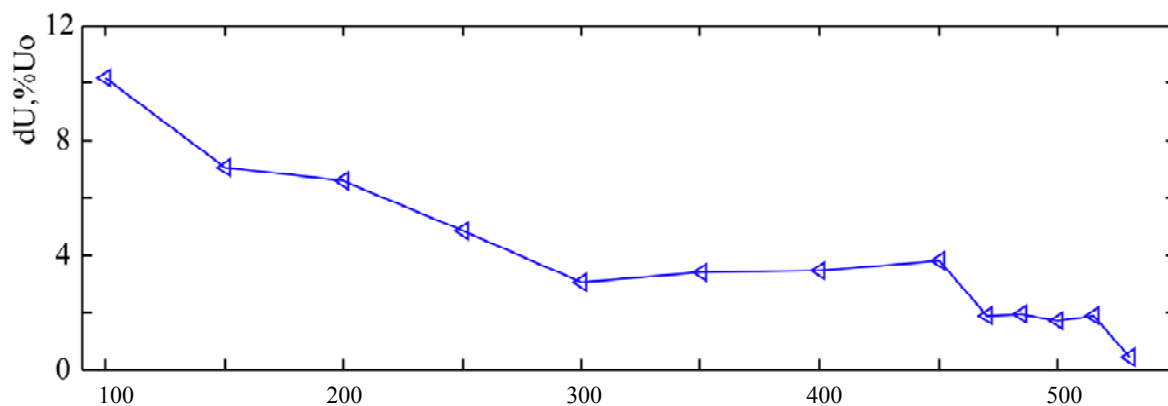


Рис. 5. Отклонение скорости от невозмущенного течения в области локализованной продольной структуры

течение наблюдается до сечения $x = 400$ мм. Профиль средней скорости при $x = 450$ мм становится перегибным, что говорит о наличии области отрыва. Точка отрыва потока находится в промежутке от $x = 400$ мм до $x = 450$ мм. Далее простирается область оторвавшегося течения.

Второй этап посвящен исследованию возмущений, генерируемых в пограничном слое с помощью мембраны. Согласно результатам работы [5], импульсные колебания мембраны, находящейся в пограничном слое прямого крыла, приводят к образованию в нем локализованной в трансверсальном потоку направления полосчатой структуры и волновых пакетов вблизи ее переднего и заднего фронтов. К аналогичному результату приводит движение мембраны, расположенной на поверхности модели скользящего крыла. Продольная локализованная структура и волновые пакеты представлены на рис. 4, где изображены изолинии пульсаций скорости в плоскостях $z'-t$ и $y-t$ для координат $x = 300$ мм и $z' = -19$ мм. Видно, что длина продольного возмущения составляет 400 мс, что гораздо больше длительности подаваемого с генератора сигнала ($t = 300$ мс). Объяснить данный факт можно тем, что продольная структура растягивается из-за разницы скоростей распространения переднего и заднего фронтов. У заднего фронта скорость распространения меньше, что также отмечалось в [2]. Изолинии пульсаций скорости в плоскости $y-t$ показывают, что возмущение не выходит за пограничный слой. Необходимо отметить, что изолинии пульсаций скорости были получены в каждом из перечисленных сечений по координате X , что позволило анализировать развитие возмущений внизу по потоку.

Измерения отклонения скорости от невозмущенного течения в области локализованной продольной структуры в зависимости от продольной координаты X , показывают, что вниз по течению локализованная продольная структура практически полностью затухает (рис. 5). Амплитуда продольной структуры уменьшается с 10 % при $x = 100$ мм до 0 при $x = 530$ мм от скорости набегающего потока. Однако в области торможения потока ($x = 330-450$ мм) амплитуда продольной структуры перестает падать и начинает медленно возрастать с 3 до 5 %. Далее продольная структура практически полностью затухает.

Течение в пограничном слое скользящего крыла имеет отличительную особенность – наличие вторичного (поперечного) течения, направленного вдоль размаха крыла. Поперечное течение изменяет направление вектора скорости, и придает линиям тока внутри пограничного слоя S-образный вид [1]. На локализованную продольную структуру вторичное течение также оказывает влияние, изменяя траекторию ее движения. Анализ ширины продольного возмущения позволяет увидеть развитие локализованной продольной структуры вниз по течению в плоскости $z'-x$ (рис. 6). Под влиянием вторичного течения траектория движения возмущения принимает S-образную форму в пограничном слое скользящего крыла. В области отрицательного градиента давления ($x < 300$ мм) продольная структура имеет область превышения скорости и две области дефекта скорости по бокам. Локализованная продольная структура полностью теряет симметричность, попадая в область положительного градиента давления на крыле ($x > 300$ мм). При этом исчезает нижняя область дефекта скорости, а верхняя область дефекта скорости, напротив, расширяется, что может быть объяснено воздействием вторичного течения, которое закручивает продольную структуру точно так же, как стационарные вихри поперечного течения.

В существенно большей степени область положительного градиента давления и присутствующий здесь отрыв пограничного слоя сказываются на развитии волновых пакетов. На рис. 7 представлена зависимость среднеквадратичной амплитуды колебаний вдоль продольной координаты X . Амплитуда волновых пакетов на переднем и заднем фронте продольной структуры затухает при отрицательном градиенте давления до $x = 330$ мм и остается практически постоянной до области отрыва. После сечения $x = 450$ мм и далее вниз по потоку отрыв пограничного слоя сопровождается стремительным ростом (близким к экспоненциальному) амплитуды волновых пакетов (в 25 раз – с 0,1 до 2,5 % – для волнового пакета на переднем фронте, и в 10 раз – с 0,1 до 1 % – для волнового пакета на заднем фронте), что совпадает с результатами, полученными в работе [11]. При этом следует заметить, что первой нарастает амплитуда пульсаций скорости волнового пакета на переднем фронте локализованной продольной

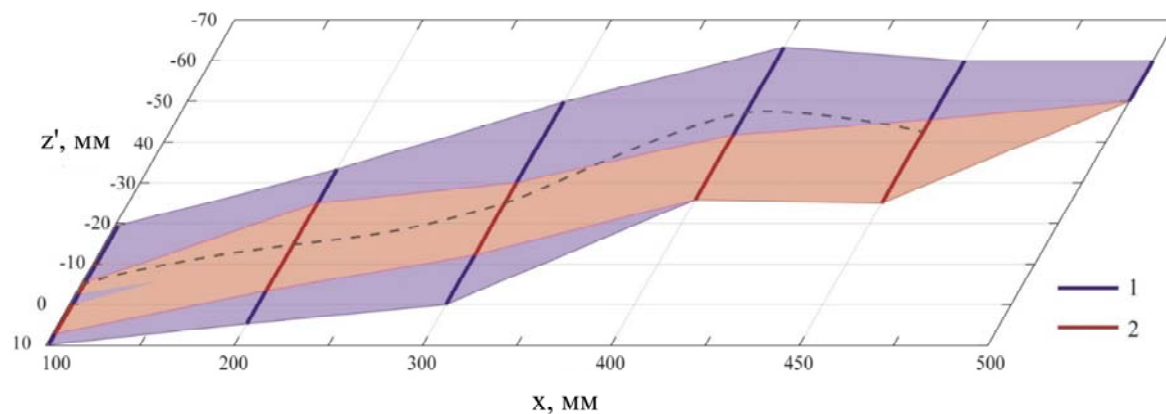


Рис. 6. Развитие продольной локализованной структуры в пограничном слое скользящего крыла: 1 и 2 – области дефекта и превышения продольной компоненты скорости соответственно (относительно невозмущенного состояния)

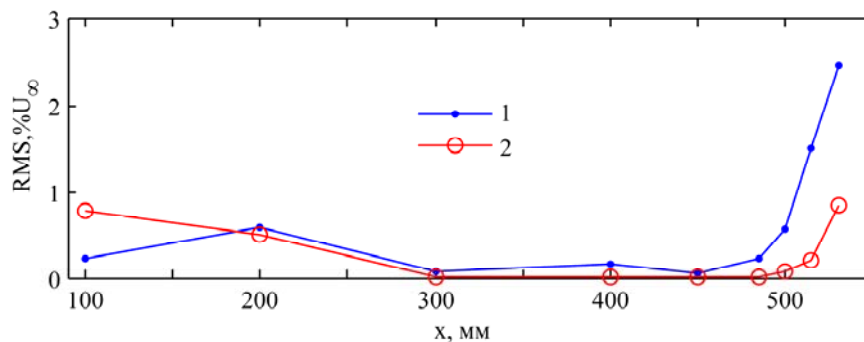


Рис. 7. Амплитуда средних квадратичных пульсаций скорости (rms) для волновых пакетов на переднем (1) и заднем (2) фронте локализованной продольной структуры, измеренные вблизи максимума. Частотный диапазон 50–300 Гц

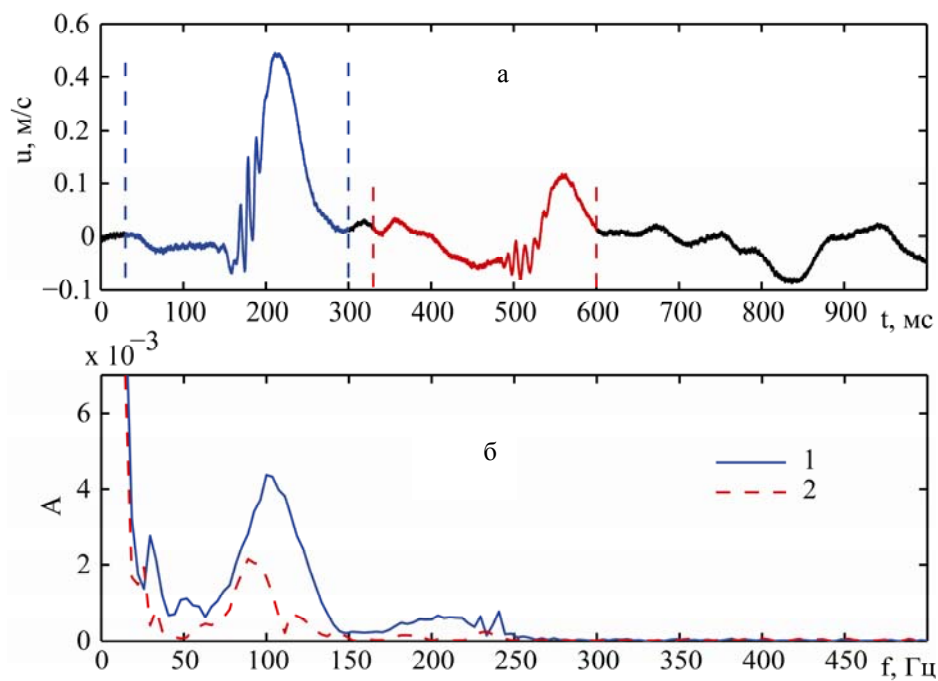


Рис. 8. Осциллограмма возмущенного потока (а) и амплитудный спектр (б) в области переднего (1) и заднего (2) фронта продольной структуры при $x = 500$ мм

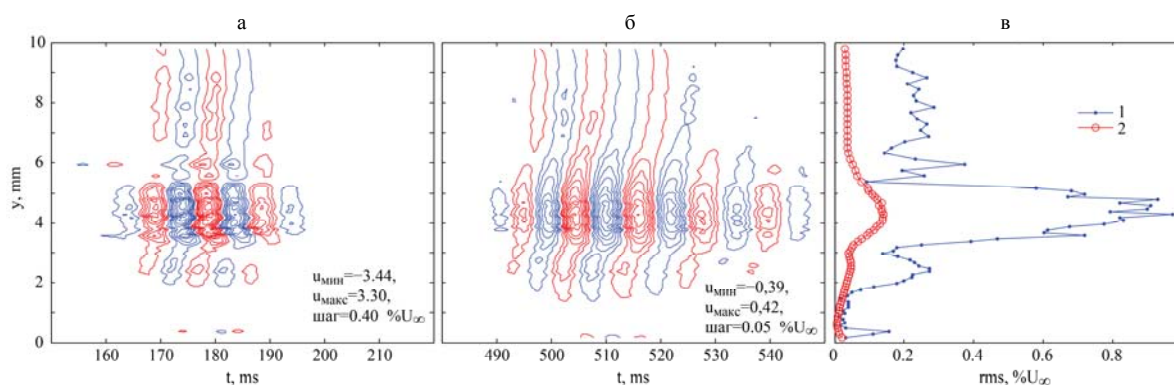


Рис. 9. Изолинии пульсаций скорости вдоль нормали к поверхности модели для волновых пакетов на переднем (а) и заднем (б) фронте полосчатой структуры и соответствующие им распределения rms (в): 1 – передний фронт; 2 – задний фронт. Красные и голубые линии – положительное и отрицательное отклонение продольной компоненты скорости соответственно. Частотный диапазон 50–300 Гц; $x = 500$ мм; $z' = -45$ мм

структуры и достигает в 2,5 раза больших значений, чем волновой пакет на заднем фронте, в отличие от ситуации на прямом крыле, исследованной в работе [4], когда первым нарастал волновой пакет на заднем фронте.

Характерная осциллограмма возмущения, записанная при $x = 500$ мм в максимуме пульсаций по координате y , и соответствующий ей амплитудный спектр колебаний приведены на рис. 8. Спектральные распределения для волновых пакетов вычислялись по осциллограмме во временных интервалах 30–300 мс для переднего фронта полосчатой структуры и 330–600 мс для заднего фронта. В амплитудных спектрах пульсаций скорости наблюдается два ярко выраженных максимума. Пик вблизи $f = 0$ Гц свидетельствует о наличии низкочастотных колебаний, которые характерны для продольной структуры. Высокочастотные колебания, соответствующие волновым пакетам, наблюдаются при частоте $f = 100$ Гц в случае переднего фронта и при $f \approx 90$ Гц в случае заднего. В спектрах также видны небольшие максимумы пульсаций при частотах $f = 25, 50$ и 200 Гц, которые соответствуют кратным гармоникам и субгармоникам.

На рис. 9, а, б представлены изолинии пульсаций скорости по нормали к поверхности модели скользящего крыла при $x = 500$ мм, иллюстрирующие волновые пакеты на переднем и заднем фронте соответственно. Волновые пакеты были получены с помощью процедуры фильтрации, состоящей из прямого и обратного преобразования

Фурье в частотном диапазоне $f = 50\text{--}300$ Гц. Для обоих волновых пакетов хорошо заметно фазовое смещение изолиний (областей дефекта и превышения скорости) по нормали к поверхности. Другими словами, находясь на разном расстоянии от поверхности, максимумы дефекта скорости теряют синфазность, то же происходит и с максимумами в областях превышения скорости. Для заднего волнового пакета максимумы при $y = 2,5$ и $y > 7$ находятся в противофазе. Такой сдвиг по фазе характерен для волн Толмина – Шлихтинга [1]. На рис. 9, в изображены распределения пульсаций скорости (rms) для волновых пакетов по нормали к поверхности. Видно, что на распределениях присутствуют четыре четко выраженных максимума, причем для переднего волнового пакета они наиболее заметны. Первый максимум находится вблизи поверхности ($y \approx 2,5$ мм), у границы области циркуляции в отрыве пограничного слоя (на рис. 6 эта граница соответствует $y \approx 2$ мм). Второй максимум расположен в области наибольшего градиента скорости, при $y \approx 3\text{--}5,4$ мм. Данный максимум превышает по амплитуде остальные максимумы более чем в два раза. Третий максимум находится вблизи внешней границы оторвавшегося пограничного слоя при $y \approx 8$ мм. Полученные данные соответствуют исследованиям, посвященным развитию волны Толмина – Шлихтинга в отрыве [1]. Однако в отличие от экспериментов [1] в настоящем исследовании наблюдается дополнительный максимум пульсаций скорости между вторым и третьим

максимумами при $y = 6$ мм. Наличие данного максимума в пограничном слое, по-видимому, также вызвано влиянием вторичного течения.

Обсуждение и выводы

Было обнаружено, что низкочастотные колебания трехмерной поверхности большой амплитуды приводят к образованию двух типов возмущений в пограничном слое скользящего крыла при низкой степени турбулентности набегающего потока: квазистационарных продольных локализованных структур и волновых пакетов. По мере развития вниз по потоку продольная структура затухает. Волновые пакеты затухают в области благоприятного градиента давления. На участке торможения потока затухание прекращается. Начиная с области отрыва пограничного слоя амплитуда волнового пакета нарастает в 10 раз для заднего фронта и в 25 раз для переднего фронта. В отрывной области в распределениях пульсации скорости по нормали к поверхности для волновых пакетов появляется дополнительный максимум.

Структура локализованного продольного возмущения теряет симметричность при развитии вниз по потоку, при этом пропадает одна область дефекта скорости, усиливается другая, что объясняется влиянием вторичного (поперечного) течения на скользящем крыле. Из-за наличия поперечного течения траектория движения полосчатой структуры принимает S-образный вид.

Исследования пространственного развития полосчатых структур, генерируемых вибрациями локализованного участка поверхности на пластине, прямом и скользящем крыльях, показали, что продольные структуры и волновые пакеты на их фронтах формируются и развиваются схожим образом.

Список литературы

1. Бойко А. В., Грек Г. Р., Довгаль А. В., Козлов В. В. Возникновение турбулентности в пристенных течениях. Новосибирск: Наука, 1999. 328 с.
2. Westin K. J. A., Boiko A. V., Klingmann B. G. B. et al. Experiment in a boundary layer subjected to free stream turbulence. Pt I. Boundary layer structure and receptivity // J. Fluid. Mech. 1994. Vol. 281. P. 193–218.

3. Довгаль А. В., Катасонов М. М., Козлов В. В., Павленко А. М. Эволюция возмущений ламинарного течения за уступом поверхности, генерируемых ее локализованными вибрациями // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 2017. № 3. С. 63–70. DOI 10.7868/S0568528117030070.

4. Kozlov V. V., Katasonov M. M., Pavlenko A. M. Experimental investigation of localized disturbances in the straight wing boundary layer, generated by finite surface vibrations // Proc. of the XXV Conference on High-Energy Processes in Condensed Matter (HEPCM 2017). DOI 10.1063/1.5007552.

5. Чернорай В. Г., Спиридонов А. Н., Катасонов М. М., Козлов В. В. Генерация возмущений локализованным вибратором в пограничном слое прямого крыла // ПМТФ. 2001. Т. 42, № 5. С. 37–45.

6. Katasonov M. M., Kozlov V. V., Pavlenko A. M. Generation of disturbances by vibrations of localized surface in a flat plate boundary layer // 7th European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS 2017): Proc. 2017. S. I. P. 1–7. DOI 10.13009/EUCASS2017-211.

7. Яцких А. А., Ермолаев Ю. Г., Косинов А. Д., Семёнов Н. В. Эволюция волновых пакетов в сверхзвуковом пограничном слое плоской пластины // Теплофизика и аэромеханика. 2015. Т. 22, № 1. С. 17–28.

8. Yatskikh A. A., Ermolaev Y. G., Kosinov A. D., Semionov N. V. Hot-wire visualization of the evolution of localized wave packets in a supersonic flat-plate boundary layer // J. Vis. 2017. Vol. 20. P. 549–557. DOI 10.1007/s12650-016-0414-2.

9. Горев В. Н., Катасонов М. М., Козлов В. В. Волновые предвестники продольных структур в пограничном слое скользящего крыла // Изв. РАН. МЖГ. 2007. № 5. С. 61–68.

10. Горев В. Н., Катасонов М. М., Козлов В. В. Волновые предвестники продольных структур на прямом и скользящем крыле // Докл. РАН. 2006. Т. 410, № 1. С. 53–56.

11. Горев В. Н., Катасонов М. М., Козлов В. В. Особенности нестационарных процессов в области фронтов продольных структур в пограничном слое прямого крыла // Теплофизика и аэромеханика. 2008. Т. 15, № 3. С. 441–451.

A. M. Pavlenko¹, M. M. Katasonov¹, V. V. Kozlov^{1,2}

¹ *Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS
4/1 Institutskaya Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

² *Novosibirsk State University
1 Pirogov Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

pavlyenko@gmail.com

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE IMPULSE IMPACT OF THE MEMBRANE ON THE BOUNDARY LAYER OF THE SWEEPED WING

Simulation of hydrodynamic perturbations in the boundary layer of the swept wing model by means of vibrations of a localized surface area and investigation of disturbances development under conditions of low turbulence of the incoming flow were carried out in the subsonic wind tunnel. The results of research are obtained using the method of anemometry. It is found that the pulsed action of a portion of the surface on the boundary layer leads to the generation of perturbations—a longitudinal localized structure and wave packets near its fronts. The effect of the secondary flow and the pressure gradient on the development of simulated perturbations is studied in detail.

Keywords: streaky structures, wave packets, laminar-turbulent transition, swept wing.

For citation:

Pavlenko A. M., Katasonov M. M., Kozlov V. V. Experimental Investigation of the Impulse Impact of the Membrane on the Boundary Layer of the Swept Wing. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 3, p. 7–15. (in Russ.)

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-3-7-15

А. Д. Косинов, Н. В. Семёнов, А. А. Яцких, Ю. Г. Ермолаев, М. В. Питеримова

*Институт теоретической и прикладной механики им С. А. Христиановича СО РАН
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090, Россия*

*Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия*

kosinov@itam.nsc.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЛАБЫХ УДАРНЫХ ВОЛН СО СВЕРХЗВУКОВЫМ ПОГРАНИЧНЫМ СЛОЕМ ПЛОСКОЙ ЗАТУПЛЕННОЙ ПЛАСТИНЫ ПРИ ЧИСЛЕ МАХА 2

Представлены результаты экспериментального исследования воздействия пары слабых ударных волн на пограничный слой плоской пластины с затупленной передней кромкой при числе Маха 2. Генерация слабых ударных волн осуществлялась с помощью двумерных наклеек. Было проведено две серии экспериментов: с наклейками шириной 2,5 мм и толщиной 120 мкм, шириной 2,5 мм и толщиной 230 мкм, расположенными на боковой стенке рабочей части. Возмущения, генерируемые в свободном потоке, имеют вид N-волны, амплитуда которой составляет 5 и 11 % соответственно. В пограничном слое обнаружено порождение стационарных продольных вихрей фронтами N-волны, которые вниз по потоку практически не расплываются. Взаимодействие слабых волн Маха с пограничным слоем приводит к усилению низкочастотных колебаний сдвигового слоя.

Ключевые слова: сверхзвуковые скорости, экспериментальные исследования, плоская пластина с затупленной передней кромкой, ламинарно-турбулентный переход.

Введение

Процесс ламинарно-турбулентного перехода представляет собой фундаментальное и мало изученное явление, которое имеет большое значение в механике жидкости и газа. В настоящее время изучение возникновения турбулентности в сжимаемых пограничных слоях вблизи поверхностей современных летательных аппаратов необходимо для дальнейшего развития высокоскоростной авиационной техники. Общеизвестным считается связь ламинарно-турбулентного перехода в пограничном слое с потерей устойчивости течения [1–5].

При сверхзвуковых скоростях потока экспериментальные исследования осложнены тем, что кроме акустических пульсаций в

рабочей части аэродинамических установок на обтекание моделей могут оказывать воздействие квазистационарные возмущения в виде волн Маха. Так, в экспериментах [6; 7] на модели дельта-крыла в пограничном слое обнаружены области высокоинтенсивных пульсаций массового расхода. Причиной их возникновения, вероятно, является воздействие падающей волны Маха на пограничный слой на линии растекания. Энергия пульсаций в основном сосредоточена в области низких частот (до 3 кГц). Данное явление может увеличивать тепловые потоки на несущую поверхность крыла, поэтому его необходимо учитывать при оценке уровня теплового нагружения аппарата.

Результаты исследований воздействия пары слабых ударных волн на переход к тур-

Косинов А. Д., Семёнов Н. В., Яцких А. А., Ермолаев Ю. Г., Питеримова М. В. Экспериментальное исследование взаимодействия слабых ударных волн со сверхзвуковым пограничным слоем плоской затупленной пластины при числе Маха 2 // Сибирский физический журнал. 2018. Т. 13, № 3. С. 16–23.

булентности в пограничном слое цилиндра представлены в [8]. Измерения проходили на линии растекания модели при числе Маха 2,5. Угол скольжения составлял 68° . В работе получено, что слабая ударная волна оказывает наиболее сильное влияние на переход в случае, когда расстояние от нее до области измерений минимально, а его увеличение приводит к росту числа Рейнольдса перехода.

Возбуждение интенсивных пульсаций падающими слабыми ударными волнами в пограничном слое плоских пластин с острой и затупленной передними кромками изучалось в [9]. Слабые ударные волны генерировались с помощью двумерной наклейки шириной 15 мм, установленной на поверхности боковой стенки рабочей части трубы. При попадании слабых ударных волн на переднюю кромку пластины в пограничном слое обнаружены продольные вихри. Для острой передней кромки эффект порождения стационарных продольных возмущений оказывается слабым, а при увеличении радиуса притупления интенсивность вихрей возрастает. Однако необходимо исследовать влияние внешних слабых ударных волн на переход и при других параметрах наклейки. Например, изменяя ее ширину и толщину.

Данная работа посвящена выявлению механизмов зарождения и развития стационарных возмущений в пограничном слое при числе Маха 2 при взаимодействии слабых ударных волн с затупленной передней кромкой плоской пластины.

Постановка экспериментов

Экспериментальные исследования проводились в малотурбулентной сверхзвуковой аэродинамической трубе Т-325 Института теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН при числе Маха $M = 2$. Измерения выполнены на модели плоской пластины с затупленной передней кромкой, радиус притупления которой (R) был равен 0,6 мм. Модель имела следующие размеры: длина 395 мм, ширина 240 мм, толщина 10 мм. Плоская пластина устанавливалась под нулевым углом атаки.

Для создания пары слабых ударных волн использовалась двумерная неровность, представляющая собой плоский выступ / уступ, расположенная на поверхности боковой стенки рабочей части установки. По услови-

ям эксперимента, волны распространяются под разными углами. Согласно оценкам величины углов, полученным при помощи теневой визуализации [10], различие составляет $1,7 \pm 0,7^\circ$. Принципиальная схема эксперимента показана на рис. 1.

Было проведено две серии экспериментов, в которых в качестве неровности использовалась изолента шириной 2,5 мм, длиной около 150 мм, толщиной (h) 120 мкм и 230 мкм соответственно. При этом в свободный поток генерировалось возмущение в виде пары волн Маха, порождаемых передним и задним краями 2D-неровности.

Измерения пульсаций и характеристик среднего течения были сделаны с помощью термоанемометра постоянного сопротивления (ТПС). Датчик ТПС изготавливался из тонкой вольфрамовой проволоки. Толщина нити датчика 10 мкм, длина 1,5 мм. Величина перегрева нити датчика устанавливалась равной 0,7. Постоянная составляющая напряжения E измерялась цифровым вольтметром Agilent 34401A. Пульсационный сигнал $e'(t)$ с выхода термоанемометра был оцифрован 12-разрядным аналого-цифровым преобразователем (АЦП) и далее записывался в компьютер. Частота дискретизации данного АЦП составляет 750 кГц, длина реализации – 65 536 точек. В каждой точке по пространству было выполнено по 4 измерения, что позволяло уменьшить среднеквадратичную погрешность измерений.

Датчик ТПС присоединялся к штанге координатного устройства и имел возможность передвижения по трем осям: в направлении потока (ось x), поперек набегающего потока (ось z) и по вертикали (ось y). Координаты отсчитываются следующим образом: x – от передней кромки модели по направлению набегающего потока, y – вверх от поверхности модели по нормали, z – перпендикулярно направлению потока ($z = 0$ соответствует центральной линии симметрии модели).

Результаты и их анализ

Измерения возмущений свободного потока, генерируемых с помощью двумерной неоднородности, проводились при числе Маха $M = 2$, единичных числах Рейнольдса $Re_1 \approx 8 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}$.

Лента шириной 2,5 мм и толщиной 120 мкм (либо 230 мкм) наклеивалась на

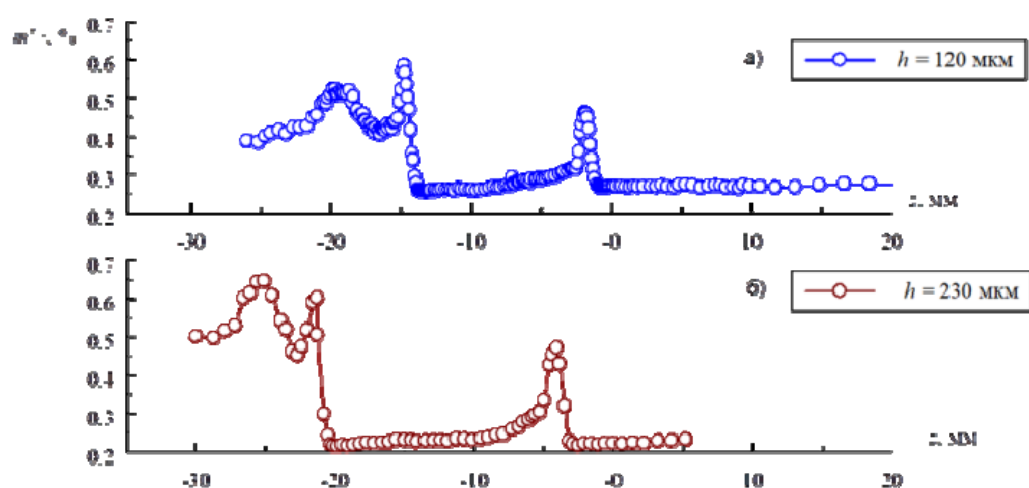


Рис. 3. Зависимость амплитуды пульсаций массового расхода от координаты z

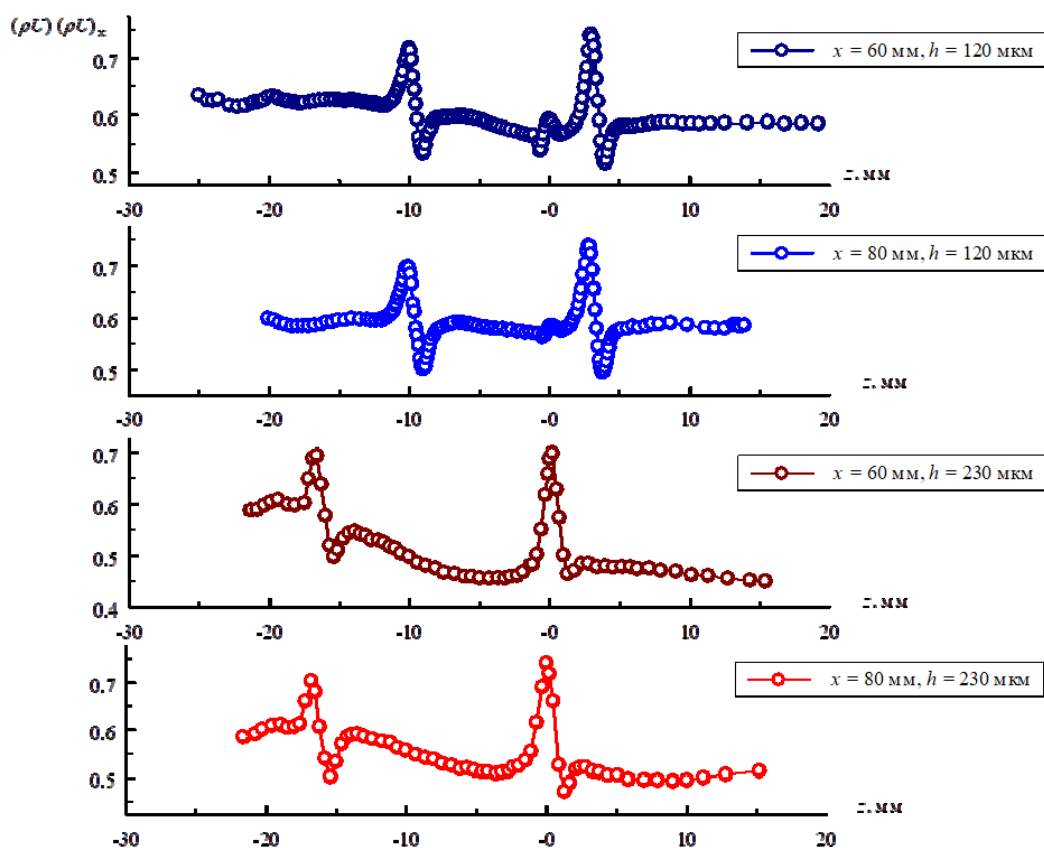


Рис. 4. Зависимость нормированной величины среднемассового расхода в пограничном слое от координаты z для наклеек толщиной 120 и 230 мкм

При воздействии N-волны на переднюю кромку модели экспериментально зафиксирована генерация пары стационарных продольных вихрей, вращающихся в одном направлении (случай $h = 230$ мкм).

Как видно из рис. 4, в случае толщины наклейки $h = 120$ мкм между совращающимися вихрями наблюдается порождение дополнительного вихря малой интенсивности, который вращается в противоположную

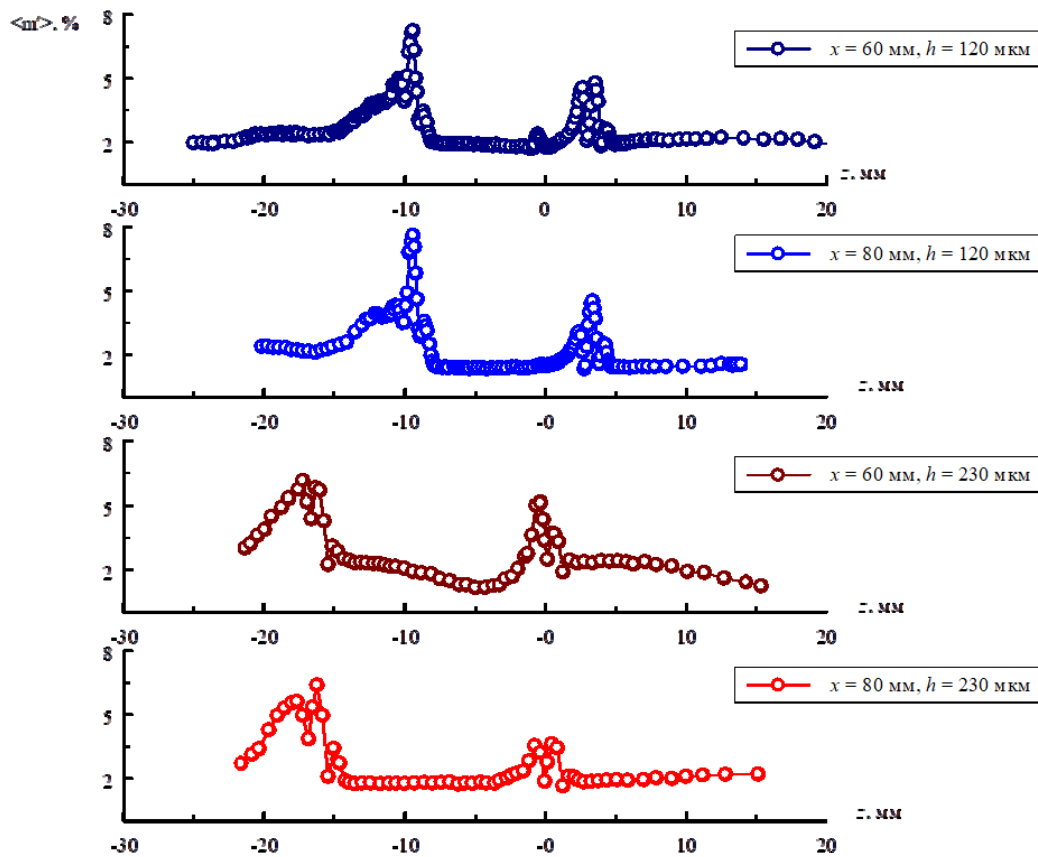


Рис. 5. Зависимость амплитуды пульсаций массового расхода в пограничном слое для наклеек толщиной 120 и 230 мкм

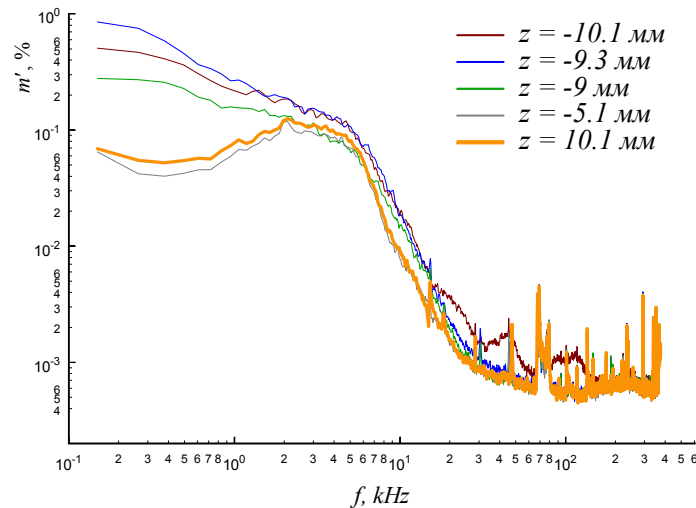


Рис. 6. Амплитудно-частотные спектры пульсаций массового расхода в пограничном слое при $x = 60 \text{ мм}$, $h = 120 \text{ мкм}$

сторону. Однако данное явление зафиксировано лишь однажды. Сравнивая результаты с полученными ранее [6–9], можно предположить, что, вероятно, появление дополнительного пика в распределениях среднего течения вдоль передней кромки не связано с

воздействием слабых ударных волн на пограничный слой пластины, а вызвано другими причинами.

Отметим, что размах амплитуды вихрей, а также их поперечный размер и положение по ширине модели остается почти постоян-

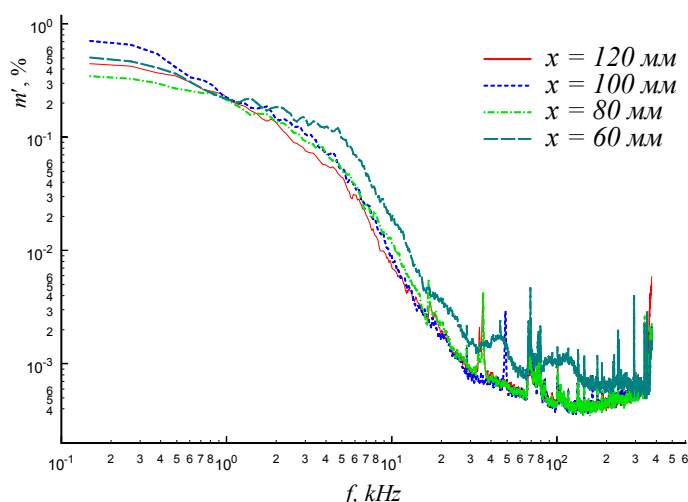


Рис. 7. Амплитудно-частотные спектры пульсаций массового расхода в пограничном слое при $z = -10,1$ мм, $h = 120$ мкм

ным вниз по потоку. Передний фронт N-волны порождает вихрь большей интенсивности, чем задний фронт. Соотношение амплитуд этих вихрей 1 : 0,75.

Распределение уровней пульсационного сигнала (см. рис. 5) содержит два пика, амплитуда которых примерно одинакова в обоих рассматриваемых случаях и практически не изменяется вниз по потоку. Положение пиков соответствует максимальному градиенту среднего массового расхода (области продольных вихрей). Можно заметить, что расстояния между пиками значительно отличаются: в случае, когда толщина наклейки h составляет 120 мкм оно равно приблизительно 15 мм, а в случае $h = 230$ мкм — почти 20 мм.

Был выполнен спектральный анализ измеренных пульсаций.

На рис. 6 представлены амплитудно-частотные спектры величины пульсаций массового расхода, измеренные в пограничном слое в сечении $x = 60$ мм для случая, когда толщина наклейки составляет 120 мкм.

Спектр при $z = 10,1$ мм, измерен в области невозмущенного течения (см. рис. 4). Здесь естественные возмущения распределены в области частот до 40–50 кГц. Возмущения при $f > 50$ кГц характеризуют шум измерительного прибора.

После прохождения ударной волны от переднего края 2D-неоднородности пограничный слой восстанавливается, и спектр

при $z = -5,1$ мм практически не отличается от невозмущенного спектра.

Спектр при $z = -9 \div -10,1$ мм соответствует положению вихря, порожденного задним фронтом N-волны. Здесь происходит усиление амплитуды спектра в области частот от 0,2 примерно до 15 кГц относительно невозмущенного случая.

На рис. 7 представлены амплитудно-частотные спектры величины пульсаций массового расхода для наклейки толщиной 120 мкм, измеренные в пограничном слое при значении $z = -10,1$ мм. Даная координата соответствует максимальному градиенту массового расхода (см. рис. 4). Спектры отражают эволюцию возмущений вниз по потоку.

Как можно видеть из графиков, все спектры подобны. Есть незначительные различия, которые, вероятно, обусловлены тем, что измерения проводились в разных слоях течения. Также спектральный анализ показывает, что порождаемые в пограничном слое стационарные продольные вихри не приводят к раннему ламинарно-турбулентному переходу течения, поскольку усиление возмущений вниз по потоку не наблюдается.

Заключение

Выполнено экспериментальное исследование воздействия внешних слабых ударных

волн со сверхзвуковым пограничным слоем плоской пластины с затупленной передней кромкой. В качестве источника слабых ударных волн использовались двумерные наклейки шириной 2,5 мм, толщиной 120 и 230 мкм, установленные на боковой поверхности рабочей части Т-325. По результатам данной работы можно сделать следующие выводы.

1. Двумерные неровности (шириной 2,5 мм, толщиной 120 и 230 мкм) генерируют возмущения в виде N-волны в свободном потоке амплитудой 5 и 11 % соответственно.

2. При попадании N-волны на переднюю кромку плоской пластины обнаружен эффект порождения пары стационарных продольных вихрей, вращающихся в одном направлении.

3. Вихри локализованы в одном месте по ширине модели и практически не распыляются вниз по потоку. Наиболее интенсивный вихрь порождается передним фронтом N-волны. Соотношение амплитуд вихрей порождаемых передним и задним фронтами 1:0,75.

4. Спектральный анализ показал, что вихри не вызывают ранний ламинарно-турбулентный переход в пограничном слое.

Список литературы

1. Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. М.: Наука, 1969. 744 с.
2. Линь Ц. Ц. Теория гидродинамической устойчивости. М.: ИЛ, 1958. 196 с.
3. Гольдштик М. А., Штерн В. Н. Гидродинамическая устойчивость и турбулентность. Новосибирск: Наука, 1977. 366 с.
4. Качанов Ю. С., Козлов В. В., Левченко В. Я. Возникновение турбулентности в пограничном слое. Новосибирск: Наука, 1982. 151 с.
5. Козлов Л. Ф., Бабенко В. В. Экспериментальные исследования пограничного слоя. Киев: Наук. дум., 1978. 184 с.
6. Ваганов А. В., Косинов А. Д., Семенов Н. В. Об исследованиях ламинарно-турбулентного перехода на модели плоского треугольного крыла при $M = 4$ // Аэродинамика и прочность конструкций летательных аппаратов: Тр. Всерос. юбилейной науч.-техн. конф., посвящ. 70-летию со дня осно-

вания СибНИА. Новосибирск, 2011. С. 172–178.

7. Ваганов А. В., Ермолаев Ю. Г., Косинов А. Д., Семенов Н. В., Шалаев В. И. Экспериментальное исследование структуры течения и перехода в пограничном слое треугольного крыла с затупленными передними кромками при числах Маха 2, 2,5 и 4 // Тр. МФТИ. 2013. Т. 5, № 3. С. 164–173.

8. Яцких А. А., Колосов Г. Л., Косинов А. Д., Ермолаев Ю. Г., Панина А. В., Семенов Н. В. Экспериментальное исследование воздействия пары слабых волн на ламинарно-турбулентный переход на линии растекания скользящего цилиндра // Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Серия: Физика. 2016. Т. 11, № 2. С. 28–36.

9. Ваганов А. В., Ермолаев Ю. Г., Колосов Г. Л., Косинов А. Д., Панина А. В., Семенов Н. В., Яцких А. А. К воздействию падающей волны Маха на сверхзвуковой пограничный слой // Теплофизика и аэромеханика. 2016. Т. 23, вып. 1.

10. Косинов А. Д., Голубев М. П., Павлов Ал. А. К определению механизма взаимодействия волн Маха с головной ударной волной // Сибирский физический журнал. 2017. Т. 12, № 2. С. 20–27.

**A. D. Kosinov, N. V. Semionov, A. A. Yatskikh
Yu. G. Yermolaev, M. V. Piterimova**

*S. A. Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS
4/1 Institutskaya Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

*Novosibirsk State University
2 Pirogov Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

kosinov@itam.nsc.ru

**EXPERIMENTAL STUDY OF EFFECT OF WEAK SHOCK WAVES
ON SUPERSONIC BOUNDARY LAYER OF FLAT PLATE
WITH BLUNT LEADING EDGE AT MACH NUMBER 2**

The experimental results of investigation of the effect of a pair of weak shock waves on the boundary layer of a flat plate with a blunt leading edge are presented at Mach number 2. Generation of weak shock waves was carried out using two-dimensional stickers 2.5 mm wide and 120 μm in thickness and 230 μm in thickness. The perturbations generated in the free flow have the configuration of N-wave. Its amplitude is 5 and 11 % respectively. In the boundary layer the generation of stationary longitudinal vortices by fronts of the N wave was detected. They do not spread downstream. The interaction of weak Mach waves with the boundary layer leads to an increase of the low-frequency vibrations of the shear layer.

Keywords: supersonic flow, experimental investigations, flat plate with blunt leading edge, laminar-turbulent transition.

For citation:

Kosinov A. D., Semionov N. V., Yatskikh A. A., Yermolaev Yu. G., Piterimova M. V. Experimental Study of Effect of Weak Shock Waves on Supersonic Boundary Layer of Flat Plate with Blunt Leading Edge at Mach Number 2. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 3, p. 16–23. (in Russ.)

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-3-16-23

В. Н. Зудов, П. К. Третьяков

*Институт теоретической и прикладной механики
им. С. А. Христиановича СО РАН
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090, Россия*

zudov@itam.nsc.ru

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ОПТИЧЕСКОГО РАЗРЯДА В ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ СТРУЕ

Проведено экспериментальное исследование воздействия сфокусированного импульсно-периодического излучения CO_2 -лазера на инициирование и развитие процесса распространения горения в до- и сверхзвуковом потоке гомогенной топливовоздушной смеси ($\text{CH}_4 + \text{air}$). Излучение CO_2 -лазера распространялось поперек потока и фокусировалось линзой на оси сверхзвуковой струи. Для регистрации структуры течения применялась теневая схема со щелью и плоским ножом, расположенным вдоль потока. Изображение фиксировалось скоростной камерой со временем экспозиции 1,5 мкс и частотой кадров 1000 1/с. Показано, что при поперечном вводе лазерного излучения в поток образуется периодическая структура теплового следа с формированием головного скачка уплотнения от зоны энергосвечения. При малых частотах следования импульсов лазерного излучения взаимодействие теплового пятна с потоком происходит в импульсном режиме. Экспериментально показан процесс нестационарного воспламенения оптическим разрядом метановоздушной смеси при дозвуковом истечении в неподвижную атмосферу. Результаты оптической визуализации свидетельствуют о горении в следе за областью оптического разряда.

Ключевые слова: оптический разряд, ударная волна, гомогенное горение, сверхзвуковая нерасчетная струя, теневая регистрация.

Введение

Когда лазерный луч фокусируется в маленьком объеме газа, газовые молекулы в фокальном объеме поглощают энергию и ионизируются. Нестационарная картина формирования плазмы оптического разряда показана в работах [1; 2]. Существует порог интенсивности лазерного излучения, после которого мы можем в точке фокусировки наблюдать в газе появление нестационарной плазмы. Величина порога зависит от фокусного расстояния, расхождения лазерного луча и давления газа. Это явление обычно называют оптическим разрядом. Исследования лазерной искры проводятся с 1963 г., однако в последние годы в связи с появившимися новыми прикладными задачами интерес к данной теме возрастает. К таким за-

дачам, прежде всего, относятся лазерная искровая спектроскопия (LIBS) [2], локальное управление сверхзвуковым потоком [3], уменьшение сопротивления в сверхзвуковых и гиперзвуковых потоках [4–7], воспламенение, стабилизация и повышения эффективности процессов горения топливовоздушных смесей и твердых топлив [2], литография. Лазерная искра использовалась и как источник рентгеновского излучения и как источник ультрафиолетовой радиации в разреженных газах. Она также способна воспламенить топливовоздушные смеси или даже погасить распространение пламени. В связи с возможными приложениями необходимо более глубокое понимание развития ударной волны, вызванной оптическим разрядом. К сожалению, из-за сложности явления механизм вызванного лазером плазмен-

ного развития ударной волны изучен недостаточно.

Отметим также, что лазерное излучение и вызванное им объемное энерговыделение в заданной области сверхзвукового или дозвукового потока, позволяет изменять в нужную сторону структуру течения и интенсивность ударных волн. Как правило, в практических приложениях используется остросфокусированное лазерное излучение, и характеристики возникающей от этого плазмы являются одним из факторов, определяющим режим взаимодействия лазерной плазмы и окружающей движущейся внешней среды.

Для того чтобы понять процесс, вызванный оптическим разрядом, требуется понимание начальных стадий различных процессов, вовлеченных во взаимодействие лазерного излучения с веществом, плазменное формирование и его последующее расширение. Начальная стадия формирования плазмы лазерным излучением подобна электрическому искровому разряду. Но есть несколько важных различий. Например, лазерная искра обычно занимает меньший объем, она нестационарна по своей природе и имеет меняющуюся во времени пространственную геометрию. Кроме того, оптический разряд подвержен воздействию различных параметров, таких как изменение структуры лазерной моды, оптическая аберрация при фокусировании лазерного луча и др.

Длительное квазистационарное воздействие на структуру сверхзвукового течения может быть осуществлено при использовании CO_2 -лазера. Его преимущества в экспериментальном моделировании связаны с возможностью формирования импульсно-периодического режима генерации с высокой частотой следования импульсов в течение длительного, практически неограниченного времени [4; 5]. Такая задача была решена в совместной работе ИТПМ СО РАН и ИЛФ СО РАН [4; 5] путем использования импульсно-периодического излучения CO_2 -лазера со средней мощностью 1–2,5 кВт и частотой следования импульсов $f = 12$ –100 кГц. Лазерное излучение фокусировалось на оси сверхзвукового потока аргона в расчетном $M = 2$ режиме истечения при статическом давлении 0,6 атм. Вследствие высокой интенсивности импульсов излучения происходил оптический пробой среды, и в

потоке формировалась пульсирующая плазма с частотой следования лазерных импульсов. Длительность лазерных импульсов ($\tau = 1,1$ мкс) была значительно меньше интервала времени t между ними (от 10 мкс и более), поэтому в потоке периодически происходило практически «мгновенное» образование плазмы протяженностью L , которая к моменту следующего импульса смещалась вниз по течению на расстояние ut или u/f . Условие слияния плазменных областей за время t при их слабом осевом расширении можно выразить приближенным равенством $u/f \approx L$. При известных параметрах u и L этим соотношением определяется пороговая частота $f \approx u/L$ перехода от нестационарного к квазистационарному характеру изменения параметров в тепловом следе за плазменным энергоисточником. Важно, что этот результат не зависит от механизмов формирования оптического разряда, поскольку выполняется условие короткой длительности импульса излучения $\tau/t \ll 1$ при значительной протяженности плазмы. Полученный вывод подтверждается результатами экспериментов [4–6]. Таким образом, характер влияния энергоисточника на сверхзвуковое течение зависит от частоты. Он может меняться от нестационарного при низкой частоте, до квазистационарного при высокой частоте импульсов.

Существуют два механизма, ответственных за инициирование лазер-индуцированной плазмы: многофотонная ионизация и туннельный эффект. Оба процесса самодостаточны, это означает, что они не требуют присутствия свободных электронов. Это имеет особое значение, учитывая то обстоятельство, что вероятность существования свободных электронов, произведенных естественным фоновым излучением в фокальном объеме, очень мала. Поэтому многофотонная ионизация и туннельный эффект играют важную роль в появлении первых свободных электронов. После этого более эффективные механизмы, такие как обратное тормозное излучение, становятся преобладающими.

В большинстве случаев невозможно произвести свободные электроны прямой фотоионизацией, потому что энергия фотона лазерного излучения обычно меньше, чем энергия ионизации. Вследствие этого формирование первых свободных электронов в фокусном объеме должно включать погло-

щение множественных фотонов, поэтому это явление называется «многофотонная ионизация». Первоначально возникшие электроны формируются вследствие многофотонной ионизации, когда фотоны падающего излучения воздействуют на атом. В этом процессе электронная плотность увеличивается линейно от времени. Сформировавшиеся электроны поглощают лазерную энергию вследствие обратного тормозного излучения, где свободный электрон в присутствии третьего тела поглощает энергию и переходит в возбужденное состояние. После многих таких взаимодействий электрон получает достаточную энергию для вероятного взаимодействия с нейтральными атомами. Полученная плазма отражает часть энергии падающего лазерного излучения. Эта энергия поглощается соседними молекулами вдоль лазерной оси в направлении лазерного источника. Молекулы становятся ионизованными и начинают отражать лазерную радиацию. Этот процесс продолжается, пока плазма не принимает форму эллипса. Столкновение энергичных электронов с тяжелыми частицами приводит к нагреванию газа. Кроме того, электронная плотность уменьшается вследствие рекомбинации электронов с ионами.

Эффекты перестройки течений с ударными волнами при их взаимодействии с различного типа локальными возмущениями потока известны достаточно давно. Предполагается, что изменение в газодинамической структуре, вызванное энергетическим воздействием, может привести к появлению дополнительных эффектов, которые могут быть использованы для управления течением.

Цель предлагаемого исследования – получение информации о газодинамической структуре взаимодействия ударных волн с зоной локального энерговыделения, сформированного оптическим разрядом; изучение возможных режимов взаимодействия в зависимости от скорости набегающего потока. В этой работе влияние лазерного энергоисточника на сверхзвуковой поток было исследовано методами аэрофизического эксперимента. Шлирен-метод с импульсным и стационарным источником света был использован для того, чтобы определить нестационарную и квазистационарную структуру течения.

Схема эксперимента

Для образования лазерной плазмы оптического пульсирующего разряда (ОПР) применялся электроразрядный CO_2 -лазер ЛОК-ЗСГУ [8], который в опытах обеспечивал импульсно-периодический режим излучения с частотой следования импульсов до 60 кГц и средней мощностью до 2,5 кВт. Электроразрядный CO_2 -лазер располагал возможностью генерации как в непрерывном, так и в импульсно-периодическом режиме с частотой 10^2 – 10^5 1/с и длительностью импульсов 3×10^{-3} – 10^{-9} с. Лазер имеет возможность перестройки по спектру генерации, обладает высокими параметрами по качеству излучения, что позволяет получать высокую плотность мощности на выбранных линиях генерации. Это важно при проведении экспериментов по управлению процессами горения. Излучение CO_2 -лазера распространялось поперек потока и фокусировалось линзой ($f = 63$ мм) на оси сверхзвуковой струи на заданном расстоянии от среза сопла. Материал линзы ZnSe, показатель преломления на длине волны 10,6 мкм, $n = 2,403$. Расстояние от среза сопла в ходе экспериментов варьировалось. Топливовоздушная смесь подавалась в форкамеру, проходя через систему измерения расхода. Форкамера имела внутренний диаметр 80 мм и длину 95 мм. Для формирования сверхзвукового потока газа было использовано коническое сопло с диаметром на выходе 20 мм. Максимальное давление в форкамере 8 атм, температура 290 К. Значение числа Маха на выходе из сопла равнялось $M = 2$. При мощности импульсно-периодического излучения лазера, превышающей пороговое значение, в области фокуса в потоке зажигался ОПР. Изображение фиксировалась скоростной камерой со временем экспозиции 1,5 мкс и частотой кадров 1000 1/с. Яркое собственное свечение возникающей плазмы и высокая частота следования импульсов предъявляют определенные требования к системе визуализации течения. Для удобства транспортировки излучения применялся световод. При визуализации структуры течения была использована теневая схема со щелью и плоским ножом, расположенным вдоль потока. В остальном схема регистрации типична при реализации шлирен-метода визуализации течения. Фотогра-

фия и скоростная съемка дают пространственную диагностику явления, обеспечивая двумерные мгновенные снимки трехмерного процесса оптического разряда. Эта способность становится существенной для гидродинамического распространения оптического разряда и его рассеивания. С появлением новых скоростных камер CCDs стало возможно получить наносекундное разрешение, а также высокое пространственное разрешение и высокую чувствительность.

В предварительно перемешанном сверхзвуковом потоке топлива и окислителя горение поддерживается за счет образования оптического разряда в плазме, имеющей высокие концентрации активных радикалов (O,

H, OH, CH, C₂ и др.). Велась спектрозональная съемка на длине волны излучения радикала OH, CH, C₂. Применялась камера высокого пространственного разрешения с усилителем изображения, с частотой кадров 10 1/с и экспозицией 0,8 мс. Во избежание засветки от разряда область регистрации была ниже по потоку от места пробоя.

На рис. 1 представлена схема эксперимента. При работе лазера в экспериментах было использовано два режима: импульсно-периодический и пакетный. Во втором режиме частота в пакете была задана $f_1 = 60$ кГц, частота следования пакетов $f_2 = 5$ кГц (в пакете 6 импульсов). Общий вид экспериментальной установки показан на рис. 2.

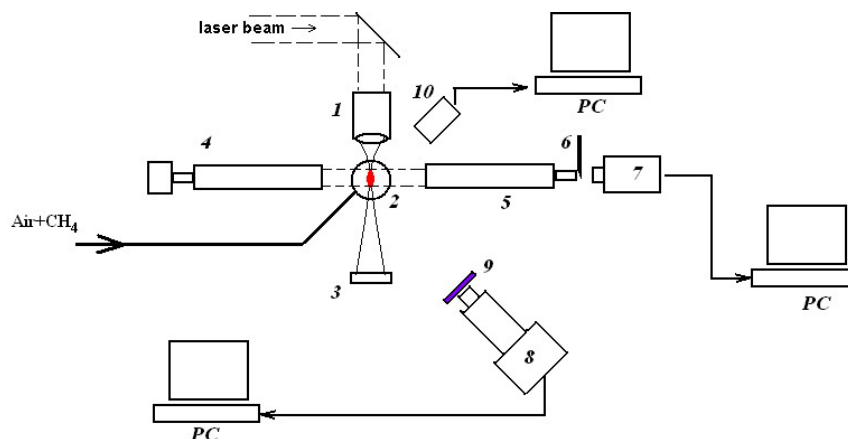


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – линзы; 2 – горелка (сверхзвуковое сопло); 3 – погложитель; 4, 5 – шлирен-система; 6 – нож; 7 – высокоскоростная камера; 8 – камера спектрозональной съемки; 9 – интерференционный фильтр; 10 – CCD-камера

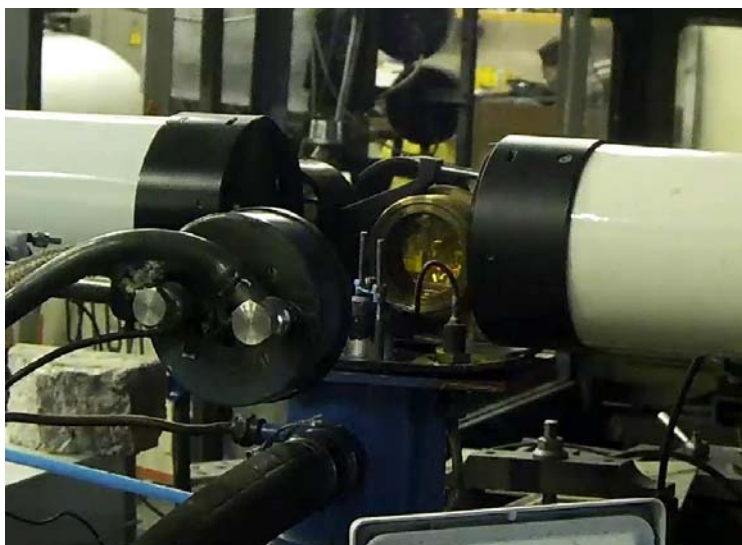


Рис. 2. Общий вид эксперимента

Результаты оптической регистрации

В оптической схеме визуализации структуры течения применялся искровой источник подсветки (экспозиция 10^{-6} с) с регистрацией цифровым фотоаппаратом. Было рассмотрено четыре случая энергоподвода к газовой среде с использованием оптического разряда: 1) энергоподвод в неподвижном воздухе, 2) взаимодействие оптического разряда с наклонной ударной волной, 3) энергоподвод перед прямым скачком в недорасширенной струе, 4) энергоподвод за прямым скачком.

Подвод энергии с использованием сфокусированного лазерного луча к неподвижному газу имеет некоторые особенности. Перечислим их в порядке формирования: 1) начальное образование электронов при многофотонной ионизации; 2) ионизация газа в фокальной области с каскадным образованием электронов; 3) поглощение и отражение лазерной энергии газообразной плазмой, 4) быстрое расширение плазмы и формирование детонационной волны, 5) распространение детонационной волны в окружающий газ и затухание плазмы в фокальной области.

На рис. 3 приведены шпирен-фотографии оптического разряда в неподвижном воздухе. Показаны начальная фаза развития оптического разряда (рис. 3, а) и заключительная форма импульсно-периодического оптического разряда (рис. 3, б). Наблюдается вихревое тороидальное кольцо, сформированное асимметричным плазменным формированием в неподвижном воздухе. Это явление – образование вихревых колец, ранее было зафиксировано в экспериментах [10–13]. В движущемся потоке подобные конфи-

гурации не наблюдались. Как показано в численном эксперименте [12; 14], вихревые структуры в сверхзвуковом потоке существуют только на границе плазменного образования. Эксперименты свидетельствуют о качественном изменении формы светящейся области при изменении скорости потока от дозвуковой к сверхзвуковой. С ростом скорости потока граница светящейся области приобретает обтекаемую форму.

Детали структуры хорошо видны на фотографиях течения (рис. 4–6). Визуализация потока позволила получить сведения о характерных особенностях его взаимодействия с импульсно-периодическим плазменным теплоисточником. Нестационарный характер течения проявляется генерацией исходящих из области пробоя ударных волн с меняющейся во времени конфигурацией. На ранней стадии развития плазмоида ударная волна имеет эллиптическую форму, но с увеличением времени становится сферической. В этот период сила ударной волны изменяет более чем на два порядка величины. За областью энергоподвода развивается тепловой след. Его структура и параметры зависят от подводимой мощности и частоты следования энергоимпульсов. При переходе от частоты 45 к частоте 100 кГц образуется характерная квазистационарная структура теплового следа, и его особенностью является слияние следующих друг за другом зон неоднородности [6; 9]. С увеличением расстояния эти зоны размываются, граница следа становится менее определенной. Визуализация осредненной картины течения показывает, что за видимой областью разряда имеется слабо светящийся след без заметных неоднородностей и с уменьшающейся интенсивностью свечения вниз по потоку.

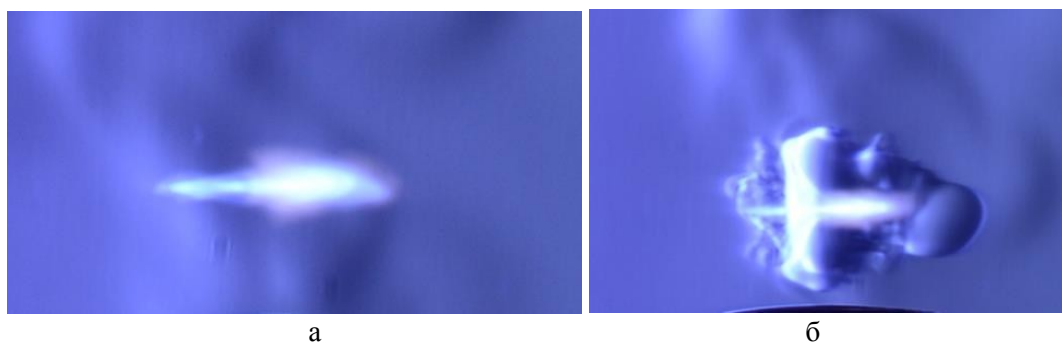


Рис. 3. Оптический разряд в неподвижном воздухе

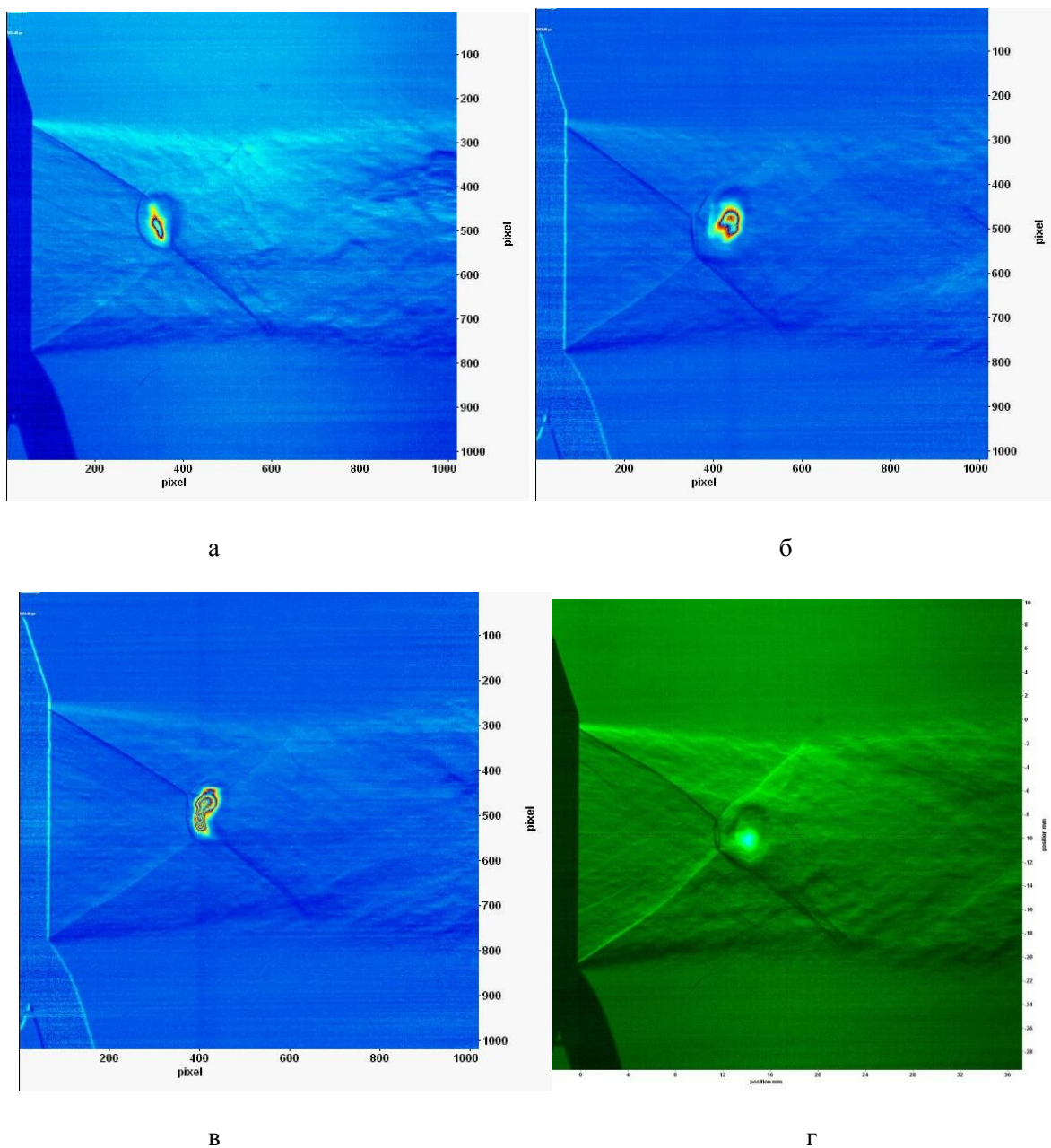


Рис. 4. Оптический разряд в сверхзвуковой струе

На рис. 4 показана последовательность кадров для оптического разряда, находящегося вверх и вниз по потоку от диска Маха в недорасширенной сверхзвуковой струе. На рис. 4, а представлено взаимодействие оптического разряда с наклонной ударной волной. Перед оптическим разрядом возникает нестационарная ударная волна, которая взаимодействует с наклонной ударной волной. Четко наблюдается наклонная ударная волна перед оптическим разрядом и за ним. В области оптического разряда наклонная ударная волна не наблюдается. Взаимодей-

ствие оптического разряда с контактным разрывом за диском Маха показана на рис. 4, б. Видно значительное изменение структуры течения. Если раньше контактный разрыв был почти параллелен оси симметрии сопла, то теперь мы видим его значительное отклонение. Кроме того наблюдается расщепление диска Маха. Из нижней тройной точки исходят две направленные вверх ударные волны. В верхней части одной из них формируется тройная точка.

Из рис. 4, в видно, что первый процесс, когда ударная волна от плазмоида взаимо-

действует с диском Маха, имеет небольшое влияние на него.

На рис. 4, в показана структура течения, когда оптический разряд находится на диске Маха. ПлазмOID полностью на диске Маха, но его структура не наблюдается. Однако видна структура наклонных ударных волн. Это ударная волна, приходящая на прямой скачок, и уходящая наклонная ударная волна.

На рис. 4, г показан импульсно-периодический оптический разряд, расположенный за диском Маха. Происходит взаимодействие стационарного диска Маха с нестационарной ударной волной, создаваемой оптическим разрядом. Положение диска Маха практически не изменилось. А нестационарная ударная волна прошла сквозь диск Маха и остановилась в сверхзвуковой области струи.

Были выполнены эксперименты с лазерной искрой, удаленной на большее расстояние вверх по течению от диска Маха. Если рассматривать это во времени то сначала нестационарная ударная волна взаимодействует с диском Маха, и затем тепловое пятно взаимодействует с диском Маха. Наблюдались отдельные тепловые пятна, смещающиеся вниз по течению.

На рис. 5 приведены шлирен-фотографии оптического разряда в дозвуковом и сверхзвуковом потоках. Снимки свидетельствуют о качественном изменении формы и состояния светящейся области при увеличении времени. Детали структуры хорошо видны на фотографиях течения. Их анализ показывает, что в потоке образуется замкнутая область с очень высокой температурой. Об этом свидетельствуют исходящие из этой области ударные волны почти эллиптической формы. Размер области составляет 2–3 мм (при диаметре фокусировки 0,2 мм). Очень высокие температуры и давления получены в конце формирования плазмы. Это вызывает нестационарную ударную волну, которая распространяется в окружающую среду.

Были проведены эксперименты по инициированию воспламенения смеси метана в дозвуковом воздушном потоке (см. рис. 6). С использованием скоростной камеры зафиксирован нестационарный процесс инициирования плазмOIDом горения в потоке метановоздушной смеси, истекающей из конического сопла со скоростью 40 м/с. Эксперименты были выполнены без использования механических стабилизаторов пламени. Гомогенная метановоздушная смесь ис-

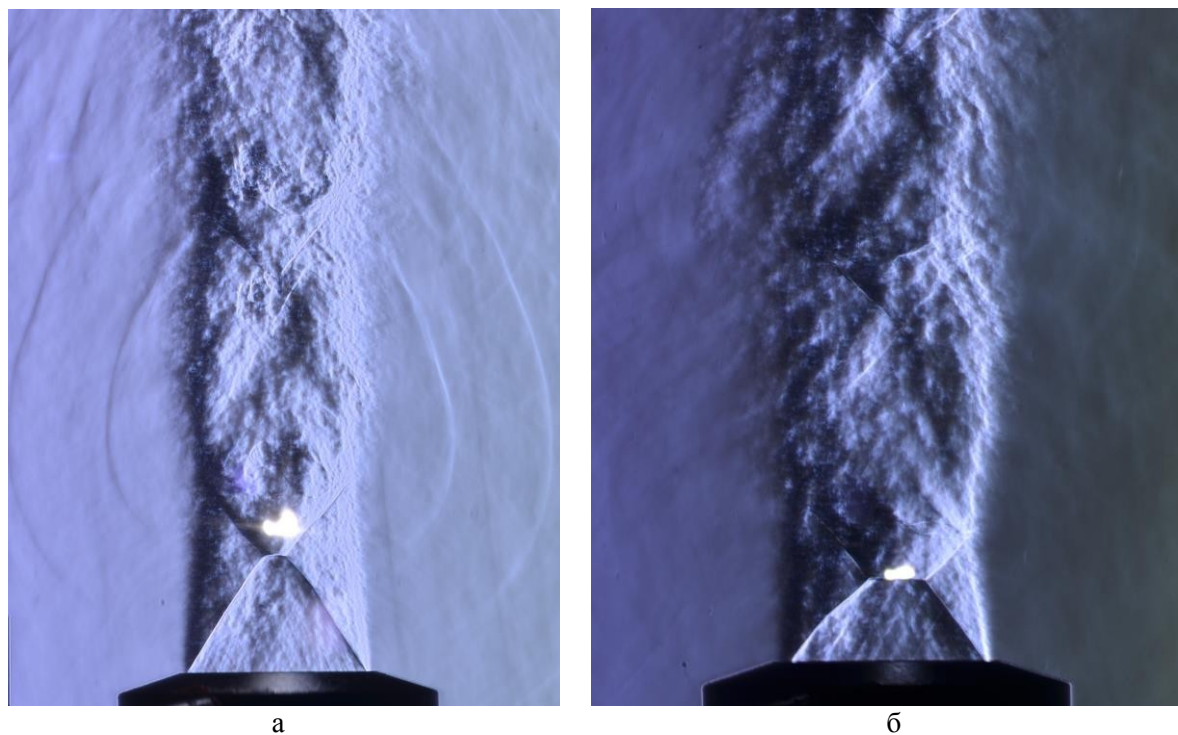


Рис. 5. Теневая регистрация течения:
а — оптический разряд в дозвуковом потоке, б — оптический разряд на прямом скачке уплотнения

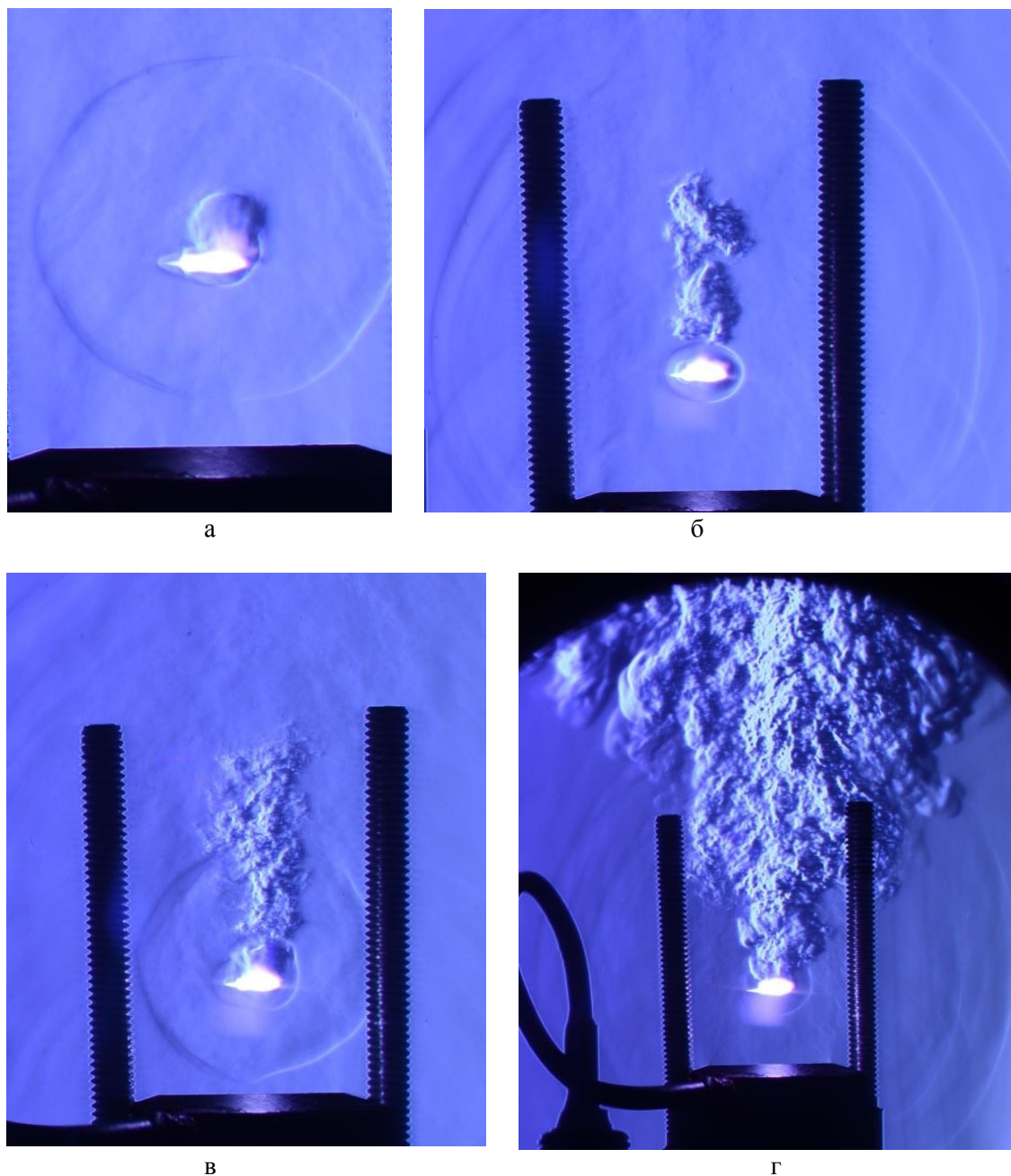


Рис. 6. Иницирование воспламенения метана в дозвуковом потоке

текала в затопленное пространство. Были рассмотрены режимы с коэффициентом избытка воздуха в диапазоне $\alpha = 0,7-1,2$.

На рис. 6 показан процесс воспламенения метановоздушной смеси в дозвуковом потоке. На рис. 6, а мы видим начальный этап формирования эллиптической ударной волны вокруг плазмоида: ударная волна еще не имеет эллиптическую форму, а только повторяет форму плазмоида. С течением вре-

мени (рис. 6, б) ударная волна имеет правильную эллиптическую форму, которая еще через некоторое время становится сферической (рис. 4, а–в). Нестационарный процесс воспламенения начинается с образования высокотемпературного газового пузыря, находящегося на верхней части плазмоида. Интенсивность фронта этого нестационарного образования довольно значительна. В дальнейшем формируется область горения

(рис. 6, б–г). Получено интенсивное стабильное горение метановоздушной смеси в дозвуковом потоке.

Заключение

Разработана и апробирована методика оптических измерений для регистрации структуры течения при взаимодействии сверхзвукового потока с импульсно-периодическим тепловым источником.

Показано, что при поперечном вводе лазерного излучения в поток образуется периодическая структура теплового следа с формированием головного скачка уплотнения от зоны энерговыделения. При малых частотах следования импульсов лазерного излучения взаимодействие теплового пятна с потоком происходит в импульсном режиме.

Экспериментально показан процесс нестационарного воспламенения оптическим разрядом метановоздушной смеси при дозвуковом истечении в неподвижную атмосферу. Результаты оптической визуализации свидетельствуют о горении в следе за областью оптического разряда.

Список литературы

1. Райзер Ю. П. Лазерная искра и распространение разрядов. М.: Наука, 1974.
2. Tran X. Phuoc. Laser-induced spark ignition fundamental and applications (Review) // Optics and Lasers in Engineering. 2006. No. 44. P. 351–397.
3. Yan H., Adelgren R., Boguszko M., Elliott G., Knight D. Laser Energy Deposition in Quiescent Air // AIAA-2003-1051, AIAA 41th Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, January, 2003.
4. Третьяков П. К., Грачев Г. Н., Иванченко А. И., Крайнев В. Л., Пономаренко А. Г., Тищенко В. Н. Стабилизация оптического разряда в сверхзвуковом потоке аргона // Докл. РАН. 1994. Т. 336, № 4. С. 466–467.
5. Третьяков П. К., Гаранин А. Ф., Грачев Г. Н., Крайнев В. Л., Пономаренко А. Г., Тищенко В. Н., Яковлев В. И. Управление сверхзвуковым обтеканием тел с использованием мощного оптического пульсирующего разряда // Докл. РАН. 1996. Т. 351, № 3. С. 339–340.
6. Зудов В. Н., Третьяков П. К., Тупикин А. В., Яковлев В. И. Обтекание теплового источника сверхзвуковым потоком // Изв. РАН. МЖГ. 2003. № 5. С. 140–153.
7. Зудов В. Н. Воздействие импульсно-периодического энергоисточника на режимы обтекания тела сверхзвуковым потоком // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35, вып. 7. С. 46–51.
8. Багаев С. Н., Грачев Г. Н., Пономаренко А. Г. и др. Лазерный плазмохимический синтез наноматериалов в скоростных потоках газов, первые результаты и перспективы развития метода // Наука и нанотехнологии. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. С. 123–135.
9. Зудов В. Н., Третьяков П. К., Тупикин А. В. Воспламенение и стабилизация оптическим разрядом гомогенного горения в высокоскоростной струе // Научная визуализация. 2016. Т. 8, № 2. С. 24–36.
10. Bradley D., Sheppard C. G. W., Suar-djaja I. M., Woolley R. Fundamentals of high-energy spark ignition with lasers // Combustion and Flame. 2004. Vol. 138. P. 55–77.
11. Dors I. G., Parigger C. G. Computational fluid-dynamic model of laser-induced breakdown in air // Applied Optics. 2003. Vol. 42. No. 30. P. 5978–5985.
12. Chen Y.-L., Lewis J. W. L., Parigger C. Spatial and temporal profiles of pulsed laser-induced air plasma emissions // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2000. Vol. 67. P. 91–103.
13. Parigger C. G. Laser-induced breakdown in gases: experiments and simulation // Laser Induced Breakdown Spectroscopy. Eds. A. W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter. New York: Cambridge Uni. Press, 2006. Chapter 4
14. Shankar Ghosh, Krishnan Mahesh. Numerical simulation of the fluid dynamic effects of laser energy deposition in air // J. Fluid Mech. 2008. Vol. 605. P. 329–354.

V. N. Zudov, P. K. Tretyakov

*S. A. Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS
4/1 Institutskaya Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

zudov@itam.nsc.ru

IGNITION AND STABILIZATION BY THE OPTICAL DISCHARGE OF HOMOGENEOUS BURNING IN HIGH-SPEED JET

The experimental research of influence of focused impulsno-periodic radiation CO₂ – the laser on initiation and development of process of distribution of burning in to and a supersonic stream homogeneous fuel-air of mixes (CH₄ + air) is spent. Radiation CO₂-lasera extended across a stream and was focused by a lens on an axis of a supersonic stream. The shadow scheme was applied to registration of structure of a current with a crack and the flat knife located along a stream. The image it was fixed by the high-speed chamber in due course expositions 1.5 μs and frequency of shots 1000 1/s. It is shown, that at cross-section input of laser radiation in a flux the periodic structure of a thermal trace, with a forming of head jump of a gland from a band energy deposition is formed. At small frequencies of a resulting of pulses of laser radiation interaction of a thermal cloud with a flux occurs in a pulse mode. Is developmental process of non-stationary ignition by the optical category of a metano-air mix is shown at the subsonic expiration in motionless atmosphere. Results of optical visualization testify about burning in a trace behind a field of the optical category.

Keywords: the optical discharge, supersonic nonisobaric jet, schlieren registration, homogeneous combustion.

For citation:

Zudov V. N., Tretyakov P. K. Ignition and Stabilization by the Optical Discharge of Homogeneous Burning in High-Speed Jet. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 3, p. 24–33. (in Russ.)

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-3-24-33

И. Д. Зверков¹, А. В. Крюков¹, Г. Ю. Евтушок^{1,2}

¹ *Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090, Россия*

² *Новосибирский государственный технический университет
пр. Карла Маркса, 20, Новосибирск, 630073, Россия*

zverkov@itam.nsc.ru

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛАМИНАРНО-ТУРБУЛЕНТНОГО ПЕРЕХОДА В ПОГРАНИЧНОМ СЛОЕ ВАРИОФОРМНОГО СЕКЦИОННОГО КРЫЛА *

Работа посвящена оценке возможностей исследования пограничного слоя на вариоформном крыле с помощью акустического датчика и датчика абсолютного давления. В качестве базовой модели использовалось крыло с жесткой волнистой поверхностью. В пограничном слое этой модели было сделано большое количество термоанемометрических измерений. В статье проводится сравнение профилей скорости и профилей пульсаций, полученных с помощью термоанемометра и с помощью акустического датчика и датчика давления. Показано, что с помощью акустического датчика и датчика давления можно качественно определить наличие либо отсутствие ламинарно-турбулентного перехода и локальной отрывной зоны (ЛОЗ). Однако количественно данные, полученные разными датчиками, могут различаться. Разница в положении максимума амплитуды пульсаций, полученная термоанемометром и микрофонным датчиком, различаются на 5–20 % по хорде. Это зависит от наличия или отсутствия в области измерения локальной отрывной зоны. Продольная компонента средней скорости в пограничном слое в области отрывной зоны, полученная датчиком абсолютного давления, может отличаться от полученной методом термоанемометрии на 80 %.

Ключевые слова: малые числа Рейнольдса, обтекание крыла с волнистой поверхностью, вариоформное секционное крыло, пограничный слой, отрывной пузырь, ламинарно-турбулентный переход, толщина вытеснения, толщина потери импульса.

Введение

На крыльях и лопастях малоразмерных летательных аппаратов при полете с крейсерской скоростью число Рейнольдса по хорде крыла не превышает 500 000. При таком числе Рейнольдса в пограничном слое крыла появляется структура течения с так называемыми отрывными пузырями. Структура подобного рода течений изучалась и продолжает изучаться исследователями [1–6]. Последнее время интерес к этой области

возрос в связи с тем, что появилось много сфер применения малоразмерных летательных аппаратов. В работе [7] показано 12 классов летательных аппаратов, где на крыльях или на несущих лопастях возможно появление отрывных зон. Особенностью данной структуры пограничного слоя является весьма высокая чувствительность и восприимчивость течения к разного рода возмущениям. Самый простой способ подавить отрывную область – турбулизовать пограничный слой еще в области благоприят-

* Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-08-01210А.

ного градиента давления. Но толстый турбулентный пограничный слой сам по себе увеличивает сопротивление крыла, поэтому не прекращаются работы по созданию оптимальных вихрегенераторов, которые разрушали бы обширные отрывные зоны, а с другой стороны, не приводили бы к раннему ламинарно-турбулентному переходу. Один из перспективных методов создания оптимальных вихрегенераторов является придание поверхности крыла волнистости по размаху [8–12]. Экспериментально доказано, что волнистая поверхность крыла разбивает обширную отрывную зону на поверхности классического крыла на локальные отрывные зоны (ЛОЗ) [13]. Это, в свою очередь, приводит к увеличению критического угла атаки крыла или к избавлению от гистерезиса аэродинамических характеристик [14]. Однако существуют и негативные влияния. Так, в работе [15] было показано, что на наветренной стороне крыла волнистость поверхности может привести к турбулизации пограничного слоя, хотя на этих же режимах для классического крыла он оставался ламинарным.

Следующим логическим шагом развития этого направления является создание крыла, волнистость которого может изменяться.

Вариоформное секционное крыло

Авторами в работе [16; 17] и патенте [18] была предложена конструкция крыла, которая может создавать на поверхности вихрегенераторы в виде последовательных по размаху горбов и впадин различных параметров – вариоформное секционное крыло (ВФС-крыло) (рис. 1).

Крыло состоит из жесткой рамы и эластичной обшивки. Сектора противоположных сторон обшивки герметичны и независимы друг от друга. Если в секциях создается разность давлений, то эластичная обшивка деформируется. Это приводит к образованию продольных горбов и впадин. В силу того что на крыле имеется также продольный градиент давления, горбы и впадины играют роль вихрегенераторов, в результате воздействия которых на пограничный слой образуются локальные отрывные зоны.

Но измерение параметров пограничного слоя на таком крыле создает определенные проблемы. В лаборатории аэрофизических

исследований дозвуковых течений ИТПМ СО РАН традиционно применяется метод точечных измерений с помощью термоанемометра. Разработан механизм автоматического перемещения датчика и сбора данных. Но из-за того, что обшивка вариоформного крыла гибкая, часто происходит касание датчика поверхности, в результате чего он перегорает. Кроме того, датчик используется однократный и, по оценкам, проведенным в работе [9], при попытке измерить интегральные характеристики пограничного слоя может давать существенную погрешность: для толщины вытеснения порядка 15 %, а для толщины потери импульса до 150 %. Поэтому были разработаны другие датчики, которые могут использоваться в системе сбора данных вместо термоанемометра. Это акустический датчик и датчик абсолютного давления.

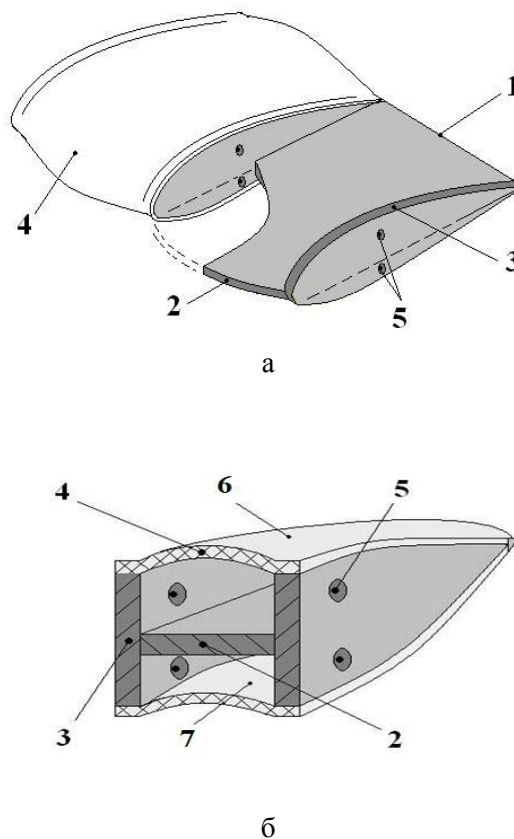
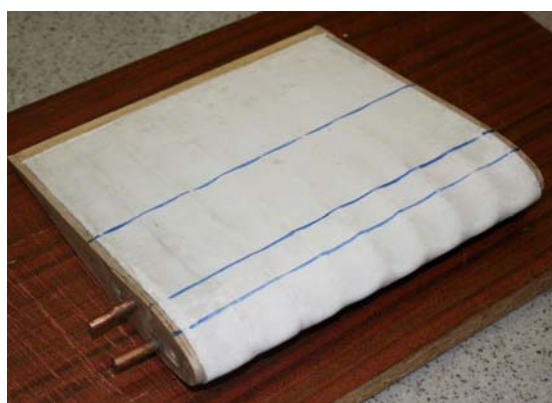


Рис. 1. Вариоформное секционное крыло: секция крыла с обшивкой и без обшивки (а); секция крыла в разрезе (б). Элементы ВФС-крыла: 1 – жесткий каркас; 2 – продольный силовой элемент; 3 – поперечные силовые элементы; 4 – эластичная обшивка; 5 – каналы создания перепада давления; 6 – горб; 7 – впадина



а



б

Рис. 2. Модели, используемые в эксперименте: а – модель волнистого крыла с жесткой обшивкой и профилем Р-III-12; б – модель вариоформного секционного крыла с профилем Z-15-25

Цель настоящей работы – провести измерения пограничного слоя с помощью акустического датчика и датчика абсолютного давления на известной модели волнистого крыла с жесткой обшивкой, а затем провести пробные измерения на ВФС-крыле.

Подготовка эксперимента Экспериментальные модели

В эксперименте использовались две модели крыла. Первая модель – волнистое крыло с жесткой обшивкой. Эта модель имела профиль вдоль впадины Р-III-А 12,5 % (рис. 2, а). Подробнее его форма описана в работе [9]. На этой модели проводились обширные измерения с помощью термоанемометра, в результате чего были получены профили скорости и профили пульсаций в различных сечениях пограничного слоя, в частности вдоль горба и вдоль впадины.

Вторая модель имела профиль Z-15-25, который подробно описан в работе [13]. Эта

модель выполнена в виде вариоформного секционного крыла, силиконовая обшивка которого могла образовывать горбы и впадины между нервюрами в зависимости от внутреннего давления в крыле. Использовалось три режима: «гладкая поверхность», когда между нервюрами поддерживался такой же профиль, как и на нервюре; «наддув», когда между нервюрами образовывалось вздутие; «вакуум», когда между нервюрами образовывалось проседание. Амплитуда вздутия или проседания для данных экспериментов использовалась такая же, как на модели с жесткой обшивкой, – 2 мм (1,1 % от хорды крыла).

Обе модели имели хорду 195 мм, удлинение 1, и на концах устанавливались концевые шайбы диаметром 250 мм. Угол атаки моделей 0°. Число Рейнольдса в эксперименте $1,4\text{--}1,7 \cdot 10^5$.

Датчики для проведения измерений в пограничном слое

Методика изготовления датчиков для термоанемометра давно отработана и применяется в ИТПМ СО РАН [19]. Датчик имеет высокую чувствительность к скорости потока, а также наивысший частотный отклик. Он представляет собой стальной нержавеющей корпус с выведенными сквозь него коническими державками, которые имеют диаметр на конце порядка 0,1 мм. Чувствительный элемент датчика – это вольфрамовая проволочка диаметром 5 мкм покрытая золотом, которая приваривается на точечную сварку к заостренным концам датчика (рис. 3, а). Длина чувствительного участка 1,2 мм. Такой датчик специально разработан для высокотурбулентных потоков.

Акустический датчик, предложенный в данной работе, изготовлен на основе микрофона и предназначен для определения ламинарно-турбулентного перехода. Он состоит из трубки полного напора диаметром 0,8 мм и стенкой 0,2 мм длиной 40 мм (рис. 3, б). Трубка переходит в акустический раструб и направлена на микрофон, который находится внутри металлического обтекаемого корпуса. Таким образом, микрофон становится чувствительным только к пульсациям давления на срезе трубки. Положение ламинарно-турбулентного перехода

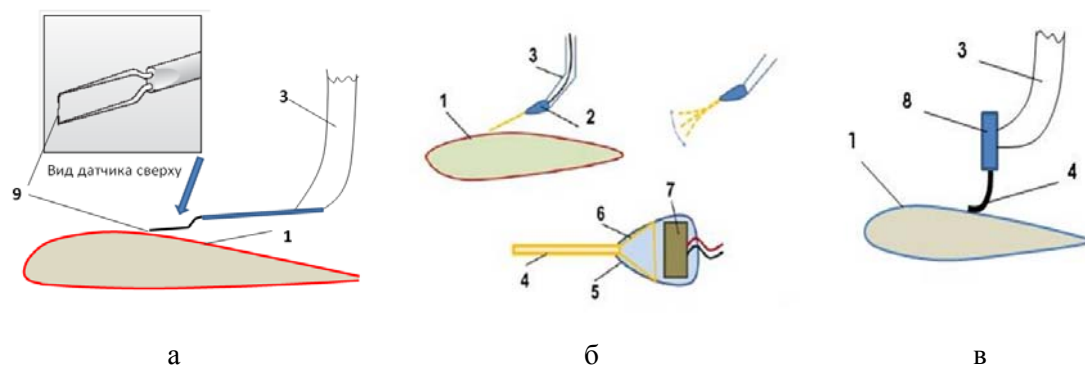


Рис. 3. Датчики, примененные в исследовании: а – термоанемометрический; б – акустический; в – динамический. Элементы, поясняющие конструкцию датчика: 1 – поверхность ВФС-крыла; 2 – корпус акустического датчика; 3 – штанга крепления датчика; 4 – трубка полного напора диаметром 0,8 мм; 5 – защитный корпус микрофона; 6 – акустический раструб; 7 – микрофон НМО0603А (JR WORD); 8 – датчик давления ADZ-SIL-13.0 (NAGANO); 9 – нить термоанемометра диаметром 5 мкм

оценивается аналогичным образом, как это делается при использовании датчика термоанемометра. Измеряются профили пульсаций по толщине пограничного слоя, и находится область максимума. Положение максимума пульсаций по хорде крыла считается за положение перехода.

Следует отметить, что такая методика не является устоявшейся. Для пограничных слоев с отрывным пузырем положение перехода измеряется местом скачка в распределении давления по хорде крыла либо по наивысшему показателю формпараметра H_{12} [1–3; 9]. Формпараметр вычисляется по формуле

$$H_{12} = \frac{\delta_1}{\delta_2},$$

где δ_1 – толщина вытеснения; δ_2 – толщина потери импульса.

Конструкция динамического датчика имеет несколько другие особенности. Использовался датчик абсолютного давления ADZ-SIL-13.0 (NAGANO) с полным диапазоном 2000 Па и выходным сигналом 0,5–4,5 В. Основная погрешность по паспорту $\pm 1\%$ полной шкалы. Диапазон рабочих температур от -40 до 125° . Корпус датчика имеет достаточно большие габариты (25 мм диаметр и 50 мм длина), поэтому он заключен в обтекаемый корпус и вынесен из зоны потока, где происходят измерения. К области измерения подходит изогнутая трубка диаметром 2,2 мм и длиной 150 мм, которая заканчивается трубкой 0,8 мм и стенкой 0,2 мм длиной 20 мм. Торец трубки распо-

ложен перпендикулярно набегающему потоку. Таким образом, происходит измерение полного давления и пульсаций полного давления. По измерениям перепада полного давления внутри пограничного слоя относительно его значения на границе ПС строится профиль продольной компоненты скорости и профиль среднеквадратичных пульсаций. Погрешность измерений за счет не точности позиционирования оценивается 15 % от измеряемой величины.

Аэродинамическая труба

При проведении эксперимента использовалась малотурбулентная аэродинамическая труба Т-324 (Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, Новосибирск). Установка имеет закрытую рабочую часть сечением 1000×1000 мм, скорость потока в проводимых экспериментах: $U_\infty = 12$ м/с при сравнении параметров пограничного слоя с помощью разных датчиков на жестком крыле; $U_\infty = 10$ м/с при работе с ВФС-крылом, степень турбулентности $\epsilon = 0,04\%$, $Re = 1,4\text{--}1,7 \cdot 10^5$. Более подробное описание трубы можно найти в работе [20].

Результаты экспериментов Сравнение картин пульсаций скорости на модели крыла с жесткой поверхностью

На первом этапе были проведены измерения на модели волнистого крыла с профи-

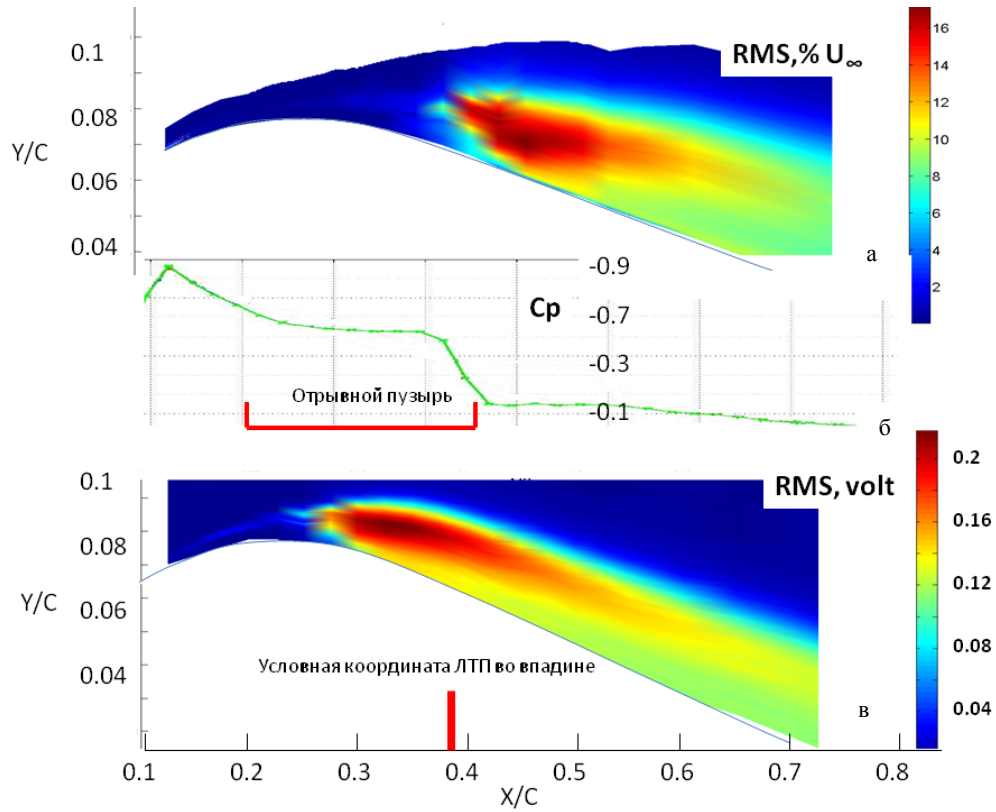


Рис. 4. Распределение среднеквадратичных пульсаций в пограничном слое волнистого крыла вдоль впадины: *а* – амплитуда среднеквадратичных пульсаций скорости (в процентах от скорости набегающего потока U_∞); *б* – кривая распределения давления по хорде крыла вдоль впадины; *в* – амплитуда среднеквадратичных пульсаций напряжения на микрофоне

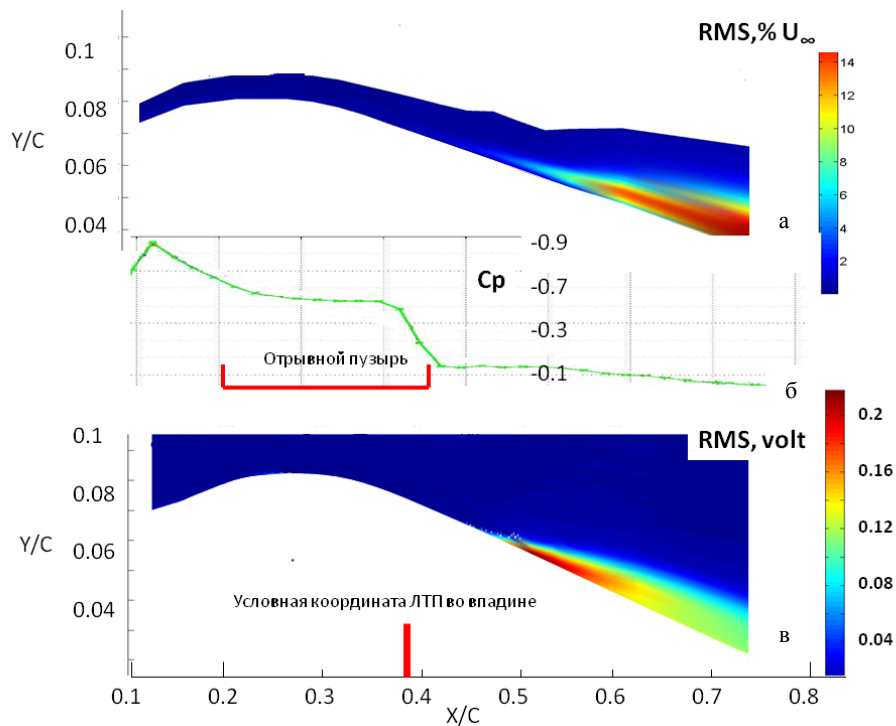


Рис. 5. Распределение среднеквадратичных пульсаций в пограничном слое волнистого крыла вдоль горба: *а* – амплитуда среднеквадратичных пульсаций скорости (в процентах от скорости набегающего потока U_∞); *б* – кривая распределения давления по хорде крыла вдоль впадины; *в* – амплитуда среднеквадратичных пульсаций напряжения на микрофоне

лем Р-Ш-А12. На рис. 4 представлены результаты сравнения распределения среднеквадратичных пульсаций в пограничном слое, полученные разными датчиками вдоль линии впадины.

На рис. 4, *а* распределение среднеквадратичного значения пульсаций продольной компоненты скорости, которое было получено с помощью датчика термоанемометра. Для наглядности на рис. 4, *б* показано распределение давления по хорде крыла, указано положение отрывного пузыря, определенное по сажемасляной визуализации, и условное положение ЛТП по линии впадины. Наблюдается классическая для такого вида течения картина. Над отрывным пузырем пульсации начинают нарастать и достигают максимума в области присоединенного турбулентного течения. Собственно говоря, турбулизация пограничного слоя и приводит к его присоединению. Если же посмотреть на пульсации, полученные с помощью микрофонного датчика, можно заметить, что максимум пульсаций сдвинут на 5–6 % выше по потоку и находится теперь над средней частью отрывного пузыря. Скорее всего, это происходит из-за того, что микрофонный датчик обрезает низкочастотный спектр пульсаций. Над отрывным пузырем развивается пакет волн неустойчивости с центральной частотой порядка 800 Гц [10]. Это акустический датчик улавливает. А вот низкие частоты, обусловленные сходом вихря, он уже уловить не в состоянии. Для верификации этой версии необходимо дополнительное исследование или обработка сигнала датчика термоанемометра с целью исключения из анализа пульсаций с частотой ниже 100 Гц.

На рис. 5 показано распределение пульсаций вдоль линии горба. Измерения с помощью термоанемометра показывают, что рост пульсаций скорости на горбе (рис. 5, *а*) происходит значительно позже, за отрывным пузырем во впадине (рис. 5, *б*), и продолжает расти на протяжении от 50 до 75 % по хорде. При измерении пульсаций с помощью акустического датчика (рис. 5, *в*) наблюдается ярко выраженная область максимума пульсаций в районе 53–55 % по хорде. Поэтому при измерениях вдоль линии горба ламинарно-турбулентный переход, определяемый по критерию максимума пульсаций акустическим датчиком, будет указан на 20–22 % выше по потоку, чем в

случае его определения с помощью термоанемометрических измерений.

В целом из приведенных данных видно, что характерной особенностью течения в пограничном слое волнистого крыла является значительная разница в положении ЛТП вдоль линии горба и вдоль линии впадины. Разница достигает 30 % по хорде крыла. Обусловлено это наличием локальной отрывной зоны по линии впадины. Несмотря на то, что по данным акустического датчика ЛТП диагностируется раньше, все равно сохраняется значительная разница (20–22 %) по положению перехода во впадине и на горбе, и по этим сведениям можно судить о том, какой режим течения в данной области крыла – отрывной или присоединенный.

Сравнение профилей скорости на модели с жесткой поверхностью

С помощью датчика давления была предпринята попытка замерить профиль скорости и профиль пульсации в пограничном слое волнистого крыла и сверить его с данными, которые были получены с помощью термоанемометра [9].

На $X/C = 0,38$ в районе ламинарно-турбулентного перехода во впадине толщины вытеснения и толщины потери импульса различаются в зависимости от метода получения в два и более раза (табл. 1). Однако сказать, какой метод более точен, не представляется возможным в силу ограничений, которые будут обсуждены позже. Можно только заметить, что на ламинарном участке вдоль линии горба, где отрыв отсутствует, формпараметр H_{12} , характеризующий форму профиля, отличается на 5 %. Формпараметр в отрывной зоне отличается уже, по данным разных методов измерения, на 70 %. Поэтому сам по себе этот параметр ЛТП при измерениях датчиком давления не характеризует. Однако следует заметить, что по соотношению формпараметра вдоль горба и вдоль впадины мы можем судить о наличии ЛОЗ. Если отношение формпараметра во впадине к формпараметру на горбе больше чем 1,5, можно говорить о наличии ЛОЗ.

Если теперь посмотреть на графики пульсаций (рис. 6), то можно заметить, что при выбранном типе датчика и геометрии подводного канала можно по увеличению уровня среднеквадратичных пульсаций судить о наступлении ЛТП. По сравнению

Таблица 1

Параметры пограничного слоя, полученные различными методами

Метод	Измерения вдоль впадины / горба	Толщина		Формпараметр
		вытеснения	потери импульса	
Термоанемометр	горб	0,43	0,18	2,35
	впадина	2,11	0,40	5,23
Датчик полного давления	горб	0,74	0,33	2,22
	впадина	3,94	1,08	3,64

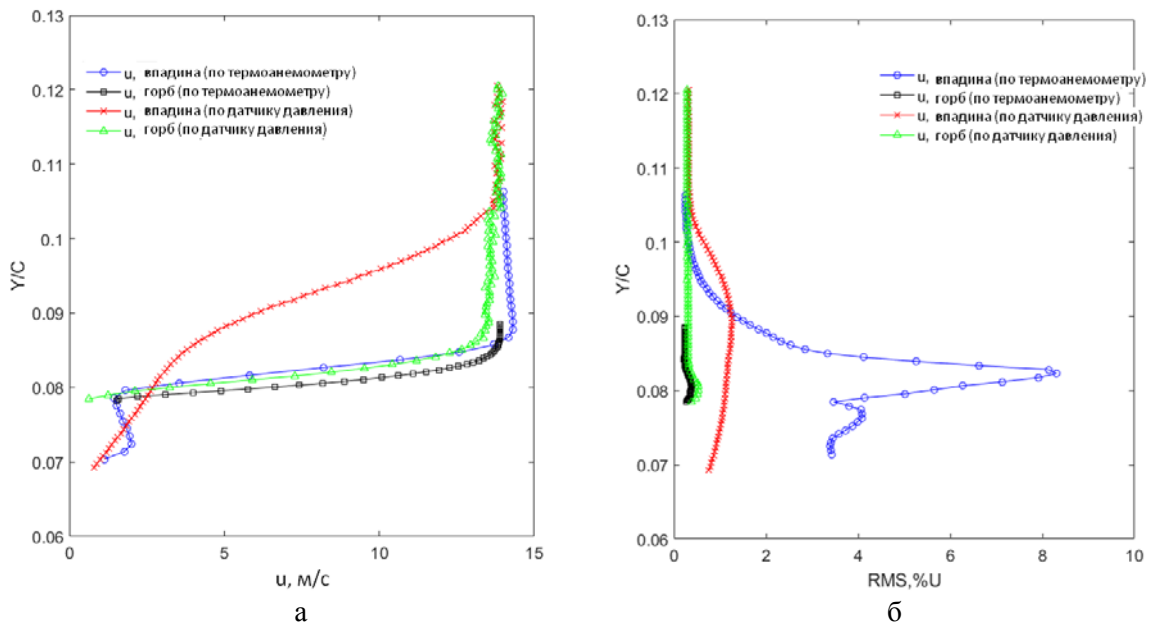


Рис. 6. Сравнение данных, полученных с помощью термоанемометра и датчика давления на $X/C = 0,38$:
 а – профили скорости; б – профили среднеквадратичных пульсаций

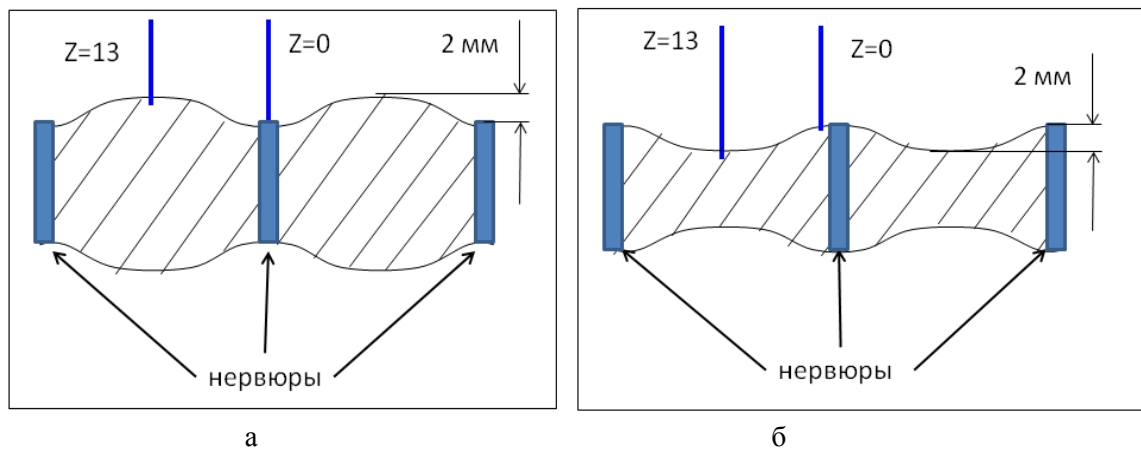


Рис. 7. Мидельное сечение двух секций ВФС-крыла:
 а – при избыточном давлении (режим «наддув»); б – при вакуумировании (режим «вакуум»)

с показаниями термоанемометра по амплитуде пульсации меньше в 4–5 раз. Однако они все равно на порядок выше, чем в невозмущенном потоке, и могут служить качественным показателем совершения ламинарно-турбулентного перехода.

Определение ЛТП на вариоформном секционном крыле с помощью акустического датчика

После того как возможности акустического датчика были определены, провели серию исследований пограничного слоя на ВФС-крыле, профиль Z-25. С помощью избыточного давления (режим «наддув») образовывалась поверхность со впадинами вдоль нервюры (рис. 7, а) с максимальной амплитудой вздутия 2 мм. И с помощью вакуумирования (режим «вакуум») образовывалась поверхность с горбами вдоль нервюры (рис. 7, б) с максимальной амплитудой прогиба 2 мм.

Далее в плоскости XY были проведены измерения пульсаций с помощью акустического датчика. Одна плоскость располага-

лась вдоль нервюры ($Z = 0$), а другая – по середине между нервюрами, в области максимального прогиба обшивки ($Z = 13$).

Картинки распределения среднеквадратичных пульсаций напряжения на датчике представлены на рис. 8 и 9. По ним хорошо видно, что при организации впадины вдоль нервюры, как и на модели крыла с жесткой поверхностью, ЛТП сначала происходит вдоль впадины вследствие образования отрывной зоны (см. рис. 8). При организации впадины между нервюрами ЛТП раньше происходит между нервюрами. Очевидно, что ЛОЗ перемещается в область между нервюрами. В то время как вдоль нервюры ЛТП смещается вниз по потоку (см. рис. 9).

Положение максимума пульсаций, с которым, по вышеизложенным данным можно отождествить положение ламинарно-турбулентного перехода, для обоих случаев приведено в табл. 2.

Разница между положением перехода на горбе и во впадине немного меняется (около 10 %), но в целом перемещение ЛОЗ из области нервюры в область между нервюрами очевидно.

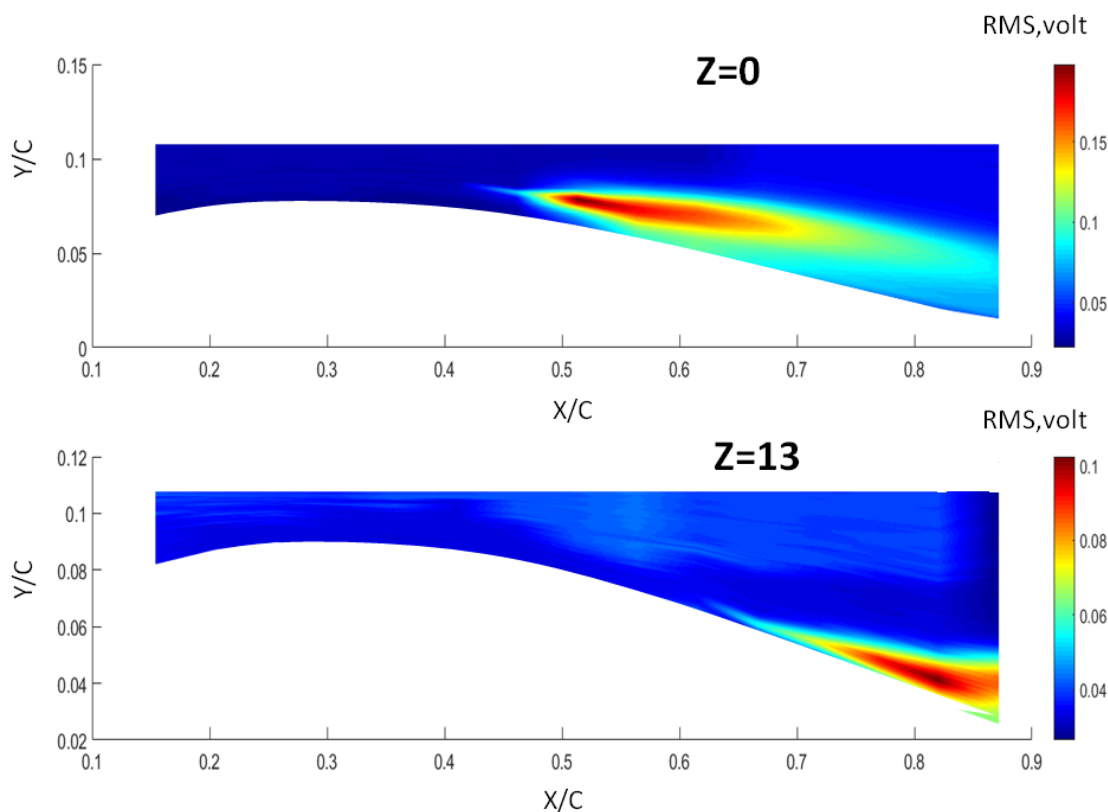


Рис. 8. Распределение пульсаций в пограничном слое ВФС-крыла при повышении давления и создании горбов

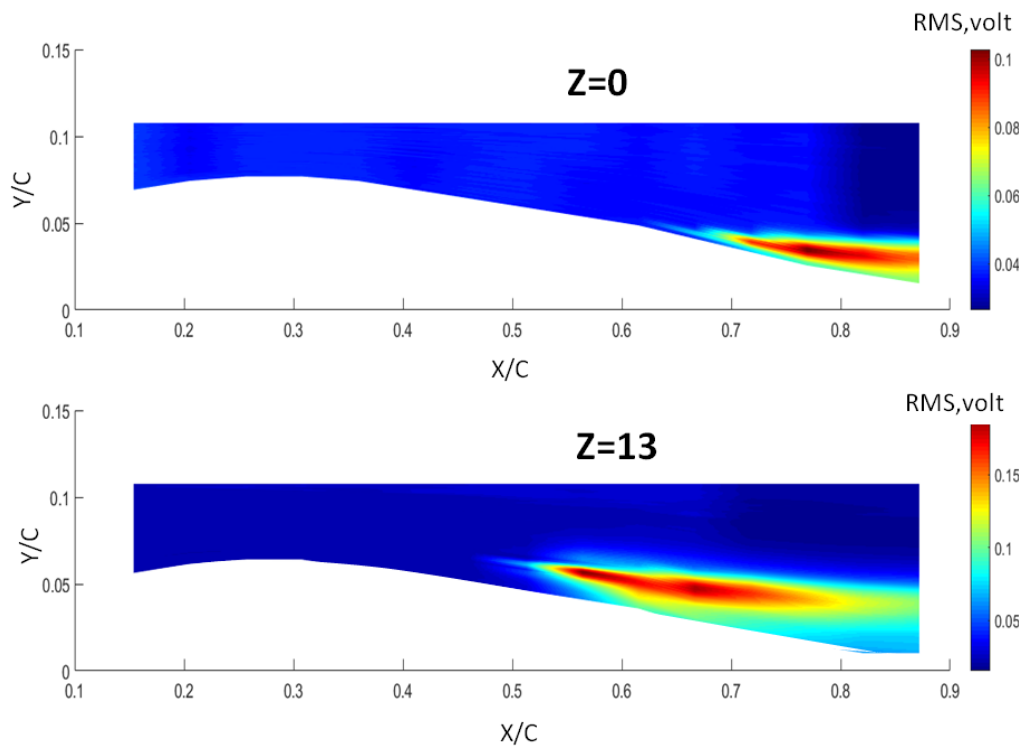


Рис. 9. Распределение пульсаций в пограничном слое ВФС-крыла при вакуумировании и создании впадин

Таблица 2

Положение максимума пульсаций на ВФС-крыле при наддуве и вакуумировании

Режим давления внутри ВФС-крыла	Положение датчика по размаху, Z, мм	Положение максимума пульсаций по хорде X/C
«Наддув»	0	0,52
	13	0,83
«Вакуум»	0	0,77
	13	0,57

Параметры пограничного слоя в области локальной отрывной зоны на ВФС-крыле

Для дополнительного подтверждения режима течения на ВФС-крыле с наличием ЛОЗ были проведены измерения профиля скорости и пульсаций с помощью датчика полного давления при скорости 10 м/с. Конфигурация ВФС-крыла сначала поддерживалась в режиме «гладкая поверхность», а затем были организованы вздутия (режим «наддув»), такие как на рис. 7, а.

Для проведения измерений было выбрано положение по хорде $X/C = 0,41$, где, по данным сажемазляной визуализации, на

этом же профиле Z-25 на гладком и волнистом крыле наблюдаются отрывные области [13].

На рис. 10, а, б представлены профили скорости и профили пульсации скорости, полученные с помощью датчика давления в режиме «гладкая поверхность». Их форма характерна для начального участка глобального отрывного пузыря. (Это подтверждается данными табл. 3.) Разница между форм-параметрами вдоль нервюры и между нервюрами около 10 %, что не превышает погрешность, с которой этот параметр может быть подсчитан.

На рис. 10, в, г представлены данные для случая наддува и создания между нервюрами

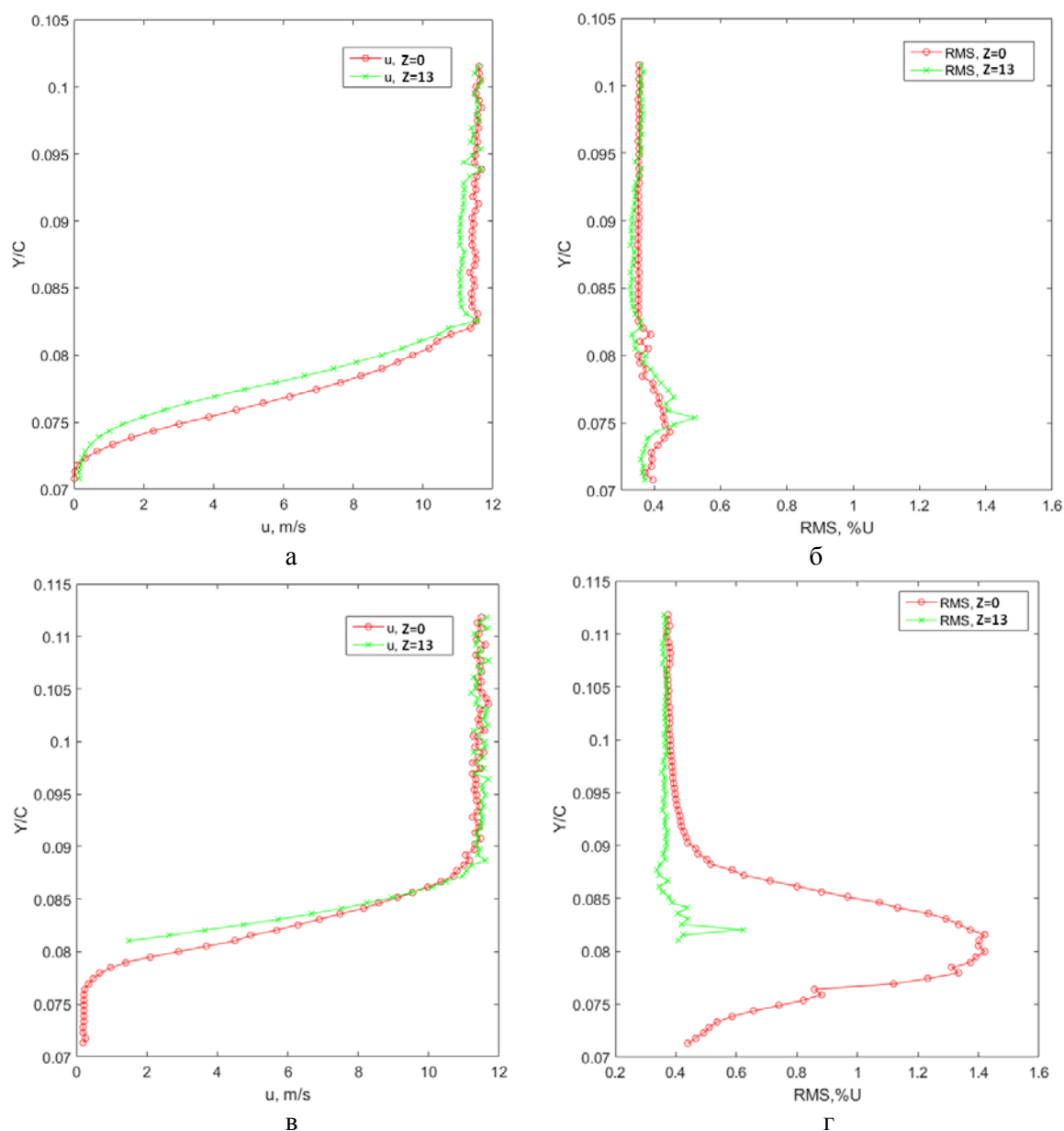


Рис. 10. Параметры пограничного слоя на ВФС-крыле при $X/C = 0,41$, полученные датчиком давления в режимах «гладкая поверхность» (а, б) и «наддув» (в, г): профили скорости (а, в); профили среднеквадратичных пульсаций (б, г)

Таблица 3

Положение максимума пульсаций на ВФС-крыле при наддуве и вакуумировании

Режим давления внутри ВФС-крыла	Положение датчика по размаху, Z, мм	Формпараметр H_{12}
«Гладкая поверхность»	0	3,56
	13	3,87
«Наддув»	0	5,04
	13	1,86

горба высотой 2 мм. Отношение формпараметра вдоль нервюры во впадине к формпар-

аметру вдоль горба больше 1,5, что, как было показано при тестировании датчика на

модели с жесткой поверхностью, свидетельствует о наличии локальной отрывной зоны (ЛОЗ).

Выводы

В работе были исследованы возможности применения акустического датчика и датчика полного давления для исследования характеристик пограничного слоя на вариоформном секционном крыле. Эти возможности на первом этапе проявлялись путем сопоставления данных о параметрах пограничного слоя, полученных методом термоанемометрических измерений на волнистом крыле с жесткой поверхностью, с данными, полученными новыми датчиками. На втором этапе датчики опробовались непосредственно на модели ВФС-крыла в режимах «гладкая поверхность», «наддув», «вакуумирование».

Были получены следующие результаты.

1. С помощью акустического датчика по максимуму среднеквадратичных пульсаций напряжения при сканировании пограничного слоя можно регистрировать положение ЛТП. В области локальных отрывных зон он будет находиться на 5–7 % выше по потоку, чем это определяется классическими методами (по распределению давления либо по формпараметру H_{12}).

2. В области присоединенного течения на горбах положение ЛТП с помощью акустического датчика определяется на 20–22 % выше по потоку, чем с помощью термоанемометра.

3. Интегральные параметры пограничного слоя (толщина вытеснения и толщина потери импульса), полученные с помощью термоанемометра и датчика давления, могут отличаться более чем в два раза.

4. Разница в определении продольной компоненты скорости между данными термоанемометра и датчиком давления может достигать 70 % от скорости набегающего потока.

5. Разница формпараметра H_{12} (отношение толщины вытеснения к толщине потери импульса) на горбе и во впадине меньше подвержена влиянию метода измерений и может служить критерием образования локальной отрывной зоны.

6. Измерения с помощью датчика абсолютного давления ADZ-SIL-13.0 показали, что при достаточно близком расположении

датчика от насадка полного давления (150 мм) он способен фиксировать рост среднеквадратичных пульсаций скорости в пограничном слое с амплитудой в 4–5 раз ниже, чем регистрируется с помощью термоанемометра.

В целом можно сделать вывод, что предлагаемыми датчиками структуру пограничного слоя вариоформного секционного крыла можно исследовать только качественно. Можно диагностировать наличие локальных или глобальных отрывных зон, а также наличие ЛТП. Однако для получения количественных характеристик необходимы новые датчики. Главным критерием должна стать возможность вычленения продольной составляющей скорости течения в пограничном слое, так как структура течения с образованием ЛОЗ носит ярко выраженный трехмерный характер. В условиях лабораторного эксперимента можно попробовать PIV-метод. Другой вариант – это измерения двухниточным датчиком термоанемометра, однако он легко может быть поврежден при движении вариоформной поверхности. Наилучшим вариантом выглядит применение 4- либо 5-точечного насадка полного давления, чтобы можно было точно вычленить продольную составляющую средней скорости. Для удовлетворительной разрешающей способности диаметр датчика желательно иметь не более 0,8 мм. При расположении самих датчиков на расстоянии не дальше 150 мм от насадка можно получить дополнительную информацию в виде среднеквадратичных пульсаций, по амплитуде которых можно судить о совершении ЛТП.

Список литературы

1. *Gaster M.* The structure and behavior of separation bubbles // ARC R and M. 1969. No. 3595. 33 p.
2. *Tani I.* Low-Speed Flows Involving Bubble Separations // Progress in Aeronautical Science. 1964. Vol. 5. P. 70–103.
3. *Ward J. W.* The behaviour and effects of laminar separation bubbles on airfoils in incompressible flow // J. of the Royal Aeronaut. Soc. 1983. Vol. 67. P. 783–790.
4. *Мюллер Т. Дж., Бэйтилл С. М.* Экспериментальные исследования отрыва потока на крыловых профилях при низких числах Рейнольдса // Ракетная техника и космонавтика. 1982. Т. 20, № 5. С. 11–19.

5. O'Meara M. M., Mueller T. J. Laminar separation bubble characteristics on an airfoil at low Reynolds numbers // AIAA J. 1987. Vol. 25. P. 1033–1041.
6. Бойко А. В., Грек Г. Р., Довгаль А. В., Козлов В. В. Возникновение турбулентности в пристенных течениях. Новосибирск: Наука, 1999. 328 с.
7. Зверков И. Д., Крюков А. В., Грек Г. Р. Перспективы исследований в области малоразмерных летательных аппаратов (обзор) // Вестн. НГУ. Серия: Физика. 2014. Т. 9, № 2. С. 95–115.
8. Зверков И. Д., Занин Б. Ю. Влияние формы поверхности крыла на отрыв потока // Теплофизика и аэромеханика. 2003. Т. 10, № 2. С. 205–213.
9. Zverkov I. D., Zanin B. Yu., Kozlov V. V. Disturbances Growth in Boundary layers on classical and wavy surface wing // AIAA J. 2008. Vol. 46. No. 12. P. 3149–3158.
10. Козлов В. В., Зверков И. Д., Занин Б. Ю., Довгаль А. В., Рудяк В. Я., Борд Е. Г., Кранчев Д. Ф. Исследование развития возмущений отрывного ламинарного течения на крыле с волнистой поверхностью // Теплофизика и аэромеханика. 2007. Т. 14, № 3. С. 343–351.
11. Зверков И. Д., Козлов В. В., Крюков А. В. Влияние волнистости на структуру пограничного слоя и аэродинамические характеристики крыла конечного размаха // Вестн. НГУ. Серия: Физика. 2011. Т. 6, № 2. С. 26–42.
12. Зверков И. Д., Занин Б. Ю., Крюков А. В. Волнистое крыло как основа для новых летательных аппаратов. Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publ., 2016. 248 с.
13. Зверков И. Д., Крюков А. В., Грек Г. Р., Коновалов И. С., Евтушок Г. Ю. Определение параметров волнистости поверхности для крыла малоразмерного летательного аппарата // Вестн. НГУ. Серия: Физика. 2015. Т. 10, № 3. С. 5–18.
14. Зверков И. Д., Козлов В. В., Крюков А. В. Улучшение аэродинамических характеристик крыла малоразмерного аппарата // ДАН. 2011. Т. 440, № 6. С. 1–4.
15. Zverkov I. D., Kozlov V. V., Kryukov A. V. Experimental research of the boundary layer structure at near-critical angles of attack for the classical and wavy wings // EUCASS Book Series on Advances in Aerospace Sciences, «Progress in Flight Physics». Ed. by Ph. Reijasse, D. Knight, M. Ivanov, I. Lipatov. 2013. Vol. 5. P. 583–600.
16. Зверков И. Д., Крюков А. В. Вариоформное секционное крыло для беспилотного летательного аппарата // Перспективные технологии самолетостроения в России и мире: Тр. Всерос. науч.-практ. конф. молодых специалистов и студентов. Новосибирск, 2010. С. 6–10.
17. Zverkov I. D., Kryukov A. V., Evtushok G. Yu. Using of wavy morphing wing for flow and flight control // 7th European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS-2017) (Italy, Milano, 3–6 July, 2017): Proceedings. 2017. S. I. P. 1–4.
18. Способ управления аэродинамическими характеристиками несущей поверхности и несущая поверхность / И. Д. Зверков, В. В. Козлов, А. В. Крюков. Патент № 2412864 РФ МПК B64C 21/10, B64C 3/30. Патентообладатель ИТПМ СО РАН; заявка № 2009127202/11 от 14.07.2009, опубликовано 27.02.2011 Бюл. № 6.
19. Косорыгин В. С. Лабораторный комплекс для изготовления миниатюрных термоанемометрических датчиков с нагреваемой нитью. Новосибирск, 1982. 20 с. (деп. в ВИНТИ 02.03.1982, № 4166-82)
20. Багаев Г. И., Голов В. К., Медведев Г. В., Поляков Н. Ф. Аэродинамическая труба малых скоростей Т-324 с пониженной степенью турбулентности // Аэрофизические исследования. 1972. С. 5–8.

I. D. Zverkov¹, A. V. Kryukov¹, G. Yu. Evtushok^{1,2}

¹ *S. A. Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS
4/1 Institutskaya Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

² *Novosibirsk State Technical University
20 Karl Marx Str., Novosibirsk, 630073, Russian Federation*

zverkov@itam.nsc.ru

METHODS FOR DETERMINATING THE LAMINAR-TURBULENT TRANSITION IN THE BOUNDARY LAYER OF A VARIOFORM-SECTIONAL WING

This work is devoted to the estimation of the possibilities of investigating the boundary layer on the varioform-sectional wing with the help of an acoustic sensor and an absolute pressure sensor. The base model was a wing with a rigid wavy surface. In the boundary layer of this model, a large number of measurements were made using the technique of thermoanemometric measurements. The article compares velocity profiles and pulsation profiles obtained with a thermoanemometer and with the help of an acoustic sensor and a pressure sensor. It is shown that the presence or absence of a laminar-turbulent transition (LTP) and a local separation zone (LSZ) can be qualitatively determined with the aid of an acoustic sensor and a pressure sensor. However, quantitatively, the data obtained by different sensors may be different. The difference in the position of the maximum amplitude of pulsations obtained by the thermal anemometer and the microphone sensor differs by 5–20 % over the chord. This depends on the presence or absence of a local separation zone in the measurement area. The longitudinal component of the average velocity in the boundary layer in the region of the separation zone obtained by the absolute pressure sensor can differ from that obtained by the method of thermal anemometry by 80 %.

Keywords: low Reynolds numbers, flow around a wing with a wavy surface, varioform sectional wing, boundary layer, separation bubble, laminar-turbulent transition, displacement thickness, momentum thickness.

For citation:

Zverkov I. D., Kryukov A. V., Evtushok G. Yu. Methods for Determinating the Laminar-Turbulent Transition in the Boundary Layer of a Varioform-Sectional Wing. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 3, p. 34–46. (in Russ.)

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-3-34-46

УДК 532.783:535.3

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-3-47-54

Г. М. Жаркова, В. П. Фомичев

*Институт теоретической и прикладной механики
им. С. А. Христиановича СО РАН
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090, Россия*

Zharkova@itam.nsc.ru, fomichev@itam.nsc.ru

СВЕТОПРОПУСКАНИЕ ПОЛИМЕРНО-ДИСПЕРСНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ, СФОРМИРОВАННЫХ В СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ*

Экспериментально исследованы пленки полимерно-дисперсных жидких кристаллов, сформированных при испарении растворителя из раствора, содержащего полимер (поливинилацетат)-жидкий кристалл (производные цианбифенилов), в присутствии магнитного поля. Показано, что применение слабых магнитных полей разной направленности при формировании пленок упорядочивает ориентацию жидких кристаллов в одном направлении (поле параллельно плоскости пленки) или с небольшим углом отклонения их осей от поверхности пленки (поле ортогонально этой плоскости). Изменение текстуры жидких кристаллов в пленке приводит к изменению их светопропускания и динамических характеристик в электрическом поле.

Ключевые слова: полимерно-дисперсные жидкие кристаллы, магнитное поле, электрооптика.

Введение

В настоящее время в исследовательских центрах ведутся интенсивные исследования по разработке гибких экранов с использованием современных оптических материалов с управляемыми функциональными свойствами. К таким материалам относятся полимерно-дисперсные жидкие кристаллы. Это полимерные пленки, содержащие капли спонтанно ориентированных анизотропных жидких кристаллов. Такая пленка, содержащая нематические жидкие кристаллы (НЖК), в случае их исходной тангенциальной (планарной) ориентации рассеивает падающий на нее свет. В электрическом или магнитном поле молекулы НЖК с положительной диэлектрической и диамагнитной

анизотропией ориентируются вдоль вектора приложенного поля, и пленка становится прозрачной. Это так называемый переход Фредерикса в жидких кристаллах [1; 2]. По сравнению с чистыми НЖК для переориентации молекул НЖК в полимерной матрице необходим повышенный уровень управляющего поля. Связано это с текстурой НЖК в каплях и сильным влиянием граничных условий. Поэтому поиски методов усиления контраста пленок при переключении, снижения управляющего поля и улучшения динамических характеристик являются важными для их практического использования в будущих оптоэлектронных технологиях, а также в оптической сенсорной технике.

Светопропускание пленок зависит от физических свойств полимера и НЖК, техно-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы фундаментальных исследований Сибирского отделения Российской академии наук «Междисциплинарные интеграционные исследования» на 2018–2020 гг., проект № 03-03-2018-0001.

логии формирования пленки, исходной ориентации НЖК в каплях и степени их переориентации в электрическом поле. Ориентация НЖК в полимерной матрице и текстура НЖК в каплях исследовались во многих работах. Ориентация кристаллов в каплях зависит от характера сцепления молекул с поверхностью капли. В случае тангенциального сцепления в каплях реализуется так называемая биполярная структура. Если на границе раздела гомеотропные граничные условия, то реализуется радиальная структура. Эти структуры чаще всего встречаются в полимерно-жидкокристаллических пленках [3–5]. Однако при определенных условиях возникают и более сложные структуры [1; 6]. Под влиянием внешних полей (магнитного или электрического) происходит изменение исходной текстуры НЖК, что вызывает изменение их электрооптических свойств [7; 8].

Повлиять на исходную ориентацию молекул НЖК в каплях можно различными способами: механическим – традиционным натиранием в одном направлении поверхности, на которую наносится пленка; химическим – добавлением в исходный состав различного рода сурфактантов; физическими воздействиями, изменяющими ориентацию молекул ЖК. Одним из физических методов воздействия на исходную ориентацию НЖК в пленке может служить магнитное поле. НЖК являются диамагнетиками, их диамагнитная анизотропия является положительной величиной. Поэтому НЖК с положительной диамагнитной анизотропией стремятся ориентироваться своими длинными осями вдоль направления магнитного поля. Впервые магнитное поле использовалось в работе [9] при формировании пленок полимерно-дисперсных жидких кристаллов методом фазового разделения полимер-НЖК по мере полимеризации светочувствительного мономера под влиянием УФ-излучения. Было показано, что зависимость светорассеяния пленок от приложенного электрического поля, сформированных в магнитном поле (0,4–14,1 Т), изменяется по сравнению с пленкой, сформированной без поля.

В работе [10] исследована динамика изменения текстуры ЖК в каплях пленки при воздействии на нее магнитного поля. Исследования были выполнены на пленках, сформированных на основе фазового разделения полимер-ЖК в растворе при испарении растворителя. Показано, что полная переориен-

тация молекул НЖК происходит при магнитном поле порядка 8,7 Т.

Результаты выполненных работ показывают, что исходная ориентация жидких кристаллов в пленке и ее изменение зависят не только от величины магнитного поля, но и от характера взаимодействия на границе раздела полимер-ЖК, что определяется как свойствами конкретного полимера и НЖК, так и способом формирования пленки.

Целью настоящей работы было исследование влияния слабых магнитных полей (0,01–0,3 Т) разной направленности на исходную ориентацию НЖК в пленке при ее формировании в процессе фазового разделения в растворе и ее светопропускание в электрическом поле.

Материалы и техника эксперимента

Исследовались пленки полимерно-дисперсных жидких кристаллов, сформированных на основе нематических жидких кристаллов, поливинилацетата (ПВА) и органических растворителей. В качестве НЖК использовался 4-н-пентил-4'-цианобифенил (5СВ) фирмы MERC, показатели преломления которого при комнатной температуре равны $n_e = 1,717$, $n_o = 1,531$, диэлектрическая анизотропия $\epsilon > 0$.

ПВА относится к линейным полимерам, макромолекулы которых представляют собой длинные цепи с очень высокой степенью асимметрии. Это аморфный полимер, относящийся к группе термопластичных полимеров, которые после растворения в органических растворителях и последующего высыхания не претерпевают химических превращений и обладают хорошими пленкообразующими свойствами. Это бесцветный полимер, коэффициент преломления которого (1,47) близок к обыкновенному коэффициенту преломления НЖК.

Для исследований морфологии пленок применялся поляризационный микроскоп Altami Polar. Изображения получены с использованием белого источника света при скрещенных поляроидах. Вязкости измерялись вискозиметром марки RHEOTEST-2. Измерение зависимости светопропускания пленок в электрическом поле проводились на специальной установке. В качестве источника света использовался полупроводниковый лазер KLM-650/80, фотоприемни-

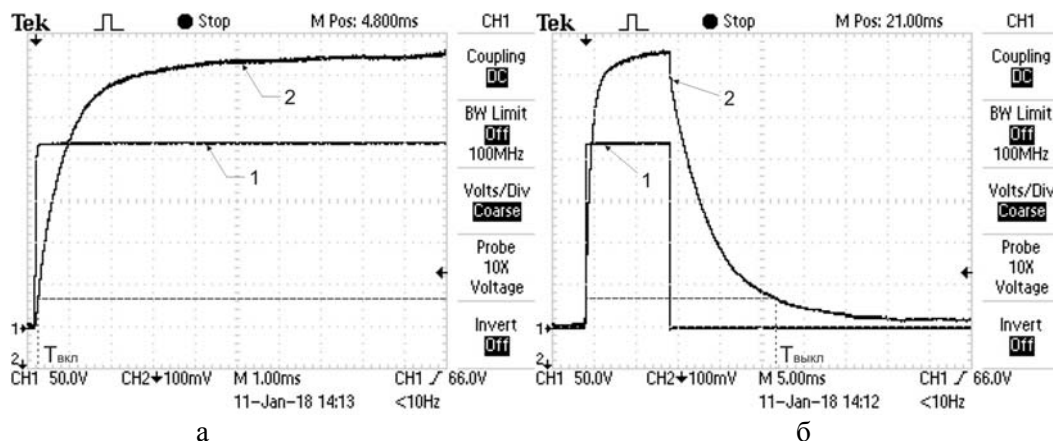


Рис. 1. Типичные осциллограммы оптического отклика образца на подачу электрического импульса (а) и его выключения (б): 1 – электрическое поле, приложенное к образцу; 2 – светопропускание образца. Для изменения исходной ориентации молекул НЖК в пленке использовались магниты, в которых поля находились в диапазоне 0,02–0,3 Т

ка-ФЭУ-83, а для фиксации подаваемого на образец электрического поля и одновременной регистрации оптического отклика – двухканальный осциллограф «Tektronix» TDS1012B. На образец подавался импульс электрического поля с генератора импульсов Г5-56. Пример записи отклика пленки ПДЖК на электрическое поле показан на рис. 1.

При анализе осциллограмм измерялись пороговое напряжение ($V_{\text{пор}}$), время включения ($T_{\text{вкл}}$) и выключения ($T_{\text{выкл}}$), соответствующие 0,1 от величины максимального пропускания света пленкой при подаче электрического импульса и его отключения. Полное время отклика образца равно сумме $T_{\text{вкл}} + T_{\text{выкл}}$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Формирование пленки основано на фазовом разделении полимер-НЖК в растворе при испарении органического растворителя. Интенсивность пропускания света таких пленок зависит от концентрации жидких кристаллов, содержащихся в полимерной матрице. Смешиваемость высокомолекулярных полимеров и низкомолекулярных жидких кристаллов определяет максимально возможное количество жидких кристаллов, которое можно ввести в полимерную матрицу. Чтобы определить эту концентрацию, проведены исследования смешиваемости ПВА и НЖК в различных растворителях.

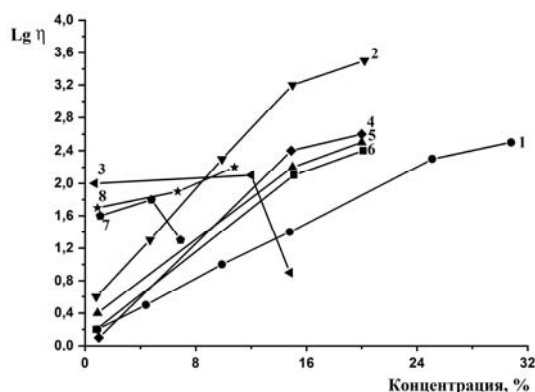


Рис. 2. Зависимость вязкости растворов от концентрации ПВА или НЖК: 1 – НЖК в смеси ацетона, толуола, хлорбензола (1 : 1 : 2); 2 – ПВА в смеси тех же растворителей; 3 – НЖК в 10 % растворе ПВА; 4 – ПВА в ацетоне; 5 – ПВА в толуоле; 6 – ПВА в смеси ацетона, толуола (1 : 1); 7 – НЖК в 10 % растворе ПВА в ацетоне, толуоле (1 : 1); 8 – НЖК в 10 % растворе ПВА в толуоле

Большинство полимеров растворяется полностью в низкомолекулярных жидкостях только в узкой области температур или в ограниченной области составов. Поэтому выбор необходимого растворителя в этом процессе является основным фактором, определяющим свойства пленки. Характеристикой растворяющей способности растворителя является его качество или термодинамическое сродство к полимеру [11]. Для оценки термодинамических свойств растворителя и его совместимости с различными полимерами имеется большое число расчетных и экспериментальных значений

параметров растворимости (δ) как для растворителей, так и для полимеров [12; 13]. Совпадение значений параметров растворимости растворителя и полимера в пределах $2,4^{1/2}$ МПа в большинстве случаев означает, что они совместимы.

В соответствии с литературными данными ПВА относится к полимерам со слабыми водородными связями, параметр растворимости которого $\delta = 17,4\text{--}19,4$. Среди известных растворителей с близким параметром растворимости можно назвать растворители со слабой водородной связью – толуол, бензол, хлорбензол, со средней – ацетон. Если раствор сразу после приготовления содержит микронеоднородности, то после его нанесения тонким слоем и высушивания формируется мутная пленка. Поэтому важным технологическим фактором является критическая концентрация полимера, выше которой система становится неоднородной. Факт расслоения смеси может быть установлен оптическим методом – по изменению светорассеяния раствора, или дилатометрическим – по резкому изменению плотности. Вязкость (η) является свойством раствора, также чувствительно отражающим состояние макромолекул в растворе и те изменения, которые это состояние претерпевает [14]. Отклонение от прямой концентрационной зависимости $\lg(\eta)$ сигнализирует о появлении в растворе гетерогенности (рис. 2).

В связи с этим были выполнены экспериментальные исследования вязкости (η) растворов ПВА в различных растворителях, а также систем ПВА – растворитель – НЖК. Предел растворимости ПВА в растворителях определялся по отклонению от линейной зависимости $\lg(\eta)$ относительно концентрации ПВА. Для выбранного ряда растворителей с близкими параметрами растворимости (ацетон, толуол, хлорбензол) расслоение ПВА-растворитель начинается при концентрации ПВА $\approx 15\%$ веса (рис. 2, кривые 2, 4–6). Более высокая вязкость растворов ПВА в смеси ацетона, толуола, хлорбензола (1 : 1 : 2) подтверждает большее сродство ПВА со смесью растворителей, чем с индивидуальными растворителями. Известно, что при производстве тонких пленок концентрация полимера 10–20 % является достаточной для получения слоя толщиной 10–20 мкм. Таким образом, все исследованные нами системы ПВА в подходящих растворителях соответствуют тре-

бованиям, предъявляемым к растворам при литье пленок: их 10 % растворы являются гомогенными и прозрачными, а после полива и высушивания образуется тонкая прозрачная пленка.

НЖК имеют больший предел растворимости в этой смеси растворителей по сравнению с полимером, система остается гомогенной до концентрации НЖК в растворе 25 % веса. Предел растворимости НЖК сильно уменьшается при введении их в 10 % раствор ПВА в этой смеси растворителей (рис. 2, 3). Максимальная концентрация НЖК в растворе ПВА, которая соответствует полной растворимости НЖК, составляет 11 % веса. При концентрациях НЖК выше 11 % нерастворенные НЖК выходят на поверхность пленки.

Таким образом, при формировании базового образца для дальнейших исследований было выбрано следующее соотношение компонентов в системе: готовился 10 % раствор ПВА, который содержал 10 % НЖК (соотношение ПВА / НЖК один к одному).

Образцы для исследований готовились следующим образом. Раствор (ПВА и НЖК) выливался на стеклянную подложку с токопроводящим покрытием (натертую мягкой тканью в одном направлении). Натирание поверхности в одном направлении способствует равномерной ориентации осей НЖК капель вдоль направления натирания. Пленка высушивалась на воздухе. Скорость высушивания определялась летучестью применяемых растворителей. Максимальное время высушивания не превышало 20–60 мин. Размер капель НЖК и их ориентация определяются скоростью испарения растворителей и процессами диффузии НЖК и полимера. После высушивания пленка накрывается вторым стеклом также с токопроводящим покрытием. Когда испаряются растворители, в пленке возникают большие внутренние напряжения [15], что препятствует спонтанной ориентации НЖК на поверхности капель, присущей данному полимеру. В технологии тонких пленок для снятия усталостных напряжений используется метод теплового удара [16]. Этот метод дает успешные результаты и при формировании полимерно-дисперсных НЖК. Для этого исследуемый образец кратковременно помещается в сушильный шкаф при температуре $110\div 120^\circ\text{C}$. Чтобы сформировать образец с одинаковой исходной ориентацией молекул НЖК

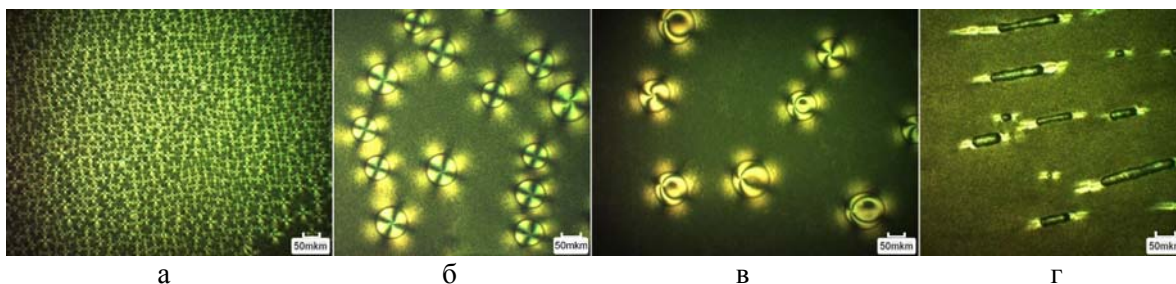


Рис. 3. Микрофотографии сформированных пленок: *а* – без магнитного поля; *б* – в магнитном поле, ортогональном плоскости образца (0,02 Т); *в* – в магнитном поле, ортогональном плоскости образца (0,06 Т); *г* – в магнитном поле, параллельном плоскости образца и направлению натирания стекла (0,01 Т)

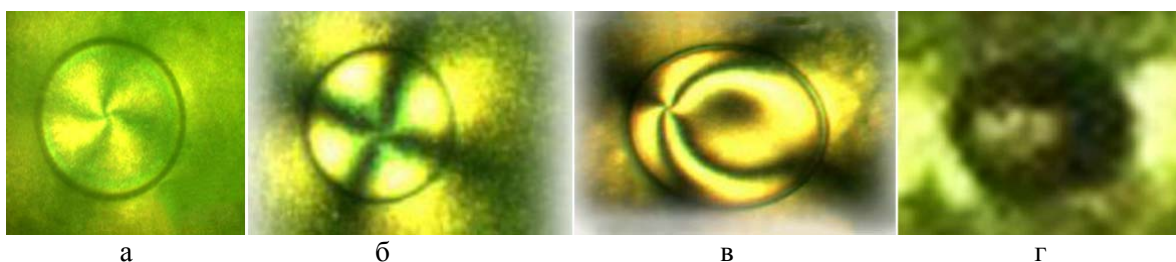


Рис. 4. Микрофотографии капель НЖК, сформированных: *а* – без магнитного поля; *б* – в магнитном поле, направленном ортогонально плоскости образца (0,02 Т); *в* – в магнитном поле, направленном ортогонально плоскости образца (0,06 Т); *г* – в магнитном поле, параллельном плоскости образца и направлению натирания стеклянной подложки (0,01 Т)

в плоскости пленки или придать им направленность с небольшим углом отклонения от поверхности пленки, после теплового удара дальнейшее ее формирование проводим в магнитном поле разной направленности. Если вектор магнитного поля параллелен плоскости пленки, молекулы НЖК выстраиваются вдоль его направления. Для этого образец с расплавленной пленкой помещается между двух магнитов так, чтобы вектор поля был направлен параллельно направлению натирания стеклянной подложки. Для изменения ориентации молекул НЖК относительно поверхности пленки она формируется в магнитном поле, вектор которого направлен перпендикулярно поверхности пленки, а величина находится в интервале 0,02–0,28 Т.

ПВА характеризуется тангенциальным характером сцепления молекул 5СВ на границе раздела полимер-НЖК. Благодаря этому при отсутствии магнитного поля в каплях формируется биполярная структура жидких кристаллов, причем оси биполярных капель хаотично ориентированы в плоскости пленки [17].

При формировании пленок в магнитных полях реализуется неоднородная структура (см. рис. 3). На фоне мелких капель, размеры которых не фиксируются оптическим микроскопом, появляются капли большего размера (10 мкм и выше) с хорошо различимой текстурой НЖК. На рис. 4 видно, как меняется изображение капель, сформированных в магнитных полях разной направленности. Если структура капель в пленке, сформированной без поля, является классической биполярной, то в магнитном поле структура явно изменяется. При низкой величине магнитного поля (0,02 Т) сферическая форма капель и биполярная структура сохраняются (см. рис. 4, б), а при повышении магнитного поля до 0,06 Т капли принимают небольшую эллиптичность, а структура теряет симметричность (см. рис. 4, в). Если направление приложенного магнитного поля совпадает с плоскостью пленки и направлением натирания стеклянной подложки, на которую наносится пленка, то образуются сильно вытянутые структуры, из которых не удастся выделить четкое изображение отдельной капли (см. рис. 4, г).

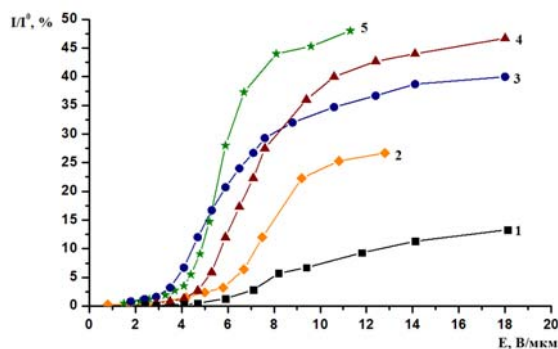


Рис. 5. Зависимость светопропускания образцов от напряженности электрического поля и направленности магнитного поля при формировании пленки: 1 – поле параллельно поверхности образца, но ортогонально направлению натирания (0,01 Т); 2 – поле ортогонально поверхности образца (0,02 Т); 3 – без поля; 4 – поле параллельно поверхности и направлению натирания (0,01 Т); 5 – поле ортогонально поверхности образца (0,28 Т)

Изменение структуры капель, сформированных в магнитных полях разной направленности, влияет на светопропускание пленок в электрическом поле (рис. 5). Магнитное поле, приложенное параллельно плоскости образца, упорядочивает в одном направлении оси бимолекулярных капель. Несмотря на то что молекулы НЖК экранированы полимерной матрицей от натертой поверхности (на которую они нанесены), наблюдается влияние направления натирания относительно вектора магнитного поля на светопропускание. Если эти направления совпадают (см. рис. 5, 4), то светопропускание увеличивается по

сравнению с образцом, у которого направление натирания ортогонально полю (см. рис. 5, 1).

Светопропускание образцов, сформированных в магнитном поле, вектор напряженности которого направлен ортогонально ее поверхности (см. рис. 5, 5), выше по сравнению с образцом, сформированным в отсутствие поля (см. рис. 5, 3). В этом случае оси всех капель НЖК ориентируются вдоль направленности магнитного поля, и структура пленки становится однородной. Уровень пропускания зависит от величины магнитного поля. Максимальным значением пропускания характеризуется образец, сформированный в магнитном поле, равном 0,28 Т.

Величина используемых в работе магнитных полей не является пороговой, при которой все капли переориентируются полностью. В данном случае формируется пленка, в которой оси НЖК ориентируются с небольшим углом отклонения от поверхности пленки. Однако начало переориентации НЖК в электрическом поле (напряжение поля, соответствующее 0,1 от максимального пропускания (4 В/мм) выше, чем у образца, сформированного в отсутствие магнитного поля (3 В/мм)). Возможно, магнитное поле создает на границе ЖК-полимер более жесткие силы сцепления.

Одновременно с этим магнитное поле влияет на форму капель: первоначально сферические капли приобретают форму эллипсоида, что приводит к увеличению опти-

Зависимость оптического отклика на электрический импульс от напряженности электрического поля образцов, сформированных без магнитного поля и в магнитном поле разной направленности относительно их поверхности (мс)

V/d , В/мм	Полное время отклика ($T_{\text{вкл}} + T_{\text{выкл}}$) образца, сформированного		
	без магнитного поля	в магнитном поле,	
		перпендикулярном поверхности образца	параллельном поверхности образца и направлению натирания
4,1	7,2	2,1	6,2
4,7	9,5	9,9	8,6
5,3	13,0	11,7	8,3
6,5	15,8	14,6	8,5
10,6	17,4	13,8	5,9

Примечание: V – подаваемое на образец электрическое поле, d – толщина пленки.

ческой анизотропии НЖК и к увеличению пропускания света образцом.

Способ формирования образцов влияет также на зависимость времени оптического отклика от приложенного электрического поля (см. таблицу). Наблюдается общая тенденция к снижению времени отклика для всех образцов. Наименьшее время демонстрирует образец, сформированный в магнитном поле, параллельном поверхности образца и направлению натирания стеклянной подложки. Это можно объяснить тем, что под влиянием такого поля все оси биполярных капель ориентируются в одном направлении по сравнению с образцом, сформированным без поля, в котором они расположены хаотично. Это приводит к снижению времени оптического отклика пленки на электрический импульс.

Заключение

Выполнены исследования по влиянию условий формирования полимерно-дисперсных жидких кристаллов. Показано, что формирование пленок в магнитном поле разной направленности приводит к изменению текстуры жидких кристаллов в каплях полимерной матрицы и изменению их электрооптических свойств: зависимость пропускания света от величины электрического поля, прикладываемого к пленке. Показано, что светопропускание пленок и пороговое напряжение, вызывающее начало переориентации молекул НЖК, зависят от величины и направленности вектора магнитного поля относительно поверхности пленки. Увеличение силы магнитного поля при формировании пленки с 0,01 до 0,28 Т при его ортогональной направленности увеличивает пропускание света пленки в электрическом поле от 26 до 45 %. Увеличение пропускания света в этом случае может быть связано с формированием однородной текстуры НЖК в пленке и увеличением эллиптичности капель. Это, в свою очередь, увеличивает оптическую анизотропию НЖК, с которой связано пропускание света пленкой. Пороговые напряжения, соответствующие началу оптического отклика на электрический импульс образцов, сформированных в магнитных полях, увеличиваются в зависимости от направленности и силы магнитного поля от 4 до 6 В/мкм. Однако значения времени их оптических откликов на элек-

трический импульс уменьшаются от 7,2 до 2,1 мс.

Таким образом, полученные результаты показали, что применение магнитных полей разной направленности при формировании полимерно-дисперсных пленок позволяет изменять исходную ориентацию жидких кристаллов и тем самым влиять на зависимость их электрооптических свойств от электрического поля.

Список литературы

1. Жаркова Г. М., Сонин А. С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: Наука, 1994. 214 с.
2. Drzaic P. S. Liquid crystal dispersion. Singapore: World Scientific, 1995. 430 p.
3. Ковальчук А. В., Курик М. И., Лаврентович О. Д. Капсулированные нематические жидкие кристаллы: новый класс устройств отображения информации // Зарубежная радиоэлектроника. 1989. № 5. С. 44–58.
4. Ondris-Crawford R., Boyko E. P., Wagner B. G., Erdmann J. H., Zumer S., Doan J. W. Microscopic texture of nematic droplets in polymer dispersed liquid crystals // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 69, № 9. P. 6380–6386.
5. Drzaic P. S., Muller A. Droplet shape and reorientation fields in nematic droplet / polymer films // Liq. Cryst. 1989. Vol. 5, № 5. P. 1467–1475.
6. Crawford F. P., Zumer S. Liquid crystals in complex geometries. Singapore; London: Taylor & Francis Publ. Ltd, 1996. 584 p.
7. Drzaic P. S. Reorientation dynamics of polymer dispersed nematic liquid crystal film // Liq. Cryst. 1988. Vol. 3, № 11. P. 1467–1475.
8. Шабанов А. И., Пресняков В. В., Зырянов В. Я., Ветров С. Я. Особенности процесса переориентации биполярных капель нематика с жестко фиксированными полюсами // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 67, вып. 9. С. 696–700.
9. Margerum J. D., Lackner A. M., Ramos E., Lim K.-C., Smith W. H. Effects of off-state alignment in polymer dispersed liquid crystals // Liquid Crystals. 1989. Vol. 5. No. 5. P. 1477–1487.
10. Назаров В. Г., Паршин А. М. Равновесные структуры в каплях нематика, капсулированных полимером по растворной технологии в магнитном поле // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 3 (21). С. 92–99.

11. Тагер А. А. О «хорошем» и «плохом» растворителе полимеров // Успехи химии. 1958. Т. 27, вып. 4. С. 481–487.
12. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия, 1967. 232 с.
13. Липатов Ю. С. Коллоидная химия. Киев: Наук. дум., 1984. 344 с.
14. Липатов Ю. С., Лебедев Е. В., Безрук Л. И. О влиянии малых полимерных добавок на свойства полимеров // Физико-химические свойства и структура полимеров. Киев: Наук. дум., 1977, с. 3-П.
15. Козлов П. В., Зуева Р. В., Бажутина И. Б. Исследование релаксационных явлений при пленкообразовании // Журнал физической химии. 1951. Т. 25, вып. 9. С. 1064–1069.
16. Соломон Д. Г. Химия органических пленкообразователей. М.: Химия, 1971. 320 с.
17. Drzaic P. S. Polymer dispersed nematic liquid crystal for large area displays and light valves // J. Appl. Phys. 1986. Vol. 60. P. 2142–2148.

Материал поступил в редколлегию 28.06.2018

G. M. Zharkova, V. P. Fomichev

*S. A. Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS
4/1 Institutskaya Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

Zharkova@itam.nsc.ru, fomichev@itam.nsc.ru

LIGHT TRANSMITTANCE OF POLYMER-DISPERSED LIQUID CRYSTALS FORMED IN WEAK MAGNETIC FIELDS

The polymer-liquid crystal films formed by evaporation of solvent from the solution containing liquid crystal (derivatives of cyanobiphenyls) and polymer (polyvinyl acetate) in the presence of a magnetic field studied experimentally. It is shown that the use of weak magnetic fields of different directions during the formation of films orders the orientation of liquid crystals in one direction (the field is parallel to the plane of the film) or with a small angle of deviation of their axes from the surface of the film (the field is orthogonal to this plane). The change in the liquid crystal texture in the film results in the change of their light transmittance and dynamic characteristics in electric fields.

Keywords: polymer-dispersed liquid crystals, magnetic field, electrooptics.

For citation:

Zharkova G. M., Fomichev V. P. Light Transmittance of Polymer-Dispersed Liquid Crystals Formed in Weak Magnetic Fields. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 3, p. 47–54. (in Russ.)

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-3-47-54

**С. Ю. Чепкасов¹, А. С. Золкин¹, Д. Г. Пилипцов²
Е. В. Гладких³, К. С. Кравчук³**

¹ Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

² Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины
ул. Советская, 104, Гомель, 246019, Республика Беларусь

³ Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов
ул. Центральная, 7а, Троицк, 142190, Россия

sergey@post.nsu.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ТЕТРАЭДРАЛЬНОГО АМОРФНОГО УГЛЕРОДА, ОСАЖДЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РАССТОЯНИЯХ*

Пленки тетраэдрального аморфного углерода осаждались через диафрагму диаметром 27 мм на кремниевые подложки с помощью импульсного катодно-дугового источника на трех различных расстояниях между источником и подложкой: 150, 215 и 265 мм. Структура и механические свойства полученных пленок тетраэдрального аморфного углерода изучались с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света и наноиндентирования. Результаты показали, что с увеличением расстояния структура пленок меняется. Снижается концентрация упорядоченных ароматических колец в Csp^2 кластере и увеличивается концентрация цепочечных групп. Максимальные значения нанотвердости и модуля Юнга достигаются при расстоянии между источником и подложкой 150 мм и составляют 21 и 197 ГПа соответственно. С увеличением расстояния до 265 мм эти величины снижаются до 16 и 177 ГПа соответственно. Возможно, на близком расстоянии от импульсного источника в пленках формируются более плотно упакованные структуры, что сказывается на более высокой нанотвердости. Предполагается, что формирование структуры пленок при различных расстояниях от источника определяется энергетическими и пространственными параметрами импульсного плазменного потока.

Ключевые слова: импульсное катодно-дуговое осаждение, тетраэдральный аморфный углерод, комбинационное рассеяние света, нанотвердость, модуль Юнга, наноиндентирование.

Введение

Покрyтия на основе тетраэдрального аморфного углерода, полученные методами импульсного катодно-дугового осаждения,

обладают высокими твердостью и модулем Юнга, низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью, что позволяет использовать их для упрочнения поверхности деталей машин и инструмента, работающего

* Работа выполнена в рамках программы НГУ «Стратегические академические единицы» в области «Нелинейной фотоники и квантовых технологий» (2017).

Чепкасов С. Ю., Золкин А. С., Пилипцов Д. Г., Гладких Е. В., Кравчук К. С. Исследование структуры и механических свойств пленок тетраэдрального аморфного углерода, осажженных с помощью импульсного катодно-дугового источника при различных расстояниях между источником и подложкой // Сибирский физический журнал. 2018. Т. 13, № 3. С. 55–60.

при высоких контактных нагрузках [1]. Также благодаря высокой химической инертности и биосовместимости покрытия из тетраэдрального аморфного углерода нашли применение в медицине [2].

Известно [3], что плотность плазменного потока (особенно импульсного) и распределение ионов по энергиям определяется адиабатическим расширением потока в вакууме и электрическим взаимодействием ионов в потоке, что приводит к различной пространственно-энергетической плотности потока от расстояния между источником ионов и подложкой (L). Для оптимизации условий осаждения и получения покрытий с высокими механическими свойствами важно знать влияние расстояния L на структуру и механические свойства покрытий из тетраэдрального аморфного углерода.

Цель данной работы – установление зависимости структуры и механических свойств пленок ta-C от расстояния между дуговым источником и подложкой.

Экспериментальная часть

Схема процесса осаждения представлена на рис. 1. Пленки тетраэдрального аморфного углерода осаждались на подложки, изготовленные из полированного монокристалла кремния с ориентацией кристаллических плоскостей (111) и толщиной 0,3 мм, при начальном напряжении импульсного разряда 350 В, частоте импульсов 10 Гц и количестве импульсов 3000. Осаждение проводилось при трех различных расстояниях между источником и образцом: 150, 215 и 265 мм. Для уменьшения теплового потока углеродной плазмы на образец перед подложкой на расстоянии 115 мм устанавливалась металлическая диафрагма с отверстием

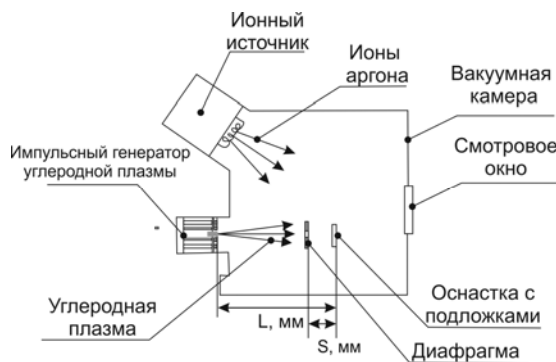


Рис. 1. Схема импульсного катодно-дугового осаждения (L – расстояние между источником и образцом)

диаметром 27 мм. Подложки очищались этанолом и промывались в дистиллированной воде. При достижении остаточного давления в вакуумной камере $3 \cdot 10^{-3}$ Па в камеру напускали аргон (химическая чистота 99,995 %) до давления $5 \cdot 10^{-2}$ Па и проводили очистку подложек аргоновой плазмой, возбуждаемой ионным источником типа End-Hall. Очистку проводили в течение 20 минут при напряжении разряда 100 В и плотности ионного тока 25 А/м^2 . После очистки подложки в течение 30 минут остывали в вакуумной камере при давлении $3 \cdot 10^{-3}$ Па. Затем на подложки импульсным катодно-дуговым источником наносились покрытия. Рабочие режимы были выбраны с учетом предыдущих исследований [4].

Структура углеродных пленок изучалась с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (Т64000, Horiba-Jobin Yvone) с длиной волны лазерного луча 514,5 нм и мощностью 3 мВт. Спектр КРС снимался в диапазоне волновых чисел от 800 до 2000 см^{-1} . Толщина покрытий определялась методом сканирующей электронной микроскопии (Hitachi S-4800). Точное определение толщины покрытий позволило минимизировать ошибки, возникающие при определении механических свойств методом наноиндентирования. Механические свойства покрытий из тетраэдрального аморфного углерода, такие как нанотвердость и модуль Юнга, определялись с применением методик динамического наноиндентирования, согласно рекомендациям работы [5], что позволило получать в течение одного эксперимента квазинепрерывную зависимость механических свойств от глубины проникновения индентора. Исследование механических свойств проводили с использованием нанотвердомера «Наноскан-4D» в диапазоне изменения нагрузок от 1 до 100 мН.

Результаты и обсуждения

Структура

Зависимость спектров комбинационного рассеяния света осажденных покрытий от расстояния между источником и подложкой показаны на рис. 2. Форма спектров характерна для спектров комбинационного рассеяния света углеродных покрытий, полученных дуговым методом, и характеризуется

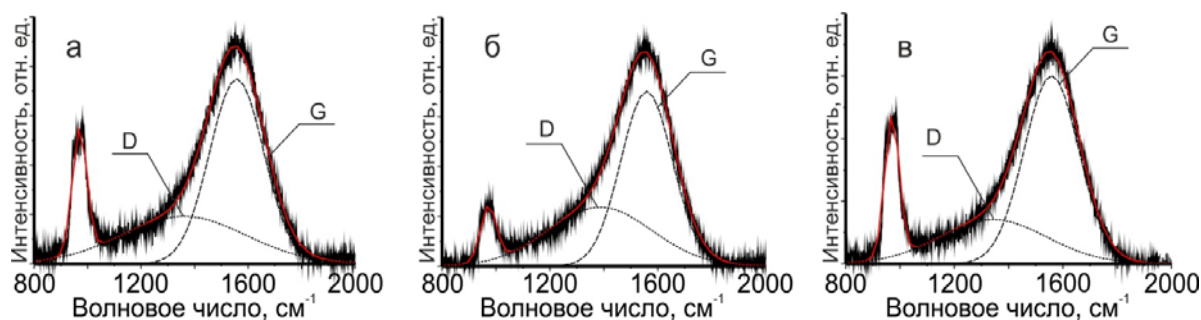


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света покрытий из тетраэдрального аморфного углерода, осажденных при различных расстояниях между импульсным катодно-дуговым источником и подложкой: 150 мм (а); 215 мм (б); 265 мм (в)

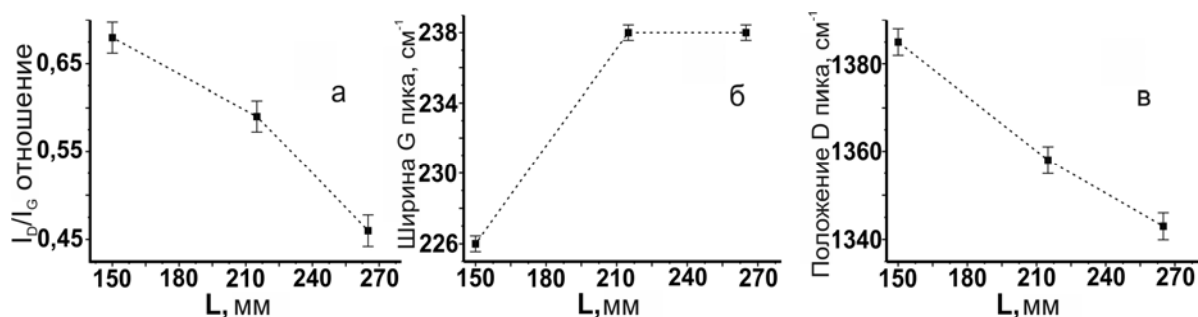


Рис. 3. Зависимость отношения I_D/I_G (а), FWHM_G (б) и положения пика D (в) от расстояния между импульсным катодно-дуговым источником и подложкой

наличием асимметричного пика в диапазоне 1 000–1 800 с максимумом, локализованным в области 1 560 см⁻¹.

Согласно работе [6] данные спектры можно представить в виде суперпозиции двух пиков с максимумами, локализованными при 1 360 и 1 560 см⁻¹. Полученные спектры с целью их дальнейшего корректного и достоверного анализа и получения необходимых для анализа параметров, таких как полная ширина на полувысоте (FWHM) пика G, отношение интенсивностей I_D/I_G и положение пика D подгонялись Гауссовыми кривыми. Внутри пика скрыты колебательные состояния аморфного углерода, полосы G и D.

Полоса G, ответственная за колебания атомов углерода с sp² состоянием гибридизации связей, находящихся в ароматических кольцах и, как правило, соотносящаяся с графитом, лежит в диапазоне 1 530–1 580 см⁻¹. Полоса D, ответственная за разупорядочение структуры, за кластеризацию покрытия и определяющая изменение размеров Csp² кластеров и их ориентацию, лежит в области 1 350–1 400 см⁻¹. Известно [6], что уширение D пика определяется увеличением степени

ориентации Csp² кластеров углерода. Параметры КРС спектра, относящиеся к пикам D и G, определяются исключительно колебаниями и организацией sp² связанных атомов углерода. Пик в области 950–1 000 см⁻¹ принадлежит рассеянию второго порядка от кремниевой подложки.

Результаты математической обработки спектров комбинационного рассеяния света представлены на рис. 3. Поведение основных параметров спектров комбинационного рассеяния света показывает изменение структуры углеродной матрицы в зависимости от изменения расстояния между источником и подложкой. Известно, что соотношение I_D/I_G характеризует степень структурного разупорядочения (чем ниже значение I_D/I_G , тем выше степень разупорядочения [6]). Уменьшение отношения I_D/I_G (рис. 3, а) указывает на снижение концентрации ароматических колец, характерных для sp² состояния атомов углерода в Csp² кластере, и рост концентрации цепочечных групп [6]. Также согласно отношению $I_D/I_G \sim sp^2/sp^3$ можно сделать предположение об увеличении в покрытиях доли sp³ гибридных атомов или согласно отноше-

нию $I_D/I_G \sim c(\lambda)/L_a$ в покрытии происходит увеличение размера Csp^2 кластера. Индекс a в параметре L_a означает, что размеры рассчитываются в базисной плоскости, т. е. вдоль кристаллического направления a для идеальной решетки графита, и размер L_a соответствует ширине упорядоченного кластера. Направлению a в кристаллической решетке графита соответствует линия (110), интенсивность которой для покрытий на основе аморфного углерода очень мала, а значит, велика погрешность вычислений. Поэтому величины L_a , вычисленные по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света, являются весьма приближительными и не соответствуют данным, полученным методом рентгеновского дифракционного анализа, поскольку характеризуют изменение только одного направления в графитовом кластере. Также считается, что применение понятия «кристаллит» для покрытий на основе аморфного углерода некорректно. Из работы [6] известно, что изменение (рост) интенсивности D -полосы может быть связано не только с деформацией ароматических колец, но также и с ростом количества сопряженных цепочек типа $-\text{C}-\text{C}-$ или $-\text{C}=\text{C}-$, что приводит к уменьшению отношения I_D/I_G . Если при этом цепочки образуют сопряженную полимерную систему (т. е. укладываются с определенной периодичностью), то спектры комбинационного рассеяния света будут характеризоваться достаточно большой степенью упорядочения. Следовательно, увеличение ширины G -пика (рис. 3, б) и уменьшение величины I_D/I_G (рис. 3 а) с ростом расстояния «источник – подложка» связаны с одновременным протеканием двух процессов: разупорядочением в полимерной матрице (разориентация сопряженных цепочек) и ростом степени упорядочения в самом графито-

подобном Csp^2 кластере [7; 8]. Пик D (рис. 3, в) может смещаться в сторону низких длин волн вследствие уменьшения количества упорядоченных ароматических колец [9].

Механические свойства

Для установления зависимости структуры и свойств покрытий из тетраэдрального аморфного углерода были определены их механические свойства, определяемые типом связи между атомами углерода, а именно модуль Юнга и нанотвердость. В случае определения механических свойств покрытий используется правило, основанное на оценках влияния области под индентором [10]. В нем сказано, что для покрытий толщиной до 200 нм достоверная твердость может быть измерена при глубине индентирования, равной $1/10$ толщины покрытия. Поэтому перед проведением испытаний механических свойств необходимо определить толщину покрытий. Рисунок 4 показывает изображения сканирующего электронного микроскопа поперечного сечения образцов, покрытых платиной. Как видно, образец, осажденный при расстоянии 150 мм, имеет самую большую толщину – 138 нм. Можно сделать вывод, что после расстояния 200 мм процесс испарения вышел на стационарный режим с установившимся пространственно-временным распределением плазменного потока, и скорость роста покрытия уже не зависит от расстояния. С учетом особенностей осаждения покрытий, а именно крепления подложки на оснастке, совершающей планетарное вращение с изменением расстояния от источника от 60 до 280 мм, оптимальные параметры осаждения проявляются на расстоянии 60–150 мм.

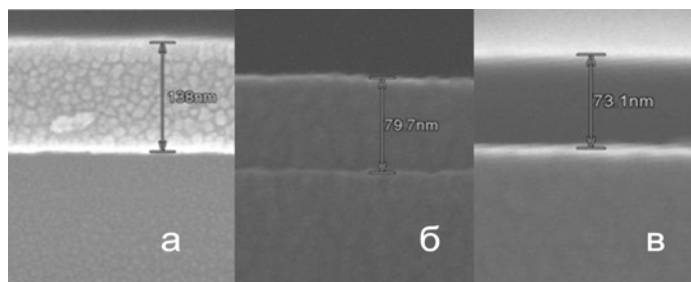


Рис. 4. Изображения сканирующего электронного микроскопа поперечного сечения пленок тетраэдрального аморфного углерода, осажденных при различных расстояниях между импульсным дуговым источником и подложкой: 150 мм (а); 215 мм (б); 265 мм (в)

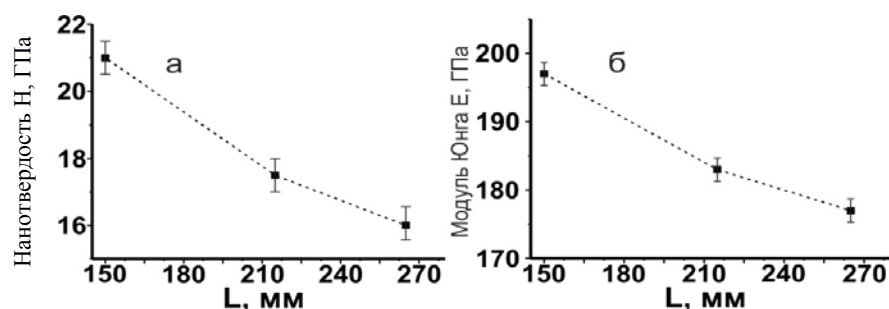


Рис. 5. Зависимость нанотвердости (а) и модуля Юнга (б) пленок тетраэдрального аморфного углерода от расстояния между импульсным катодно-дуговым источником и подложкой

После определения толщины покрытий были исследованы нанотвердость и модуль Юнга. Зависимости этих характеристик от расстояния между импульсным катодно-дуговым источником и подложкой изображены на рис. 5. Как видно, твердость для всех покрытий значительно уменьшается с увеличением расстояния, что связано с изменением структуры углеродной матрицы. Можно сделать вывод, что атомы / ионы С, полученные из импульсного дугового разряда с высокими значениями плотности потока (на расстоянии 150 мм) и, соответственно, с высокой энергией, обладают энергией, достаточной для формирования упорядоченных структур и Csp^2 кластеров меньшего размера, что приводит к формированию более плотно упакованных структур и определяет более высокую нанотвердость покрытия. Плотность ионного потока определяет температуру подложки и возникновение так называемых термоупругих пиков, оказывающих влияние на процесс образования структуры покрытия, и определяется эффектом разуплотнения углеродного конденсата, вызванного диффузионным потоком вакансий с поверхности в глубину покрытия. Важной характеристикой материала при индентировании является отношение твердости материала к модулю Юнга. Эта величина дает информацию о структурном состоянии покрытия, а именно о размере зерна. В нашем случае отношение Н/Е изменялось от 0,11 до 0,08, что определяет уменьшение размера зерна с ростом расстояния «источник – подложка», что находится в хорошем соответствии с данными комбинационного рассеяния света.

Выводы

Нанотвердость и модуль Юнга пленок тетраэдрального аморфного углерода снижаются с увеличением расстояния между импульсным катодно-дуговым источником и подложкой. Как показали результаты комплексного исследования структуры и механических свойств покрытий в зависимости от расстояния «источник – подложка», процесс формирования структуры определяется энергетическими и пространственными параметрами импульсного плазменного потока, и, следовательно, изменяя это расстояние, можно управлять процессами структурообразования в покрытии.

Список литературы

1. Kano M. Overview of DLC-coated engine components // Coating Technology for Vehicle Applications. Eds. S. C. Cha, A. Erdemir. Springer International Publishing, Switzerland, 2015. P. 37–62.
2. Choudhury D., Morita T., Sawae Y., Lackner J. M., Towler M., Krupka I. A novel functional layered diamond like carbon coating for orthopedics applications // Diam. Relat. Mater. 2016. Vol. 62. P. 56–69.
3. Koskinen J., Hirvonen J.-E., Keranen J. Effect of deposition temperature and growth rate on the bond structure of hydrogen free carbon films // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 84. P. 648–650.
4. Chepkasov S. Yu., Zolkin A. S., Gladkikh E. Structure and mechanical properties of ta-C films prepared by pulsed cathodic arc discharge. Influence of deposition parameters //

2017 Japan-Russia Joint Seminar “Advanced Materials: Synthesis Process and Nanostructure”. Tohoku University. 2017. P. 58.

5. Li X., Bhushan B. A review of nano-indentation continuous stiffness measurement technique and its applications // *Materials Characterization*. 2002. Vol. 48. P. 11–36.

6. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // *Mater. Sci. Eng. R-Rep.* 2002. Vol. 37. P. 129–281.

7. Roy S. S., McCann R., Papakonstantinou P., Maguire P., McLaughlin J. A. The structure of amorphous carbon nitride films using a combined study of NEXAFS, XPS and Raman spectroscopies // *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 482. P. 145–150.

8. Kahn M., Čekada M., Schoberl T., Berghauser R., Mitterer C., Bauer C., Wald-

hauser W., Brandstatter E. Structural and mechanical properties of diamond-like carbon films deposited by an anode layer source // *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517. P. 6502–6507.

9. Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Phys. Rev. B* 61. 2000. P. 14095–14107.

10. Bückle H. Use of the Hardness Test to Determine Other Materials Properties // *The Science of Hardness Testing and Its Research Applications*. Eds. J. H. Westbrook, H. Conrad. American Society for Metals. Metals Park. Ohio, 1973. P. 453–491.

Материал поступил в редколлегию 27.06.2018

S. Yu. Chepkasov¹, A. S. Zolkin¹, D. G. Piliptsov², E. V. Gladkikh³, K. S. Kravchuk³

¹ Novosibirsk State University

2 Pirogov Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

² Gomel State University after Francisk Skaryna

104 Sovetskaya Str., Gomel, 246019, Republic of Belarus

³ Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials

7a Tsenyralnaya Str., Troitsk, Russian Federation

sergey@post.nsu.ru

STUDY OF STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF TETRAHEDRAL AMORPHOUS CARBON FILMS DEPOSITED AT VARIOUS DISTANCES BETWEEN THE SOURCE AND THE SUBSTRATE

The coatings based on tetrahedral amorphous carbon were deposited through the diaphragm of 27 mm diameter on silicon substrates by a pulsed cathode-arc source at three different distances between the source and the substrate: 150, 215 and 265 mm. The structure and mechanical properties of the produced tetrahedral amorphous carbon films were studied using Raman spectroscopy and nanoindentation. The results showed that as the source-substrate distance increases, the structure of the films changes. The decrease in the concentration of ordered aromatic rings in Csp² cluster and the increase in the concentration of chain groups. The maximum values of nanohardness and Young's modulus are attained at the distance of 150 mm between the source and the substrate and are 21 GPa and 197 GPa, respectively. With the increase in the distance to 265 mm, these values decrease to 16 GPa and 177 GPa, respectively. Probably, at a close distance from the pulsed source, more closely packed structures are formed in the coatings, which affect the higher nanohardness. It is assumed that the formation of the coating structure depends on the source-substrate distance and is determined by the energy and spatial parameters of the pulsed plasma flow.

Keywords: pulsed cathodic arc deposition, tetrahedral amorphous carbon films, Raman spectroscopy, nanohardness, Young's modulus, nanoindentation.

For citation:

Chepkasov S. Yu., Zolkin A. S., Piliptsov D. G., Gladkikh E. V., Kravchuk K. S. Study of Structure and Mechanical Properties of Tetrahedral Amorphous Carbon Films Deposited at Various Distances between the Source and the Substrate. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 3, p. 55–60. (in Russ.)

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-3-55-60

От редколлегии

С 28 мая по 1 июня 2018 г. на базе Института физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН в новосибирском Академгородке проведена конференция и школа молодых ученых по актуальным проблемам спектроскопии комбинационного рассеяния света (с участием иностранных ученых) «Комбинационное рассеяние – 90 лет исследований». Конференция была приурочена к очередному юбилею открытия явления комбинационного рассеяния света.

В 1928 г. этот физический эффект практически одновременно и совершенно независимо был обнаружен Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом в Москве (МГУ, СССР) и Ч. В. Раманом и К. С. Кришнаном в Калькутте (Индия). Но только Ч. В. Раману в 1930 г. была вручена Нобелевская премия за открытие явления комбинационного рассеяния света.

Основное содержание проведенной конференции составил обмен новыми идеями и информацией о последних результатах и достижениях, полученных в области фундаментальных задач спектроскопии комбинационного рассеяния света. Ведущие российские и зарубежные специалисты рассмотрели широкий круг вопросов, касающихся исследований кристаллов, органических и неорганических микро- и наноструктур, неупорядоченных сред, живых систем методом спектроскопии комбинационного рассеяния. В ходе конференции были также обсуждены возможности применения данной методики для решения прикладных задач биологии, медицины, геологии, химии. В конференции приняли участие более ста ученых из 42 организаций из Красноярска, Томска, Кемерово, Екатеринбурга, Челябинска, Махачкалы, Москвы и Санкт-Петербурга, из Минска и Гродно (Республика Беларусь), Бойсе (США) и Мюнстера (Германия).

Расширенных тезисы наиболее интересных из представленных на этой конференции докладов составляют содержание данного раздела журнала.

УДК 535.361

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-3-62-68

В. С. Горелик

*Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН
Ленинский пр., 53, Москва, 119991, Россия*

gorelik@sci.lebedev.ru

КОМБИНАЦИОННАЯ ОПТИКА – 90 ЛЕТ ИССЛЕДОВАНИЙ

Приведен краткий обзор исследований явления комбинационного рассеяния света и его аналогов в различных средах, выполненных со времени открытия этого явления до наших дней. Представлены основные теоретические схемы для описания различных типов комбинационного рассеяния, послуживших основой для развития нового научного направления: комбинационной оптики. Изложены основные экспериментальные методы для наблюдения комбинационных оптических процессов и представлены направления прикладных и фундаментальных исследований, связанные с комбинационной оптикой.

Ключевые слова: рассеяние света, комбинационные оптические процессы, комбинационная оптика, колебания, фотон, фонон, поляритон.

Открытие явления комбинационного рассеяния света (Раман-эффекта) [1–7] привело к созданию нового научного направления в физике, которое может быть классифицировано как «комбинационная оптика» (рис. 1). Главная идея Л. И. Мандельштама – одного из идеологов этого направления – состояла в возможности реализации комбинационных процессов с волнами различной природы: оптическими, акустическими, решеточными и др. В дальнейшем эту идею на квантовом языке развил И. Е. Тамм, предложивший [8] рассматривать элементарные комбинационные процессы как неупругие реакции между квазичастицами: фотонами, оптическими фононами, акустическими фононами и др.

Таким образом, простейший процесс стоксова комбинационного рассеяния (КР) в среде можно рассматривать как распад фотона возбуждающего излучения на стоксов фотон, характеризующийся меньшей энергией, и оптический фонон кристалла или квант молекулярного колебательного возбуждения в жидкости или газе. В антисто-

ковом процессе КР реализуется неупругое столкновение фотона возбуждающего излучения с оптическим фононом или колебательным квантом. В случае так называемого рассеяния Мандельштама – Бриллюэна аналогичный процесс реализуется с акустическими фононами или звуковыми квантами в среде. После первых опытов, наблюдений процессов КР и регистрации соответствующих спектров был сделан важный вывод о большой практической значимости обсуждаемого эффекта, так как регистрация спектров КР позволяет получать «отпечатки пальцев» молекул и кристаллов в виде соответствующего набора частот колебаний, участвующих в процессах КР. Наблюдаемые линии в спектрах КР молекул и кристаллов несут информацию, в первую очередь, о так называемых фундаментальных модах, разрешенных правилами отбора. Соответственно в спектре КР обнаруживаются стоксовы и антистоксовы спутники, частотное положение и ширина которых характеризуют фундаментальные частоты и соответствующие затухания колебаний атомов

Горелик В. С. Комбинационная оптика – 90 лет исследований // Сибирский физический журнал. 2018. Т. 13, № 3. С. 62–68.

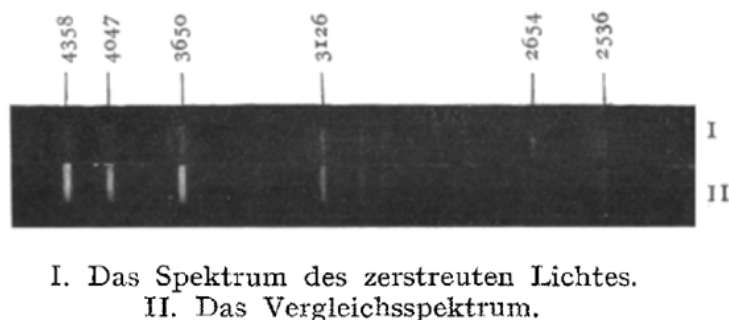


Рис. 1. Иллюстрация первого спектра КР, зарегистрированного Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом [3] в кристаллическом кварце: II – ртутный спектр; I – спектр, на котором, кроме ртутных линий, присутствуют линии КР

в молекулах и кристаллах (рис. 2 [9]). В дальнейшем выяснилось, что, кроме фундаментальных мод, в спектре КР могут проявляться дополнительные линии или полосы, соответствующие обертонам и составным тонам, усиленным в некоторых случаях из-за так называемого резонанса Ферми. В этих случаях принято говорить о КР второго и более высоких порядков. Элементарные процессы КР второго порядка в кристаллах происходят с участием не одного, а сразу двух фононов, соответствующих различным точкам зоны Бриллюэна.

В результате спектр КР второго порядка в кристаллах принимает континуальный характер. При учете процессов гибридизации между фундаментальными модами, а также при повышении температуры среды спектры КР также принимают вид континуума и становятся более сложными. Определенный вклад в спектры КР дают также примеси, дефекты, разупорядоченность кристаллической решетки и другие факторы. Для описания процессов гибридизации мод в колебательном спектре может быть использована модель двух связанных затухающих осцилляторов:

$$\begin{aligned} m_1 \ddot{\eta} &= -\gamma_1 \eta - \delta_1 \dot{\eta} - \gamma(\eta - \xi) - \kappa(\dot{\eta} - \dot{\xi}), \\ m_2 \ddot{\xi} &= -\gamma_2 \xi - \delta_2 \dot{\xi} - \gamma(\xi - \eta) - \kappa(\dot{\xi} - \dot{\eta}). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь m_1 , η , γ_1 , δ_1 ; m_2 , ξ , γ_2 , δ_2 – соответствующие параметры первого и второго осцилляторов, γ , κ – коэффициенты связи между осцилляторами.

При подстановке в (1) решений в виде $\eta = \eta_0 \exp(i\omega t)$, $\xi = \xi_0 \exp(i\omega t)$ получаем систему двух алгебраических уравнений

вида $\hat{A} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$, функция Грина которых находится из соотношения $\hat{G} = \hat{A}^{-1}$.

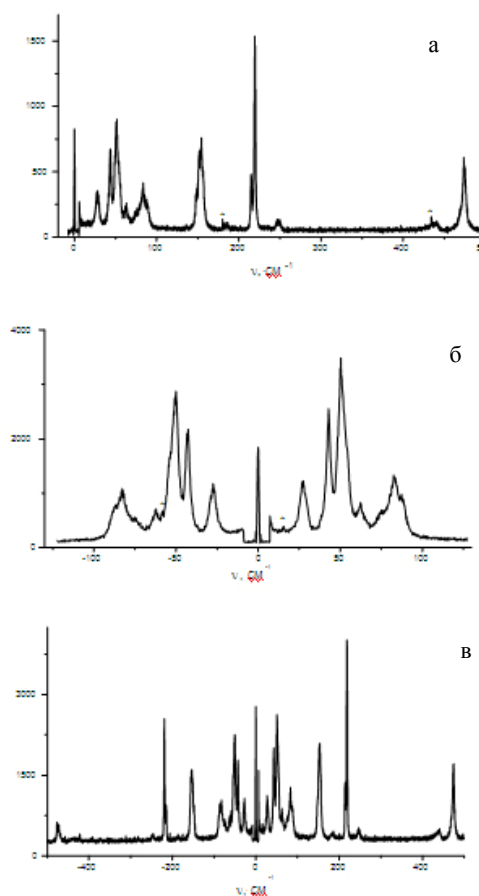


Рис. 2. Вид спектра КР на решеточных и внутримолекулярных модах кристаллической серы; а – стоксов спектр КР; б – низкочастотный участок стоксова и антистоксова КР, соответствующий решеточным модам; в – полный стоксов и антистоксов спектры КР первого порядка

Спектральная интенсивность КР при этом задается в соответствии с известной теоремой Найквиста следующим соотношением:

$$I(\omega, T) = K(T) [m(\omega) + 1] \operatorname{Im} \sum_{i,j=1,2} p_i p_j G_{ij}(\omega),$$

$$m(\omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}. \quad (2)$$

Таким образом, спектр КР в реальных средах при учете затухания и взаимодействия между фундаментальными модами молекулы или кристалла, участвующими в процессе КР, может существенно отличаться от спектра слабо взаимодействующих между собой лоренцевых осцилляторов. Такие закономерности в спектрах спонтанного КР удалось выявить лишь в последнее время [9; 10] благодаря совершенствованию техники регистрации спектров КР на основе использования совершенных комбинационных спектрометров, обеспечивающих высокое спектральное разрешение, возможность регистрации спектра в широком частотном интервале, включая низкочастотную область спектра, и т. д.

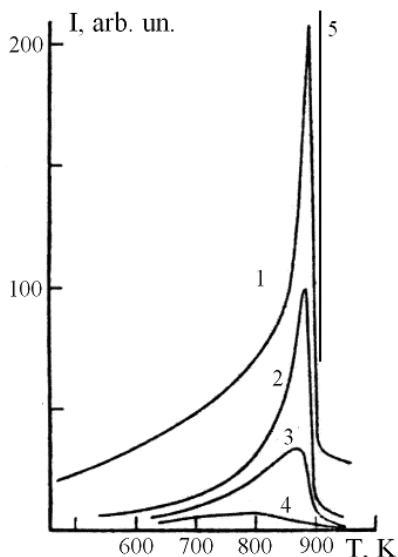


Рис. 3. Изочастотные температурные зависимости рассеяния света в кристаллах тантала лития при геометрии рассеяния $X(ZZ)Y$ на мягкой моде вблизи точки фазового перехода при фиксированных частотах ($\omega = 2, 4, 16$ и 86 см^{-1} соответственно). Сплошная линия (5) при $T = T_c = 898 \text{ К}$ соответствует центральному пику рассеянного света

Большие возможности для исследований закономерностей в спектрах КР открылись после появления лазеров и развития нелинейной оптики. Выяснилось [10], что лазер является очень удобным источником возбуждающего излучения при регистрации спектров. Это обусловлено направленностью лазерного излучения, достаточно большой спектральной интенсивностью, возможностью легко обеспечить заданную поляризацию и т. д. Бурное развитие лазерной спектроскопии КР в различных средах в конце прошлого столетия было обусловлено также совершенствованием КР-спектрометров, появлением новых высокочувствительных одноканальных и многоканальных приемников излучения, а также цифровыми методами обработки спектров и возможностью создания цифровых баз данных по различным практически важным объектам. Метод КР оказался весьма эффективным для анализа гетерогенных состояний диэлектрических сред, композитных материалов, а также фотонных кристаллов, заполненных различными соединениями. Особый интерес представляют выполненные исследования закономерностей в спектрах КР света вблизи точек структурных фазовых переходов в кристаллах. Центральная идея при этом связана с установлением характеристик так называемой мягкой моды, ответственной за нестабильность кристаллической решетки, частота которой должна стремиться к нулю при приближении к точке перехода. Как выяснилось из экспериментов [11–15], как правило, вблизи точек фазовых переходов мягкая мода является передемпфированной. При этом измерение значений соответствующих частот оказывается невозможным. В то же время было установлено, что при приближении к температуре фазового перехода в кристаллах обнаруживается резкое возрастание спектральной интенсивности КР в низкочастотной области и узкий центральный пик в самой точке фазового перехода – эффект мягкомодовой опалесценции [16–18]. Рисунок 3 иллюстрирует такой эффект для сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах тантала лития, происходящего при $T_c = 898 \text{ К}$. При этом регистрировались так называемые изочастотные температурные зависимости. Изочастотные температурные зависимости спектральной интенсивности КР, соответствующие сдвигам частоты рассеянного света

относительно возбуждающей линии на величины $\omega = 2, 4, 16$ и 86 см^{-1} , построены для монокристалла танталата лития для температурного интервала, включающего точку фазового перехода ($T_c = 898 \text{ К}$). Как видно из рис. 3, наблюдается резкий рост спектральной интенсивности при уменьшении частоты ω .

На несмещенной частоте ($\omega = 0$) присутствовал узкий центральный пик. Аналогичный эффект наблюдался для ряда других кристаллов, претерпевающих структурные фазовые переходы. Присутствие узкого центрального пика было подтверждено также независимыми экспериментами по рассеянию медленных нейтронов [19] вблизи точки фазового перехода в различных кристаллах. Эффект присутствия узкого центрального пика в спектре наблюдавшегося рассеянного излучения медленных нейтронов, а также рост рассеяния рентгеновского излучения объясняется присутствием низкочастотной нефундаментальной моды, природа которой до сих пор остается предметом дискуссий. Вид спектра КР в условиях взаимодействия фундаментальной мягкой моды с низкочастотным осциллятором устанавливается на основе анализа спектральной зависимости, задаваемой соотношением (2), при учете гибридизации фундаментальной мягкой решеточной моды с низкочастотной высокочастотной нефундаментальной модой.

Развитие лазерной техники привело также к обнаружению новых явлений комбинационной оптики. Известно, что полярные моды в диэлектрических средах сильно взаимодействуют с электромагнитными волнами. В результате в диэлектрической среде формируются гибридные квазичастицы, называемые поляритами [9]. При этом в спектре кристалла возникают продольные и поперечные полярные моды, не предсказываемые теорией чисто фундаментальных (механических) мод. В нецентросимметричных кристаллах такие моды разрешены правилами отбора для КР и наблюдаются в эксперименте. Кроме того, при этом обнаруживается новый вид комбинационного рассеяния: неупругое рассеяние света на поляритах, или так называемое параметрическое рассеяние света. Закон дисперсии электромагнитных волн для кубического кристалла с n полярными модами рассчитывается из известного соотношения:

$$\omega^2 = \frac{c_0^2 k^2}{\varepsilon(\omega)}, \quad (3)$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^{j=n} \frac{\omega_{0j}^2 - \omega^2}{\omega_{0j}^2}.$$

Иллюстрация такого закона дисперсии при наличии одной полярной решеточной и одной полярной экситонной моды приведена на рис. 4. При этом обозначения LO, TO и LE, TE относятся к продольным и поперечным модам кристаллической решетки и экситонов соответственно. Вдали от поляритонного резонанса такое рассеяние можно интерпретировать как комбинационное рассеяние света на свете. Для стоксова процесса осуществляется распад фотона возбуждающего излучения на два фотона, частоты которых могут быть различными или совпадающими (вырожденное параметрическое рассеяние света). Обратный процесс, соответствующий антистоксову КР, известен в оптике как генерация оптических гармоник.

Таким образом, трехчастичное параметрическое рассеяние света также можно классифицировать как определенный вид комбинационного рассеяния света (рассеяние света на свете), относящийся к комбинационной оптике. Иллюстрация вида частотно-угловых спектров КР при рассеянии

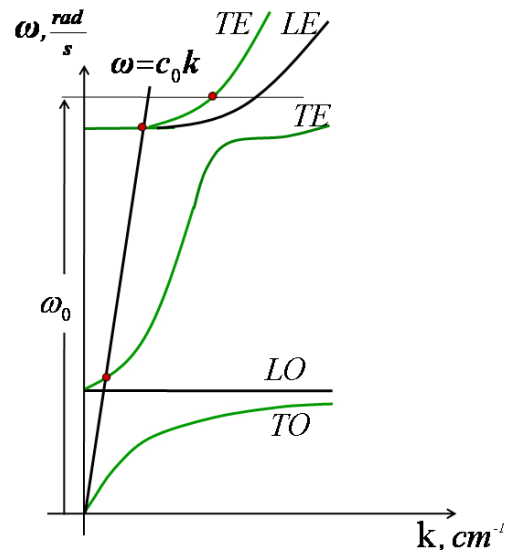


Рис. 4. Закон дисперсии поляритонов в кубическом диэлектрическом кристалле при наличии одной решеточной полярной моды и одной экситонной полярной моды. Точки пересечения вакуумной фотонной ветви с поляритонными кривыми соответствуют «унитарным» поляритонам, для которых $n = 1$

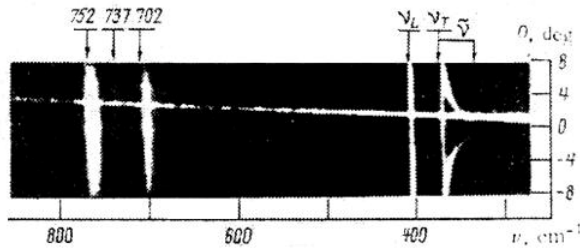


Рис. 5. Частотно-угловые зависимости спектра КР при рассеянии вперед в кристалле фосфида галлия. Справа проявляется поляритонная кривая $\tilde{\nu}$; слева обнаруживаются полосы второго порядка, соответствующие обертонам и составным переходам; ν_T , ν_L – частоты поперечных и продольных полярных оптических мод соответственно

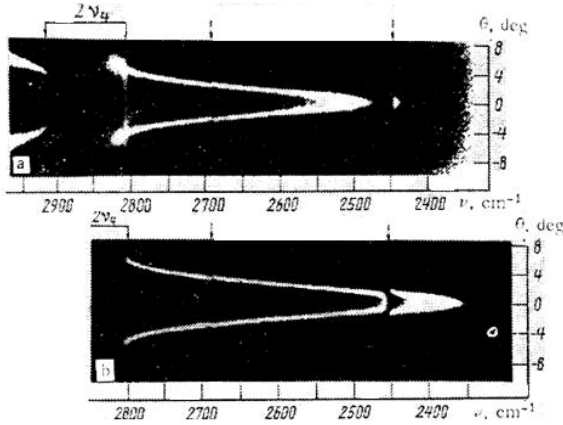


Рис. 6. Частотно-угловые зависимости спектра КР при рассеянии вперед в кубической упорядоченной фазе кристалла хлористого аммония NH_4Cl , полученные при возбуждении линиями генерации лазера на парах меди с длинами волн 510,6 (верхняя кривая) и 578,2 нм (нижняя кривая) соответственно. Обнаруживаются разрывы на поляритонных кривых, обусловленные проявлением дефектов (пунктирные стрелки) и зоной двухчастичных состояний колебательного экситона с частотами $\nu_{4T} = 1400 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{4L} = 1418 \text{ cm}^{-1}$

света на поляритонах для кубических кристаллов фосфида галлия и хлористого аммония приведена на рис. 5 и 6 соответственно. В нецентросимметричном кристалле фосфида галлия присутствует одна фундаментальная полярная мода (при $k=0$), активная в спектре КР и характеризующаяся частотами поперечных и продольных колебаний: $\nu_T = 366 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_L = 402 \text{ cm}^{-1}$. В области обертонов (см. рис. 3) обнаруживаются полосы КР второго порядка, обусловленные комбинациями частот фононов из различных точек зоны Бриллюэна. В случае кристалла хлористого аммония в качестве полярной моды проявляется колебательный экситон с частотами, соответствующими поперечным и продольным волнам [20–22]. В области обертонов колебательного экситона хлористого аммония в спектре КР наблюдается поляритонная кривая с разрывами, обусловленными присутствием дополнительных мод, а также зоны двухчастичных состояний $2\nu_4$ полярных мод.

На краю зоны двухчастичных состояний обнаруживается связанное состояние двух полярных колебательных экситонов, усиленное в результате резонанса Ферми с фундаментальной полносимметричной модой типа A_1 (рис. 7).

Использование высокоинтенсивных лазеров привело к открытию ряда новых эффектов комбинационной оптики [23–26]: вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР), двухфотонного поглощения света, двухфотонно-возбуждаемой люминесценции света, светоиндуцированной прозрачности при «пленении заселенностей», а также эффекта связывания фотонов вследствие

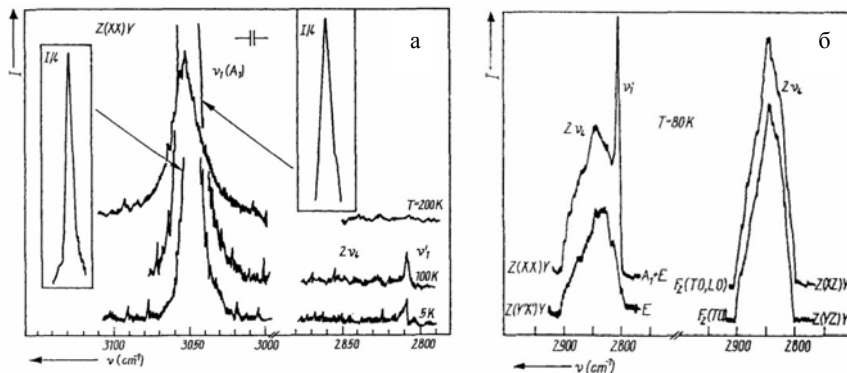


Рис. 7. Спектр КР в кристалле хлористого аммония при низких температурах ($T = 5, 10, 80$ и 200 K) при различных поляризационных геометриях в области зоны двухчастичных состояний, полносимметричной моды A_1 (а) и биэкситона (б) – связанного состояния двух полярных возбуждений, проявляющегося при $X(ZZ)Y$ -геометрии

притяжения между ними в результате обмена фононами при КР. На основе явления ВКР в настоящее время создаются преобразователи частоты лазерного излучения. Как выяснилось из экспериментов, при достаточно большой интенсивности возбуждающего излучения наблюдается многофотонное вынужденное параметрическое рассеяние света. При этом возникает бифотонное стокс-антистоксово излучение, имеющее характерное угловое и частотное распределение в соответствии с законами сохранения энергии и квазиимпульса в соответствующей реакции четырех квазичастиц. Бифотонное стокс-антистоксово излучение представляет собой новый вид когерентного излучения, состоящего из пар перепутанных фотонов. В дальнейшем предстоит более детальное исследование этого излучения для установления возможности эффективной генерации оптических гармоник, анализа процессов гиперкомбинационного рассеяния света, а также для поиска новых типов фотонных состояний: связанных состояний пар фотонов [25; 26], высокочастотных гравитационных волн [27], генерируемых в диэлектрической среде под действием интенсивного лазерного излучения и др.

Таким образом, к настоящему времени остаются весьма актуальными исследования классических процессов комбинационного рассеяния в различных материалах, включая композитные структуры, фотонные кристаллы и минералы. В то же время активно развиваются другие разделы комбинационной оптики, связанные с исследованиями новых комбинационных процессов – двухфотонного поглощения света, двухфотонно-возбуждаемой люминесценции, различных нелинейных аналогов комбинационного рассеяния, генерации связанных состояний пар фотонов и парафотонного рассеяния света, а также закономерностей комбинационного рассеяния света, связанного с генерацией высокочастотных гравитационных волн.

Список литературы

1. *Smekal A.* Zur Quantentheorie der Dispersion // *Naturwiss.* 1923. Vol. 11. P. 873–875.

2. *Raman C. V., Krishnan K. S.* A New Type of Secondary Radiation // *Nature.* 1928. Vol. 121. P. 501–502.

3. *Landsberg G., Mandelstam L.* Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen // *Naturwiss.* 1928. Bd. 16. S. 557–558.

4. *Cabannes J.* Un nouveau phenomene d'optique : les battements qui se produisent lorsque des molecules anisotropes en rotation et vibration diffusent de la lumiere visible ou ultraviolette // *Compt. Rend.* 1928. Vol. 186. P. 1201–1202.

5. *Rocard Y.* Les nouvelles radiations diffusees // *Compt. Rend.* 1928. Vol. 186. P. 1107–1109.

6. *Brillouin L.* Diffusion de la lumiere et des rayons X par un corps transparent homogene – Influence de l'agitation thermique // *Annal. Phys. (Paris).* 1922. Vol. 9. No. 17. P. 88–122.

7. *Gross E.* Über Änderung der Wellenlänge bei Lichtzerstreuung in Kristallen // *Zeit. Phys.* 1930. Vol. 63. P. 685–687.

8. *Tamm I. E.* Über die Quantentheorie der molekularen Lichtzerstreuung in festen Körpern // *Zeit. Phys.* 1930. Vol. 60. P. 345–363.

9. *Горелик В. С., Сущинский М. М.* Лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния света в кристаллах // *Журнал прикладной спектроскопии.* 1983. Т. 38. С. 95–110.

10. *Porto S. P., Wood D. L.* Ruby Optical Maser as a Raman Source // *J. Opt. Soc. Am.* 1962. Vol. 52. P. 251–252.

11. *Scott T. F.* Evidence of Coupling between One- and Two-Phonon Excitations in Quartz // *Phys. Rev. Lett.* 1968. Vol. 21. P. 907–910.

12. *Pisarev R. V., Krichevtzov B. B., Markovin P. A., Korshunov O. Yu., Scott J. F.* Optical phenomena in BaMnF₄ near its phase-transition temperatures // *Phys. Rev. B.* 1983. Vol. 28. P. 2677–2685.

13. *Shapiro S. M., O'Shea D. C., Cummins H. Z.* Raman Scattering Study of the Alpha-Beta Phase Transition in Quartz // *Phys. Rev. Lett.* 1967. Vol. 19. P. 361–364.

14. *Shapiro S. M., Cummins H. Z.* Critical Opalescence in Quartz // *Phys. Rev. Lett.* 1968. Vol. 21. P. 1578–1582.

15. *Горелик В. С.* Об аномалиях температурной зависимости спектральной интенсивности неупругого рассеяния света вблизи точки сегнетоэлектрического фазового пе-

рехода // Изв. АН СССР. 1985. Т. 49. С. 282–286.

16. Горелик В. С., Григорьев А. П., Суцинский М. М. Исследование изочастотного рассеяния света вблизи точки фазового перехода в кристалле танталата лития // Краткие сообщения по физике ФИАН. 1982. № 4. С. 35–41.

17. Горелик В. С., Свербиль П. П., Водчиц А. И., Войнов Ю. П. Изочастотная опалесценция в сегнетоэлектриках // Изв. РАН. Серия физическая. 2018. Т. 82, № 3. С. 299–302.

18. Горелик В. С., Пятыхев А. Ю. Комбинационное рассеяние света на эффективной мягкой моде в кристаллах ниобата лития // Изв. РАН. Серия физическая. 2018. Т. 82, № 3. С. 344–349.

19. Shirane G., Cowley R. A., Matsuda M., Shapiro S. M. q dependence of the central peak in the inelastic-neutron-scattering spectrum of SrTiO₃ // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 48. No. 21. P. 1598–1562.

20. Горелик В. С., Митин Г. Г., Суцинский М. М. Комбинационное рассеяние света в хлористом аммонии в условиях поляритонного резонанса Ферми // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. С. 823–828.

21. Gorelik V. S., Maximov O. P., Mitin G. G., Sushchinsky M. M. Bound and manyparticle

states in polariton Raman spectra of NH₄Cl crystal // Solid State Comm. 1977. Vol. 21. P. 615–619.

22. Митин Г. Г., Горелик В. С., Суцинский М. М. Комбинационное рассеяние света на колебательном биэкситоне в кристаллах ND₄Cl // Физика твердого тела. 1974. Т. 16. С. 1562–1565.

23. Gorelik V. S. Linear and nonlinear optical phenomena in nanostructured photonic crystals, filled by dielectrics or metals // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2010. Vol. 49. P. 33007.

24. Gorelik V. S. Bound and dark photonic states in globular photonic crystals // Acta Phys. Hung. A. 2006. Vol. 26. No. 1. P. 37–46.

25. Gorelik V. S. Coherent and bound photonic states in globular photonic crystals // J. of Russ. Laser Research. 2006. Vol. 27. P. 400–412.

26. Gorelik V. S. Optics of Globular Photonic Crystals // Laser Phys. 2008. Vol. 18. P. 1479–1500.

27. Горелик В. С., Гладышев В. О., Кауц В. Л. О генерации и детектировании высокочастотных гравитационных волн в диэлектрических средах при их возбуждении оптическим излучением // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2018. № 2. С. 10–21.

Материал поступил в редколлегию 30.06.2018

V. S. Gorelik

*P. N. Lebedev Physical Institute RAS
53 Leninskiy Ave., Moscow, 119991, Russian Federation*

gorelik@sci.lebedev.ru

COMBINATIONAL OPTICS – 90 YEARS OF INVESTIGATIONS

The short review of Raman scattering of light investigations and its analogs in different media, worked out from the time of this phenomenon opening up to our days, is presented. The main theoretical manners of different types of Raman scattering descriptions are presented, serving as the base for the new development of combinational optics. The main experimental setups for combinational processes observations are described. The applied and fundamental directions, connected with the combinational optics, are presented.

Keywords: scattering of light, combinational optical processes, combinational optics, vibrations, photon, phonon, polariton.

For citation:

Gorelik V. S. Combinational Optics – 90 Years of Investigations. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 3, p. 62–68. (in Russ.)

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-3-62-68

В. С. Горелик¹, А. И. Водчиц², В. А. Орлович²

¹ Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН
Ленинский пр., 53, Москва, 119991, Россия

² Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Республики Беларусь
пр. Независимости, 68, Минск, 220072, Беларусь

gorelik@sci.lebedev.ru

ВЫНУЖДЕННЫЕ ПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ КОМБИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ *

Наблюдались множественные стоксовы и антистоксовы спутники в спектрах вынужденного параметрического комбинационного рассеяния света в жидкостях и кристаллах при возбуждении ультракороткими лазерными импульсами твердотельного лазера YAG:Nd³⁺ с длинами волн генерации 1064 и 532 нм.

Ключевые слова: лазер, комбинационное рассеяние, генерация, стоксовы и антистоксовы компоненты, спектр, инфракрасное излучение, частота.

После появления интенсивных лазерных источников света было обнаружено явление вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) света в различных диэлектрических средах. При этом в отличие от спонтанного комбинационного рассеяния (КР) в спектре рассеянного излучения наблюдается резкое возрастание интенсивности одной из наиболее сильных линий спонтанного стоксова КР. При дальнейшем увеличении спектральной интенсивности возбуждающего излучения в молекулярных диэлектрических средах и кристаллах возникают несколько стоксовых, а также антистоксовых компонент, интенсивность которых близка к интенсивности возбуждающего излучения. При этом осуществляются вынужденные параметрические комбинационные процессы, при которых происходит одновременное уничтожение двух квантов возбуждающего излучения и одновременное рождение пар

стоксовых и антистоксовых компонент, т. е. реализуется режим вынужденного параметрического комбинационного рассеяния (ВПКР). На первом этапе исследований в жидкостях и кристаллах для возбуждения ВКР использовались гигантские импульсы лазеров на рубине или алюмоиттриевом гранате с длительностью около 10 нс и достаточно большой энергией в каждом импульсе (0,1–1 Дж). При фокусировке такого излучения на диэлектрическую среду в образце происходили процессы деструкции, ограничивающие возможности наблюдения ВКР во многих средах. В данной работе приводятся результаты исследований ВПКР в различных конденсированных диэлектрических средах, возбуждаемые ультракороткими (60–80 пс) импульсами лазера YAG:Nd³⁺ [1; 2]. Для возбуждения спектров ВКР весьма эффективной оказалась вторая оптическая гармоника лазера YAG:Nd³⁺ с длиной

* Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, грант № 18-02-00181.

волны излучения $\lambda = 532$ нм (рис. 1, 2), а также основная линия генерации этого лазера с $\lambda = 1064$ нм. Используемый лазер обеспечивал генерацию в импульсно-периодическом режиме сверхкоротких импульсов с частотой повторения 10 Гц при средней мощности 10–100 мВт и энергией в каждом импульсе 1–20 мДж. Экспресс-регистрация спектров ВПКР проводилась малогабаритным волоконно-оптическим спектрометром

типа FSD-8 с многоэлементным приемником, обеспечивающим цифровую обработку спектров в диапазоне 200–1100 нм с разрешением ~ 1 нм.

В качестве объектов были исследованы жидкости (легкая и тяжелая вода, этанол, глицерин) и монокристаллы (нитрат бария, кальцит, бромат натрия, KGW) и кристаллические порошки (LiOH, LiOD). Были обнаружены эквидистантные частотные гребенки

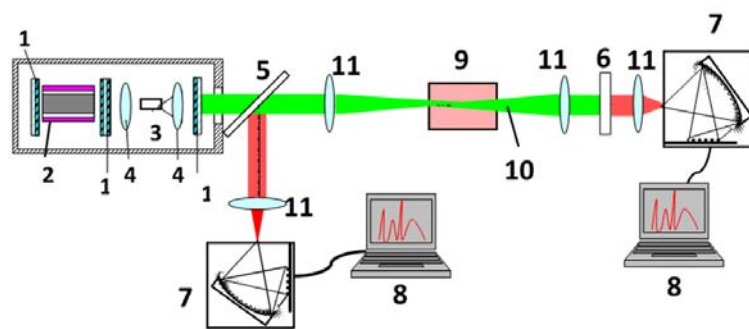


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки для регистрации спектров ВПКР в конденсированных средах при возбуждении второй оптической гармоникой лазера YAG:Nd^{3+} ($\lambda = 532$ нм); 1 – зеркала лазера; 2 – активный элемент; 3 – нелинейно-оптический кристалл; 4, 11 – линзы; 5 – поворотное диэлектрическое зеркало; 6 – фотонный кристалл на основе анодного оксида алюминия; 7 – мини-спектрометр; 8 – компьютер; 9 – исследуемый монокристалл; 10 – излучение лазера и ВПКР

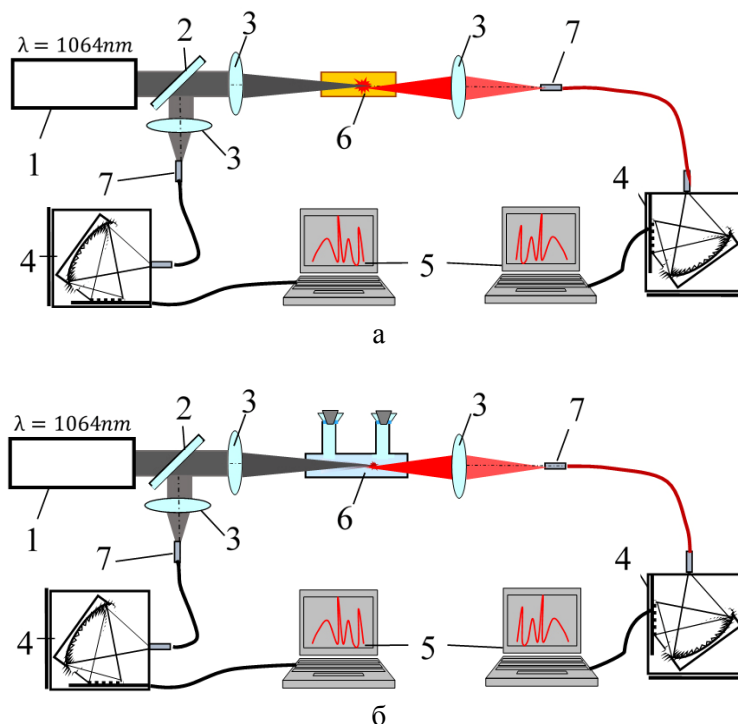


Рис. 2. Принципиальные схемы экспериментов для возбуждения ВПКР в кристаллах (а) и в жидкостях (б) при возбуждении инфракрасным излучением лазера YAG:Nd^{3+} ($\lambda = 532$ нм); 1 – лазерный источник излучения; 2 – поворотное диэлектрическое зеркало; 3 – линзы; 4 – спектрометр; 5 – компьютер; 6 – образец; 7 – фиксатор световода

в виде большого числа (4–8) стоксовых и антистоксовых компонент, простирающихся от далекой инфракрасной области до ультрафиолетового диапазона (рис. 3, 4). В соответствии с условиями синхронизма для элементарных процессов четырехчастичного ВПКР должны выполняться законы сохранения энергии квазиимпульса. В простейшем случае распада двух квантов возбуждающего излучения на соответствующие стоксовы и антистоксовы компоненты такие законы имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} 2\omega_L &= \omega_{1S} + \omega_{1A}; & 2\vec{k}_L &= \vec{k}_{1S} + \vec{k}_{1A}; \\ 2\omega_L &= \omega_{2S} + \omega_{2A}; & 2\vec{k}_L &= \vec{k}_{2S} + \vec{k}_{2A}; \\ 2\omega_L &= \omega_{3S} + \omega_{3A}; & 2\vec{k}_L &= \vec{k}_{3S} + \vec{k}_{3A}; \\ 2\omega_L &= \omega_{4S} + \omega_{4A}; & 2\vec{k}_L &= \vec{k}_{4S} + \vec{k}_{4A}. \end{aligned} \quad (1)$$

Возможны также другие процессы ВПКР, при которых на первом этапе два фотона стоксовых или антистоксовых спутников распадаются на соответствующие кванты рассеянного излучения. В частности, могут происходить процессы, для которых условия синхронизма принимают вид

$$\begin{aligned} 2\omega_{1S} &= \omega_{2S} + \omega_L; & 2\vec{k}_{1S} &= \vec{k}_{2S} + \vec{k}_L; \\ 2\omega_{2S} &= \omega_{3S} + \omega_{1S}; & 2\vec{k}_{2S} &= \vec{k}_{3S} + \vec{k}_{1S}; \\ 2\omega_{3S} &= \omega_{4S} + \omega_{2A}; & 2\vec{k}_{3S} &= \vec{k}_{4S} + \vec{k}_{2A}; \\ 2\omega_{1A} &= \omega_L + \omega_{2A}; & 2\vec{k}_{1A} &= \vec{k}_L + \vec{k}_{2A}; \\ 2\omega_{2A} &= \omega_{1A} + \omega_{3A}; & 2\vec{k}_{2A} &= \vec{k}_{1A} + \vec{k}_{3A}; \\ 2\omega_{3A} &= \omega_{2A} + \omega_{4A}; & 2\vec{k}_{3A} &= \vec{k}_{2A} + \vec{k}_{4A}. \end{aligned} \quad (2)$$

В соответствии с законами сохранения квазиимпульса (1), (2) рассеянное при ВПКР излучение должно распространяться лишь при определенных углах рассеяния, что приводит к кольцевой структуре на экране, установленном после исследуемого монокристалла или кюветы с жидкостью. При этом убиралась все оптические элементы справа от исследуемого монокристалла или жидкости (см. рис. 1, 2), а излучение, возникающее в образце, направлялось на экран. Для разделения стоксовых (см. рис. 3, а) и антистоксовых (см. рис. 3, б) колец использовалась призма. При этом на экране (см. рис. 3) наблюдалось несколько стоксовых и антистоксовых компонент в виде кольцевой структуры, соответствующей различным углам рассеяния света при ВПКР. Кроме того,

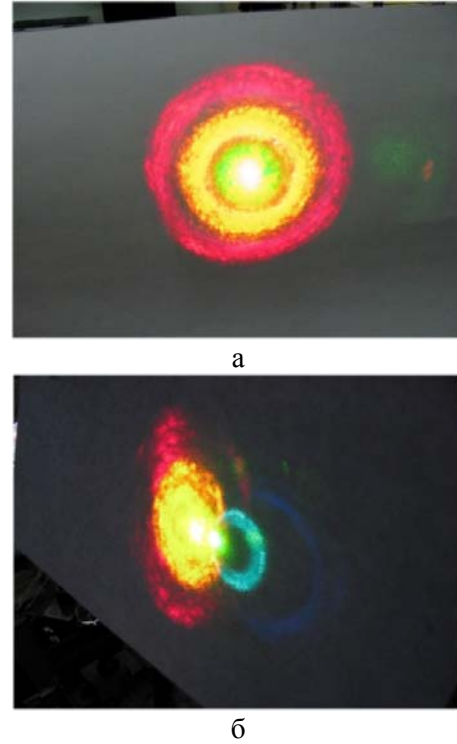


Рис. 3. Стоксовы (а) и антистоксовы (б) ВПКР кольца в монокристалле нитрата бария при возбуждении второй оптической гармоникой лазера YAG:Nd³⁺ с длиной волны излучения $\lambda = 532$ нм

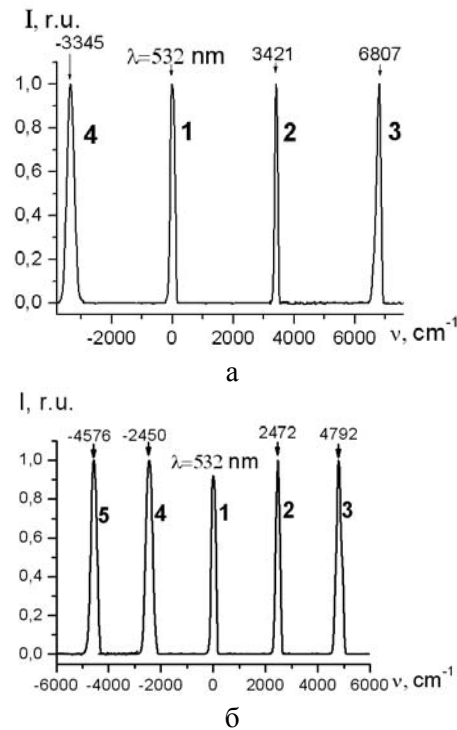


Рис. 4. Нормированные спектры ВПКР в легкой (а) и тяжелой (б) воде, возбуждаемого второй оптической гармоникой лазера YAG:Nd³⁺ с длиной волны излучения $\lambda = 532$ нм при плотности мощности лазерных импульсов 0,1 ТВт/см²; кривые соответствуют нормированному спектру возбуждающей линии (1), стоксовым компонентам (2, 3), антистоксовым спутникам (4, 5)

в коллинеарном с лазерным излучением направлении присутствовали стоксовы компоненты, соответствующие каскадным процессам вынужденного комбинационного рассеяния.

Возбуждение большого числа стоксовых и антистоксовых компонент (см. рис. 4) при накачке монокристаллов и жидкостей лазерным излучением видимого и ближнего инфракрасного диапазонов обеспечивает возможность получения линеек частот лазерной генерации в широкой области спектра: от дальнего инфракрасного до ультрафиолетового диапазонов.

Список литературы

1. Gorelik V. S., Kudryavtseva A. D., Orlovich V. A., Sverbil P. P., Tcherniega N. V., Vodchits A. I., Voinov Yu. P. and Zlobina L. I.

Raman scattering in light and heavy waters // J. of Russian Laser Research. 2013. Vol. 34. No. 6. P. 523–530.

2. Водчиц А. И., Войнов Ю. П., Горелик В. С., Кудрявцева А. Д., Орлович В. А., Чернега Н. В. Вынужденное комбинационное рассеяние света при пикосекундном лазерном возбуждении // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2013. № 12. С. 3–13.

Материал поступил в редколлегию 28.06.2018

V. S. Gorelik¹, A. I. Vodchits², V. A. Orlovich²

¹ P. N. Lebedev Physical Institute RAS
53 Leninskiy Ave., Moscow, 119991, Russian Federation

² B. I. Stepanov Institute of Physics NAS of Belarus
68-2 Nezavisimosti Ave., Minsk, BY-220072, Republic of Belarus

gorelik@sci.lebedev.ru

STIMULATED PARAMETRIC RAMAN PROCESSES IN CONDENSED MATTERS

Multiple Stokes and anti-Stokes satellites in the Stimulated Parametric Raman Scattering spectra of liquids and crystals have been observed during excitation by ultrafast pulses of solid state laser YAG:Nd³⁺ with wave lengths of generation 1064 и 532 nm.

Keywords: laser, Raman scattering, generation, Stokes and anti-Stokes satellites, infrared emission, frequency.

For citation:

Gorelik V. S., Vodchits A. I., Orlovich V. A. Stimulated Parametric Raman Processes in Condensed Matters. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 3, p. 69–72. (in Russ.)

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-3-69-72

B. H. Bairamov^{1,2}, **V. V. Toporov**¹, **F. B. Bayramov**², **A. D. Bouravleuv**²
J. T. Holmi³, **H. Lipsanen**³, **V. P. Popov**⁴, **I. N. Kuprianov**⁵, **Yu. N. Palyanov**⁵
D. Braukmann⁶, **J. Debus**⁶, **D. R. Yakovlev**^{1,6}, **M. Bayer**^{1,6}

¹ *Ioffe Institute RAS
St. Petersburg, 194021, Russian Federation*

² *St. Petersburg National Research Academic University RAS
St. Petersburg, 194021, Russian Federation*

³ *Aalto University, Department of Micro- and Nanosciences, Micronova
FI-00076, Aalto, Finland*

⁴ *Rzhanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS
Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

⁵ *Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS
Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

⁶ *Experimentelle Physik 2, Technische Universität Dortmund
Dortmund, D-44227, Germany*

bairamov@mail.ioffe.ru

MULTIBAND RESONANT RAMAN LIGHT SCATTERING IN DIAMOND WITH NITROGEN VACANCY CENTERS

We report results of polarized Raman scattering and photoluminescence studies of nitrogen-doped diamond. Experimental data demonstrates observation of an anomalous increase in the intensity of the inelastic light scattering by optical phonons and photoluminescence at room temperature by both zero-phonon lines: for the neutral nitrogen NV⁰ center at 575.468 nm and for the other negatively-charged nitrogen NV⁻ center 637.874 nm as well as for their vibronic phonon side bands correspondingly distributed in a wide spectral range. The data enables observation of the strong in-coming resonance for nitrogen NV⁰ and out-going resonance for nitrogen NV⁻ centers.

Keywords: multiband resonant Raman light scattering by optical phonons, zero-phonon lines, in-coming resonance for NV⁰ centers, out-going resonances for NV⁻ centers.

Inelastic or combinational process, also known as Raman scattering (RS), has, since its independent discovery in 1928 [1, 2], been an important instrument in physical sciences having capability to probe elementary excitations in condensed solid-state and soft materials in both bulk and nanoscale forms.

Quantum mechanically the scattering process is described by the transition of incident photons from ground state with excitation of a set of intermediate electronic states, which generate elementary excitations by transition to final state and radiate the corresponding energy-shifted scattering photons. Consequently,

Bairamov B. H., Toporov V. V., Bayramov F. B., Bouravleuv A. D., Holmi J., Lipsanen H., Popov V. P., Kuprianov I. N., Palyanov Yu. N., Braukmann D., Debus J., Yakovlev D. R., Bayer M. Multiband Resonant Inelastic Light Scattering in Diamond with Nitrogen Vacancy Centers // Сибирский физический журнал. 2018. Т. 13, № 3. С. 73–77.

the intermediate electronic excitations play a key role as quantum pathways, determining non-resonant and resonant scattering behavior as well as interference in the incident and scattered channels. In contrast to the usually studied two-band resonant enhancement of the inelastic light scattering intensity in semiconductors (see, for example ref. [3]), the influence of the multiband intermediate states and the resultant resonant enhancement of light scattering were first theoretically predicted and experimentally detected for the case of Mandelstam – Brillouin scattering of light by zone-center acoustic phonons on the example of ZnSe crystals [4, 5]. The developed multiband resonant inelastic light scattering theory has been demonstrated to take into account the deformation-potential interaction for the electron-phonon coupling by the intra- and inter-band transitions with the discrete and continuous exciton states, involving the conduction band and different valence bands of the heavy and light holes as well as the split-off bands. The multiband resonance enhancement of the scattering intensity was also detected in the RS process from the optical phonons [4, 5]. The developed theoretical and experimental approaches of the multiband RS [4, 5] were used by Cantarero et al. [6] to revise their previously published theoretical and experimental results for a number of the most commonly used compound semiconductors of the II–VI and III–V groups. Since then, the decisive role of the multiband resonant RS was successively demonstrated for many other semiconductor materials and low-dimensional structures, including quantum dot systems. Here we report results of a systematic study of the multiband RS from the zone-center (Γ -point of the Brillouin diamond zone) optical phonons and photoluminescence (PL) by electronic excitations in an ensemble of nitrogen-vacancy (NV) centers in diamond. Nitrogen is one of the important doping impurities in both natural and synthetically-grown diamonds. With the nitrogen doping of a wide band-gap (5.5 eV) semiconductor diamond crystal, the lattice distortion appears when the nitrogen atoms enter into the lattice and, owing to their larger sizes, generate a vacancy site in the nearest-neighbor position, with a deep level at ~ 1.7 eV below the conduction band. The vacancy site is identified as the nitrogen substitutional defect, namely, neutral NV^0 and negatively-charged NV^- centers. During the past few years, the NV^- center in dia-

mond, owing to the unique physical properties of a single electron spin such as long-lived electron and nuclear spin coherence (even at room temperature), is considered as a small quantum processor (see, for example ref. [7]). Due to capability for individual optical initialization, readout and information storage and secure quantum-state teleportation and communication, the NV-center diamond is one of the most attractive solid-state systems for a rather stable single-photon emitter for quantum photonic technologies in order to develop future applications in quantum information systems, ultra-low-power nano-opto-electronics, and nano-scale sensing. They are also promising as nano-scale sensing fluorescent labels for developing biosensors integrated with biomedical materials. Creation and operation of the structures and devices, integrateable into a photonic quantum network and operable at the fundamental limit of coherent light-matter interactions, require, in parallel, development of novel techniques for characterization of NV centers in crystalline diamond. Therefore, development of the approaches to enhance the efficiency of optical emission is important problem for the NV-center diamond technology. Our studies using developed methods of the high spectral spectroscopy show that the observed resonant RS spectra are strictly correlated with the high resolution PL spectra detected simultaneously on the same diamond sample. The first sample studied was nearly electronic-grade single-crystal diamond (Element Six Corporation) with $[N_s]^0 < 5$ ppb and $[B] < 1$ ppb, laser cut into a (100)-oriented $3.0 \times 3.0 \times 0.5$ mm³ plate. The surface roughness of the additionally polished faces was less than 30 nm. Other nitrogen-rich samples were produced by defect engineering of the NV centers in diamond with electron irradiation at $\sim 10^{18}$ e/cm², 200 kV voltages (bulk samples), as well as irradiated by electrons irradiation at $\sim 10^{18}$ e/cm², 200 kV voltages, and H_2^+ or N^+ ion implantation with fluencies in range $(1-10) \times 10^{14}$ ions/cm². Measurements of the RS and PL spectra at room temperature were carried out at different excitation laser light wavelengths (632.8, 532.1 and 400.5 nm).

Broadband RS and photoluminescence spectra of the electronic-grade single-crystal diamond sample are shown in Figs. 1 (a) and 1 (b) in case of the crossed polarizations of the incident and scattered light, having higher intensity. The RS by the Brillouin zone-center optical

phonon (R) near 1332 cm^{-1} with the Lorentz profile linewidth Γ_L and the zero-phonon line (ZPL) from the NV^0 and NV^- centers are correspondingly marked on the spectra. The spectra in Figs. 1 (a) and 2 (a) were obtained at room temperature using the excitation laser line with the wavelength $\lambda_i = 632.817\text{ nm}$ ($\hbar\omega_i = 1.96\text{ eV}$) and laser power of 20 mW , here the spectral resolution $\Gamma_G = 0.9\text{ cm}^{-1}$ recorded with a neon spectral lamp. In this case the incident laser energy $\hbar\omega_i$ matches the energy required for the electronic transitions for the ZPL of the NV^- center with $\hbar\omega_{\text{NV}^-} = 1.945\text{ eV}$. At the same time the spectra in Figs. 1 (b) and 2 (b) were obtained using the excitation laser line with the wavelength of $\lambda_i = 532.070\text{ nm}$ ($\hbar\omega_i = 2.33\text{ eV}$), laser power of 12 mW and $\Gamma_G = 1.6\text{ cm}^{-1}$. In this case the out-going scattered light energy $(\hbar\omega_i - \hbar\omega_{\text{ph}}) = 2.1583\text{ eV}$ matches well the energy required for the electronic transitions for the ZPL of the NV^0 center with $\hbar\omega_{\text{NV}^0} = 2.156\text{ eV}$. The obtained results demonstrate that the PL and RS processes in this case are close to the resonance and exhibit enhanced emission. Highly efficient increase of the RS and visible PL intensities by the both ZPLs are demonstrated: for the neutral NV^0 center at $\sim 575.47\text{ nm}$ and for the other negatively-charged NV^- center at $\sim 637.87\text{ nm}$ as well as for their phonon side bands distributed in a wide spectral range. We note that in the case of our non-resonant excitation at $\lambda_i = 400.5\text{ nm}$ ($\hbar\omega_i = 3.095\text{ eV}$) (not shown here) the intensity of the corresponding RS was more than ~ 3 times smaller than those presented in Figs. 2 (a) and 2 (b).

Observation of unexpected two-band resonant optical emission from the nitrogen-doped diamond with the both neutral and negatively-charged NV centers also shows appearance of a good additional experimental model for the verification of the multiband resonance enhancement of the intensity of the secondary radiation. The same type of the optical spectral responses, detected on the other electron-irradiated as well as nitrogen-ion-implanted diamond samples, indicate that the detected features of the enhanced RS and PL are the most common characteristic specificities of the NV centers in diamond crystals. In conclusion, the two-band resonance Raman scattering, reflecting the change in the electron states via an in-coming resonance for NV^0 center and out-going resonances for NV^- center, can be sharply distinguished at room temperature while

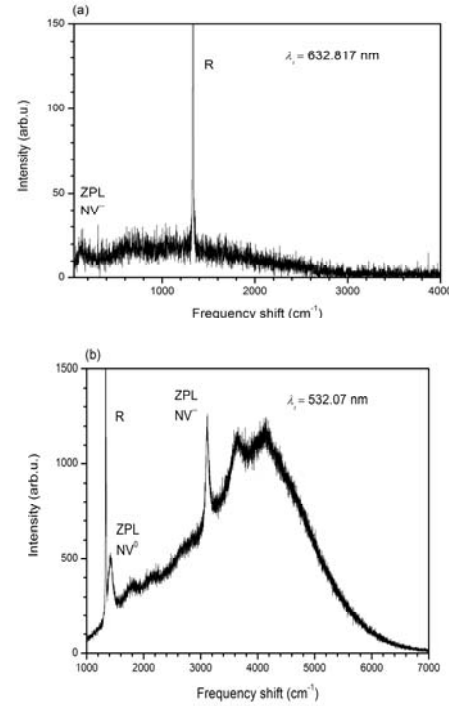


Fig. 1 (a) and (b). Broadband spectra of the (100)-oriented electronic-grade single-crystal diamond sample. The spectra were obtained with the excitation laser lines: a) $\lambda_i = 632.817\text{ nm}$ and b) $\lambda_i = 532.070\text{ nm}$

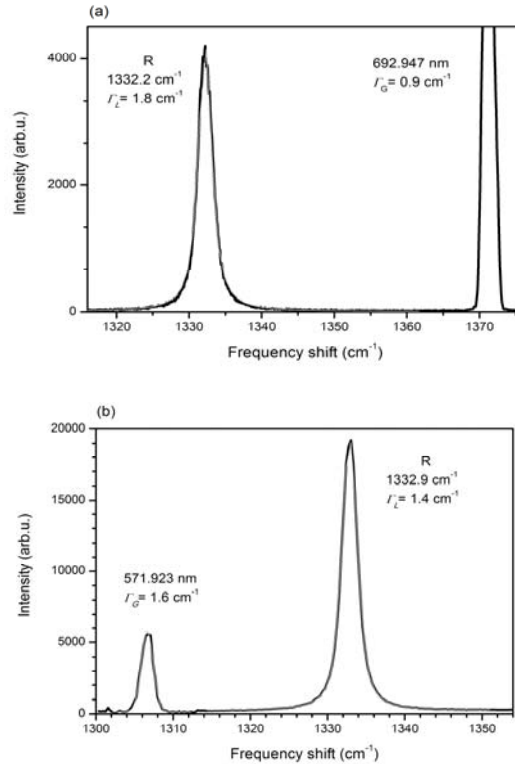


Fig. 2 (a) and (b). RS and PL spectra of the (100)-oriented electronic-grade single-crystal diamond sample, here with neon spectral lamp atomic lines, obtained under the same excitation laser lines: a) $\lambda_i = 632.817\text{ nm}$ and b) $\lambda_i = 532.070\text{ nm}$

in other materials the resonances are usually sufficiently broad and they cannot be easily distinguished.

References

1. Raman C. V. A change of wave-length in light scattering // *Nature*. 1928. Vol. 121. P. 619.
2. Landsberg G., and Mandelstam L. Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen // *Naturwissenschaften*. 1928. Bd. 16. S. 557.
3. Light Scattering in Solids, Topics in Applied Physics / Ed. by M. Cardona and G. Guntherodt. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1974. 543 p.
4. Bairamov B. H., Goltsev A. V., Karaia-maki E., Laikho R., Levola T., Toporov V. V. Resonant Brillouin Scattering of Light by Thermal Acoustic Phonons in ZnSe Crystals // *Sov. Phys. Solid State*. 1983. Vol. 25. P. 739–744.
5. Karajamaki E., Laiho R., Levola T., Bairamov B. H., Goltsev A. B., Toporov V. V.

Determination of Deformation Potential Constants by Brillouin Scattering of Light // *Phys. Rev. B*. 1984. Vol. 29. P. 4508–4516.

6. Bayramov F. H., Irmer G., Toporov V. V., Bairamov B. H. Structural, Optical and Electrical Properties of Semiconductor Compounds Studied by Means of Inelastic Light Scattering from Phonon, Electron and Coupled Electron-Phonon Excitations: From Bulk to Nanoscale Structures // *Jap. J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 50. P. 05FE06.

7. Cantarero A., Trallero-Giner C., Cardona M. Excitons in one-phonon resonant Raman scattering: Deformation-potential interaction // *Phys. Rev. B*. 1989. Vol. 39. P. 8388.

8. Atature M., Englund D., Vamivakas N., Lee S. Y., Wrachtrup J. Material platforms for spin-based photonic quantum technologies // *Nature Reviews Materials*. 2018. Vol. 3. P. 38–51.

Received 10.07.2018

**Б. Х. Байрамов^{1,2}, В. В. Топоров¹, Ф. Б. Байрамов², А. Д. Буравлев²
Т. Й. Холми³, Х. Липсанен³, В. П. Попов⁴, И. Н. Куприянов⁵, Ю. Н. Пальонов⁵
Д. Браукманн⁶, Й. Дебус⁶, Д. Р. Яковлев^{1,6}, М. Х. Байер^{1,6}**

¹ Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург, 194021, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет РАН
Санкт-Петербург, 194021, Россия

³ Университета Аалто
FI-00076, Эспоо, Финляндия

⁴ Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН
Новосибирск, 630090, Россия

⁵ Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН
Новосибирск, 630090, Россия

⁶ Технический университет Дортмунда
Дортмунд, D-44227, Германия

bairamov@mail.ioffe.ru

МНОГОЗОННОЕ РЕЗОНАНСНОЕ РАМАНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В АЛМАЗЕ С АЗОТОЗАМЕЩЕННЫМИ ВАКАНСИОННЫМИ ЦЕНТРАМИ

Сообщается о результатах исследований поляризованного рамановского рассеяния света и фотолюминесценции в алмазе, легированном азотом. Экспериментальные данные демонстрируют наблюдение аномального увеличением интенсивности неупругого рассеяния света

оптическими фононами и фотолюминесценции при комнатной температуре при резонансном возбуждении с обеими бесфононными линиями азото-замещенными вакансионными (NV) центрами: нейтрального центра NV^0 при 575,468 нм и отрицательно заряженного центра NV^- при 637,874 нм, а также для их характерных электронно-колебательных комплексов, соответственно распределенных в широком спектральном диапазоне. Данные позволяют наблюдать сильный резонанс во входном канале для NV^0 центра и выходном канале для NV^- центра.

Ключевые слова: многозонное резонансное рамановское рассеяние света оптическими фононами, бесфононные линии, резонанс во входном канале для NV^0 центра и выходном канале для NV^- центра.

For citation:

Bairamov B. H., Toporov V. V., Bayramov F. B., Bouravleuv A. D., Holmi J., Lipsanen H., Popov V. P., Kuprianov I. N., Palyanov Yu. N., Braukmann D., Debus J., Yakovlev D. R., Bayer M. Multiband Resonant Inelastic Light Scattering in Diamond with Nitrogen Vacancy Centers. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 3, p. 73–77. (in Russ.)

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-3-73-77

**Е. Б. Горохов¹, К. Н. Астанкова¹, В. А. Володин^{1,2}
А. Ю. Кравцова³, А. В. Латышев^{1,2}**

¹ *Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН
пр. Академика Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090, Россия*

² *Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия*

³ *Новосибирский государственный технический университет
пр. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073, Россия*

gorokhov@isp.nsc.ru

ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЕВ ПОРИСТОГО ГЕРМАНИЯ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ *

Пленки пористого германия получали путем селективного удаления матрицы GeO_2 из гетерослоев $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ в деионизованной воде или HF . На основе данных ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) было сделано предположение, что после травления гетерослоев $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ формируется устойчивый каркас скелетного типа из слипшихся Ge наночастиц. В сформированных пленках пористого германия размеры Ge нанокристаллов уменьшались за счет окисления на воздухе и проявлялся эффект резонансного КРС. Резонансное КРС сопровождалось возникновением фотолюминесценции (ФЛ) (полосы в диапазоне 2,1–2,5 и 1,5–1,7 эВ) при возбуждении лазером с энергией кванта 2,6 эВ при комнатной температуре. Сигналы ФЛ в диапазоне 2,1–2,5 эВ можно объяснить высокоэнергетическими переходами в Ge нанокристаллах.

Ключевые слова: пористый германий, резонансное комбинационное рассеяние света, фотолюминесценция.

Слои пористого кремния (Si) и германия (Ge) привлекают большой интерес со стороны исследователей, так как демонстрируют видимую фотолюминесценцию (ФЛ) при комнатной температуре благодаря уникальным структурным и оптическим свойствам [1]. Кроме того, пористые Si и Ge – биологически инертные материалы, что открывает перспективы их применения в биомедицине для доставки лекарств и фотодинамической терапии.

В работе изучаются гетерослои, состоящие из стекловидной матрицы GeO_2 с внедренными в нее нанокластерами (НК) Ge. Гетерослои $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ получали путем

химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении в проточном реакторе на различных подложках [2]. Затем гетерослои $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$ подвергались структурно-химической модификации – вытравливанию матрицы GeO_2 в деионизованной воде или плавиковой кислоте (HF). При этом освободившиеся Ge-НК агломерируют, формируя на подложке высокопористое покрытие. Простота синтеза слоев пористого Ge и возможность нанесения их на разные материалы являются преимуществами предлагаемой технологии. Пленки пористого германия на подложках Si и Ge получали путем травления гетерослоев $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-NK}\rangle$

* Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-07-00975.

Авторы статьи благодарны аспиранту ИФП СО РАН Г. К. Кривякину за исследование пленок пористого Ge методом фотолюминесценции.

(толщиной 350–450 нм) в течение 30 секунд в HF и исследовали с применением ИК-спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ). Спектры ИК-поглощения снимали на инфракрасном Фурье-спектрометре ФТ-801 при спектральном разрешении 4 см^{-1} . КРС-спектры регистрировались в геометрии обратного рассеяния с помощью спектрофотометра T64000 Horiba Yubin Yvon с микроприставкой. Для возбуждения КРС использовалась линия $514,5\text{ нм}$ ($2,4\text{ эВ}$) Ar^+ -лазера. Спектральное разрешение было не хуже чем $1,5\text{ см}^{-1}$. Для возбуждения ФЛ применяли твердотельный лазер ($\lambda = 473\text{ нм}$), а спектры регистрировали с применением спектрометра СДЛ-1 с ФЭУ-79 в качестве приемника.

В ИК-спектре гетерослоев $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-HK}\rangle$ на Ge подложке до травления присутствуют полосы поглощения на валентных (880 см^{-1}) и деформационных колебаниях (560 см^{-1}) решетки аморфного GeO_2 (рис. 1). После травления эти полосы исчезают, указывая на полное удаление матрицы GeO_2 из гетерослоя.

В спектре КРС для гетерослоев $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-HK}\rangle$ на Si подложке присутствует полоса в области 300 см^{-1} , характерная для рассеяния света на оптических фононах в нанокристаллах Ge (рис. 2, спектр 2). Как известно, положение пика КРС на оптических фононах зависит от размера нанокристаллов, и его можно определять, используя метод свертки эффективной плотности состояний [2]. Чем больше пик КРС сдвинут в сторону меньших волновых чисел по сравнению с пиком КРС на объемном германии ($301,5\text{ см}^{-1}$, рис. 2, спектр 1), тем меньше их размер. Используя данный подход, можно оценить, что в нашем случае средний размер Ge нанокристаллов в гетерослоях составлял 6–7 нм. После вытравливания матрицы GeO_2 из гетерослоев $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-HK}\rangle$ положение пика КРС смещается в сторону меньших частот, а интенсивность пика увеличивается в 2 раза (рис. 2, спектр 3). Первое, вероятно, связано с уменьшением размеров нанокристаллов Ge до 4–5 нм за счет окисления на воздухе. Рост интенсивности пика может быть обусловлен проявлением эффектов резонансного КРС [3]. Если энергия поглощаемого ($2,4\text{ эВ}$) либо испускаемого фотона совпадает с энергией реального электронного перехода в нанокристалле Ge, то возник-

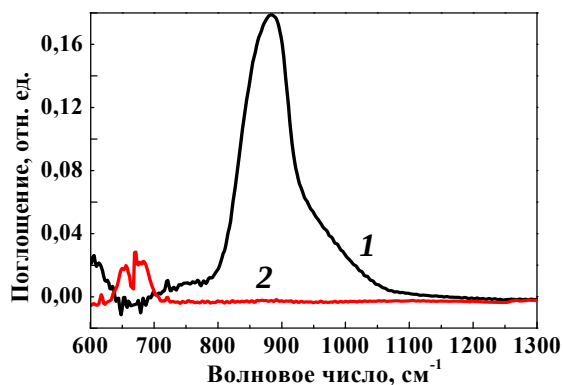


Рис. 1. ИК-спектры поглощения гетерослоев $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-HK}\rangle$ на Ge подложке до (1) и после (2) удаления матрицы GeO_2

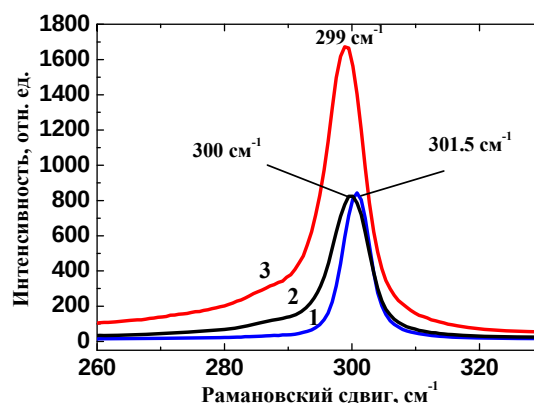


Рис. 2. Спектры КРС: 1 – объемного Ge; 2 – гетерослоев $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-HK}\rangle$ на Si подложке; 3 – слоя пористого Ge на Si подложке (энергия возбуждающего фотона $2,4\text{ эВ}$)

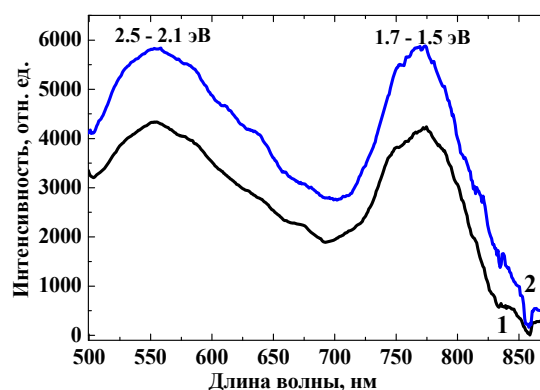


Рис. 3. Спектры ФЛ, возбужденные излучением лазера с энергией фотона $2,6\text{ эВ}$ в слое пористого Ge на различных участках при комнатной температуре (кривые нормированы на спектральную чувствительность детектора)

кает соответственно входной либо выходной резонанс. Резонансное усиление интенсивности КРС в Ge нанокристаллах можно связать с наличием в них электронных состояний с энергией прямого оптического перехода около 2,4 эВ. Резонансное КРС сопровождалось возникновением фотолюминесценции (полосы в диапазоне 2,1–2,5 и 1,5–1,7 эВ) в слоях пористого кристаллического Ge при возбуждении лазером с энергией кванта 2,6 эВ при комнатной температуре (рис. 3). Если предположить, что сигналы ФЛ, наблюдаемые в диапазоне 2,1–2,5 эВ, связаны с рекомбинацией электрон-дырочных пар на основных уровнях в Ge нанокристаллах, то их размеры должны составлять 2–3 нм (согласно теоретическим расчетам [4]). Это не соответствует размерам Ge-НК в наших пленках. Максимум ФЛ для Ge нанокристаллов размером 4–5 нм должен находиться в ИК-диапазоне (1,3–1,4 эВ). К сожалению, красная граница чувствительности фотоэлектронного умножителя не позволяла зарегистрировать сигналы в этом диапазоне. Наблюдаемая в нашей работе желто-зеленая ФЛ для пористых слоев Ge согласуется с данными, приведенными в работах [3; 5], и может быть интерпретирована следующим образом. Энергия прямых оптических переходов в объемном германии между L-долинами для электронов и дырок начинается с 2,1 эВ (переход $L_6-L_{4,5}$). В нанокристаллах нет долин, а есть дискретные локализованные состояния. По-видимому, верхние состояния для дырок имеют такую же симметрию волновой функции, что и состояния Г-долины для дырок в объемном Ge, а нижние состояния для электронов имеют такую же симметрию волновой функции, что и состояния L-долины для электронов в объемном Ge. Поэтому переходы между нижним состоянием для электронов и верхним состоянием для дырок в НК Ge запрещены по симметрии. Сигналы ФЛ в диапазоне 2,1–2,5 эВ можно объяснить квазипрямыми высокоэнергетическими переходами в «свернутых» L-долинах в Ge нанокристаллах. ФЛ в красной области (1,5–1,7 эВ) может быть связана с наличием поверхностных состояний на границе Ge-НК / естественный окисел GeO_x либо дефектов внутри Ge нанокристалла.

На основе данных ИК-спектроскопии и КРС-спектроскопии можно сделать вывод, что после травления гетерослоев $GeO_2<Ge-$

НК> формируется устойчивый каркас скелетного типа из агломерировавшихся Ge нанокристаллов. Такая структурная модификация гетерослоев $GeO_2<Ge-НК>$ радикально преобразует их электронную и фононную подсистемы, способствуя возникновению различных эффектов: уменьшению размеров Ge-НК, резонансному КРС, фотолюминесценции в видимой области.

Список литературы

1. Jing C., Zhang C., Zang X., Zhou W., Bai W., Lin T., Chu J. Fabrication and characteristics of porous germanium films // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2009. Vol. 10. P. 065001
2. Volodin V. A., Marin D. V., Sachkov V. A., Gorokhov E. B., Rinnet H., Vergnat M. Applying an improved phonon confinement model to the analysis of Raman spectra // *ЖЭТФ*. 2014. Т. 145, вып. 1. С. 77–83
3. Володин В. А., Ефремов М. Д., Никуфоров А. И., Орехов Д. А., Пчеляков О. П., Ульянов В. В. Резонансное комбинационное рассеяние света в nanoостровках Ge, сформированных на подложках Si(111), покрытой ультратонким слоем SiO_2 // *ФТП*. 2003. Т. 37, вып. 10. С. 1220–1224.
4. Niquet Y. M., Allan G., Delerue C., Lannoo M. Quantum confinement in germanium nanocrystals // *Appl. Phys. Lett.* 2000. Vol. 77. P. 1182–1184.
5. Volodin V. A., Gorokhov E. B., Marin D. V., Rinnert H., Miska P., Vergnat M. Quasi-direct optical transitions in Ge nanocrystals embedded in GeO_2 matrix // *Письма в ЖЭТФ*. 2009. Т. 89, вып. 2. С. 84–88.

E. B. Gorokhov¹, **K. N. Astankova**¹, **V. A. Volodin**^{1,2}
A. Yu. Kravtsova³, **A. V. Latyshev**^{1,2}

¹ *Institute of Semiconductor Physics SB RAS
13 Academician Lavrentiev Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

² *Novosibirsk State University
2 Pirogov Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

³ *Novosibirsk State Technical University
20 K. Marx Ave., Novosibirsk, 630073, Russian Federation*

gorokhov@isp.nsc.ru

POROUS Ge LAYER FORMATION AND THEIR STUDY BY OPTICAL METHODS

Porous germanium films were produced by selective removal of the GeO₂ matrix from the GeO₂<Ge–NCs> heterolayer in deionized water or HF. On the basis of Raman and infrared spectroscopy data it was supposed that a stable skeletal framework from agglomerated Ge nanoparticles (amorphous or crystalline) was formed after the selective etching of GeO₂<Ge–NCs> heterolayers. In the porous germanium films formed the sizes of the Ge nanocrystals were decreased due to oxidation in air and resonance Raman scattering appeared. Resonance Raman scattering was accompanied by photoluminescence (PL) (bands in the range of 2.1–2.5 eV and 1.5–1.7 eV) excited by a laser with quantum energy of 2.6 eV at room temperature. PL signals in the range of 2.1–2.5 eV can be explained by high-energy transitions in Ge nanocrystals.

Keywords: porous germanium, resonance Raman scattering, photoluminescence.

For citation:

Gorokhov E. B., Astankova K. N., Volodin V. A., Kravtsova A. Yu., Latyshev A. V. Porous Ge Layer Formation and Their Study by Optical Methods. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 3, p. 78–81. (in Russ.)

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-3-78-81

С. А. Минаева, Е. Н. Антонов, В. К. Попов

*ИФТ РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника»
ул. Пионерская, 2, Троицк, Москва, 108840, Россия*

minaeva.svetlana@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОАКТИВНЫХ БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИКСОВ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ *

Разработаны методики спектроскопии комбинационного рассеяния для исследования пространственного распределения и кинетики высвобождения биоактивных веществ из биорезорбируемых полимерных структур. Исследовано распределение микрочастиц гидроксиапатита в полилактидных частицах. Проведен анализ кинетики высвобождения ибупрофена из полилактогликолидных матриксов различной пористости. Определена зависимость концентрации исследуемого вещества, высвободившегося из полимерного матрикса, от времени его нахождения в растворе в диапазоне от нескольких часов до нескольких суток. Основными преимуществами разработанных методик является универсальность их применимости для исследования структур различных биоактивных полимерных композитов и их поведения в водосодержащих средах *in situ* без разрушения анализируемых образцов, а также отсутствие необходимости использования сложных процедур пробоподготовки.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния, полилактогликоolid, полилактид, ибупрофен, гидроксиапатит, кинетика высвобождения биоактивных соединений.

Введение

Трехмерные полимерные биорезорбируемые матриксы и частицы с инкапсулированными в них биоактивными веществами широко применяются сегодня для решения различных задач тканевой инженерии и создания лекарственных форм пролонгированного действия. Для эффективного использования этих изделий на практике необходимо обладать максимально полной информацией о пространственном распределении биоактивных веществ по объему таких полимерных структур и кинетике их высвобождения из последних в различные водосодержащие

среды. В настоящей работе представлены результаты использования спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) для решения этих задач.

Материалы и методы

Полимерные матриксы изготавливались методом сверхкритической флюидной пластификации и вспенивания алифатических полиэфиров, полилактида марки PDL04 и полилактогликолида марки PDLG5002 (PURAC Biochem BV, Нидерланды) с одновременной инкапсуляцией в них биоактивных веществ [1]. В качестве биоактивных веществ ис-

* Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части «Исследования кинетики высвобождения биоактивных веществ из микрочастиц и матриксов» и РФФИ (грант № 16-29-07356) в части «Формирование биоактивных матриксов и микрочастиц».

пользовались микрочастицы (средний размер ~ 1 мкм) гидроксиапатита (являющегося основным минеральным компонентом костной ткани) и нестероидный противовоспалительный препарат ибупрофен. Полученные после сверхкритической флюидной пластификации полимерные композиты с гидроксиапатитом затем размалывались в ротационной мельнице для получения частиц размером от 100 до 200 мкм. Матрицы, содержащие ибупрофен, имели форму цилиндров диаметром и высотой 5 мм. Для исследования были изготовлены матрицы различной пористости (38, 56 и 73 %), содержащие до 40 % массы ибупрофена.

Спектры КР измерялись на дисперсионном спектрометре Nicolet Almega XR при возбуждении ND:YAG лазером ($\lambda = 532$ нм). Для анализа спектров использовалось программное обеспечение «Omnis», поставляемое со спектрометром. Известно, что количественный молекулярный анализ основывается на зависимости интенсивности линий КР света от концентрации соответствующих молекул. Пространственное распределение гидроксиапатита в микрочастицах исследовалось микро-КР картированием. Исследу-

емый образец предварительно заливали эпоксидной смолой и с помощью ультрамикротомы Leica EM UC7 изготавливали срезы микрочастиц. Для исследования кинетики высвобождения ибупрофена из полимерных матриц разработана методика с использованием спектроскопии КР. Исследуемые матрицы помещались в стеклянные емкости с буферным раствором. После выбора аналитических полос и проведения калибровочных измерений через определенные промежутки времени (от нескольких часов до нескольких суток) осуществлялись регистрация и анализ спектров КР растворов с образцами.

Результаты

На рис. 1 справа показана фотография приготовленного на микротоме среза микрочастиц, содержащих гидроксиапатит. Красным прямоугольником обозначена исследуемая область (140×75 мкм²). Интенсивная полоса в спектре гидроксиапатита не маскируется полосами полилактида (рис. 2), по ней была построена карта его распределения в выделенной области (см. рис. 1).

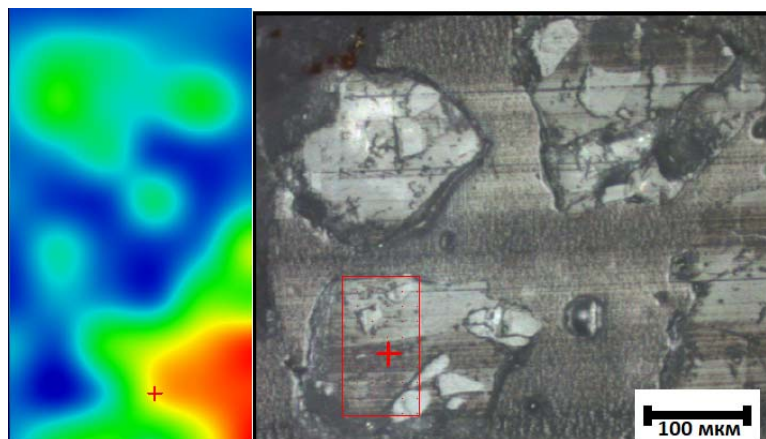


Рис. 1. Фотография среза микрочастиц (справа) и картированное КР изображение фрагмента полилактидной частицы (слева)

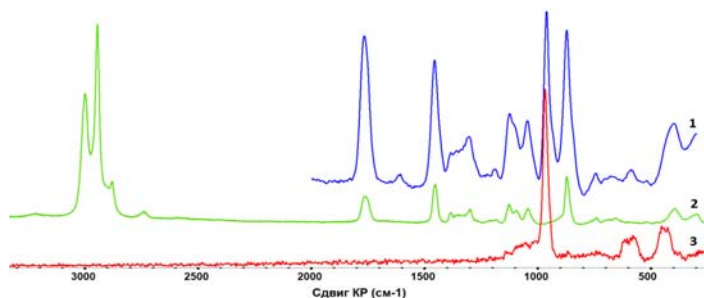


Рис. 2. Спектры КР гидроксиапатита (3), полилактида (2), исследуемой частицы (1)

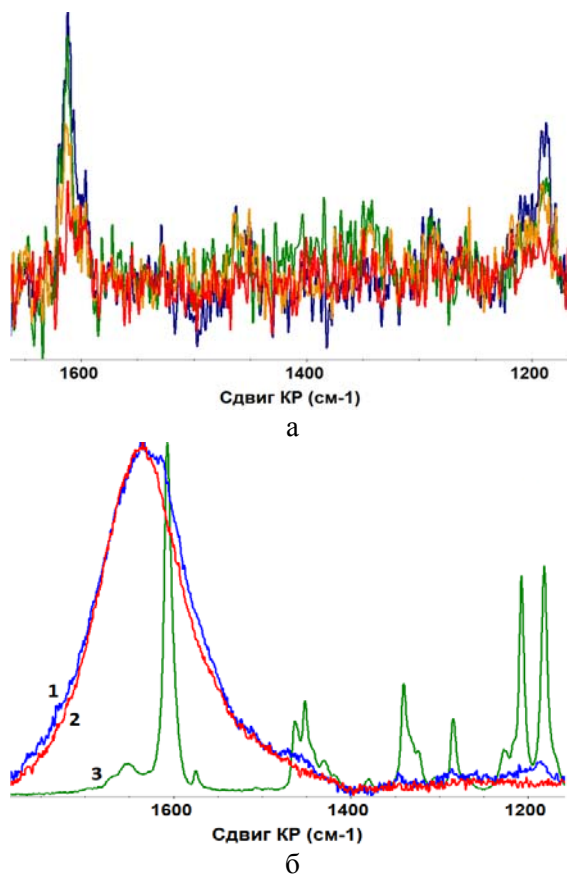


Рис. 3. Градуировочные спектры ибупрофена (а); спектры (б) кристаллического ибупрофена (3), раствора ибупрофена (1), буферного раствора (2)

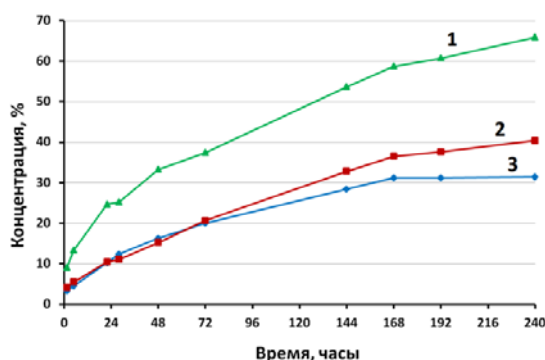


Рис. 4. Кинетика высвобождения ибупрофена в буферный раствор из полимерных матриц с различной пористостью: 1 – 73 %; 2 – 56 %; 3 – 38 %

Полученная карта показывает, что гидроксиапатит достаточно равномерно распределен внутри полимерных частиц, что позволяет сделать вывод о перспективности применения таких композитов для решения задач тканевой инженерии и костной имплантологии.

Для исследования матриц, содержащих ибупрофен, предварительно были получены градуировочные спектры ибупрофена (рис. 3, а) путем вычитания из спектров растворов ибупрофена спектра фосфатно-солевого буфера (рис. 3, б). Затем определялась интегральная интенсивность полосы ибупрофена в области 1611 см^{-1} (см. рис. 3, а). Полученные зависимости концентрации вышедшего в раствор ибупрофена от времени нахождения в нем полилактогликолидных матриц представлены на рис. 4.

Из всех матриц ибупрофен выходит достаточно равномерно. При этом максимальная скорость его выхода соответствует матриксу с наибольшей пористостью (за 10 суток вышло 67 % от общей массы, содержащегося в матриксе ибупрофена), а наименьшая скорость (32 % за 10 суток) – самому плотному образцу. Таким образом, изменяя пористость матриц, можно управлять кинетикой высвобождения содержащихся в них биоактивных веществ. Это дает возможность применения таких матриц для создания лекарственных форм пролонгированного действия.

Разработанная нами методика была также успешно применена для исследования кинетики высвобождения гентамицина [2], ацизола [3] и метилурацила [4]. Ее основными преимуществами являются универсальность применения для исследования структур различных биоактивных полимерных композитов и их поведения в водосодержащих средах *in situ* без разрушения анализируемых образцов, а также отсутствие необходимости использования сложных процедур пробоподготовки.

Список литературы

1. Попов В. К. и др. Новые биоактивные композиты для регенерации костных тканей // Перспективные материалы. 2004. № 4. С. 49–57.
2. Антонов Е. Н. и др. Исследование кинетики высвобождения гентамицина из биорезорбируемых полимерных матриц методом спектроскопии комбинационного рассеяния // Перспективные материалы. 2012. № 6. С. 44–48.
3. Богородский С. Э. и др. СКФ инкапсуляция ацизола в микрочастицы алифатиче-

ских полиэфиров // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2014. Т. 9, № 2. С. 64–73.

4. Антонов Е. Н. и др. Кинетика высвобождения метилурацила из биорезорбируемых полимерных носителей // Эксперимен-

тальная и клиническая фармакология. 2015. № 3. С. 36–39.

Материал поступил в редколлегию 30.07.2018

S. A. Minaeva, E. N. Antonov, V. K. Popov

*IPT RAS, FSRC «Crystallography and Photonics» RAS
2 Pionerskaya Str., Troitsk, Moscow, Russian Federation*

minaeva.svetlana@gmail.com

STUDY OF BIOACTIVE BIORESORBABLE POLYMER MATRICES BY RAMAN SPECTROSCOPY

Raman spectroscopy technique for analysis of spatial distribution and release kinetics of bioactive substances from bioresorbable polymeric matrixes and particles have been developed and applied. The distribution of hydroxyapatite microparticles in polylactide particles was studied. The release kinetics of ibuprofen from polylactoglycolide matrixes of different porosity is analyzed. The dependence of the concentration test substance which released from the polymer matrix on the time of its presence in solution in the range from several hours to several days was studied. The main advantages of the developed methods are the universality of their applicability for studying the structures of various bioactive polymeric composites and their behavior in water-containing media in situ without destroying the analyzed samples, and also the absence of the need for using complex procedures for sample preparation

Keywords: Raman spectroscopy, polylactoglycolide, polylactide, ibuprofen, hydroxyapatite, bioactives release kinetics.

For citation:

Minaeva S. A., Antonov E. N., Popov V. K. Study of Bioactive Bioresorbable Polymer Matrices by Raman Spectroscopy. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 3, p. 82–85. (in Russ.)

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-3-82-85

**А. Р. Махмутов¹, В. С. Горшков², Б. Н. Слаутин¹
Е. А. Киселёв¹, Д. В. Пелегов¹**

¹ Уральский федеральный университет
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, Россия

² Независимый исследователь
ул. Белинского, 156-100, Екатеринбург, 620142, Россия

dmitry.pelegov@urfu.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФАЗОВОГО СОСТАВА ЖЕЛЕЗОФОСФАТА ЛИТИЯ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА *

При помощи спектроскопии комбинационного рассеяния света проведен анализ фазового состава образцов железозинкфосфата лития, полученных методом твердофазного синтеза. Продемонстрирован эффект индуцированного лазерным излучением распада LiFePO_4 с формированием фазы Fe_2O_3 . С использованием статистического анализа серии измерений сделано предположение о пороговом характере данного эффекта.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, железозинкфосфат лития, спектры КРС.

Введение

В настоящее время материалы, используемые в современных и перспективных литий-ионных аккумуляторах (далее ЛИА), являются одним из наиболее важных объектов исследований материаловедов. За последние четверть века ЛИА уже изменили современную мировую экономику и общество, сделав возможным развитие портативной потребительской электроники. Сегодня ЛИА стали критической технологией для дальнейшего развития электрического транспорта и энергетики. Железозинкфосфат лития (LiFePO_4 , сокращено – LFP) был предложен к использованию в качестве ка-

тодного материала литиевых аккумуляторов относительно недавно, в 1997 г. [1], но уже активно используется в обоих быстрорастущих направлениях. Сегодня LFP является доминирующим типом катодного материала в ЛИА для электрических автобусов, активно используется в пассажирских электромобилях и коммерческом электрическом транспорте. Также ЛИА на базе LFP применяются в стационарных системах накопления электроэнергии для интеллектуальных сетей и альтернативной энергетики. Одной из наиболее важных задач в настоящее время является быстрое наращивание производственных мощностей и оптимизация производства ЛИА для снижения стоимости

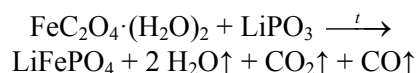
* Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ в рамках государственного задания Минобрнауки России (3.6115.2017/8.9) и при поддержке правительства РФ (постановление № 211, контракт № 02.A03.21.0006).

конечного продукта. В таких условиях задача выяснения фазового состава LFP, безусловно, является актуальной.

Одной из первых работ по исследованию LiFePO_4 методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (СКРС) считается публикация 1974 г. М. Paques-Ledent и Р. Tarte [2], но она посвящена исследованию широкого перечня материалов $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{X}^{\text{V}}\text{O}_4$ со структурой оливина (ортофосфаты, арсенаты и ванадаты), и по LFP там приводится мало данных. Далее следует упомянуть классические работы В. И. Фомина с коллегами [3; 4], но они посвящены СКРС исследованиям никель- и кобальтатфосфатов лития. В последующих работах коллектива авторов национальной лаборатории им. Лоренса в Беркли совместно с Калифорнийским университетом в Беркли [5; 6] по исследованию композитов LFP с углеродом (LFP/C) спектры КРС приводятся, но интенсивные полосы углеродной добавки практически полностью подавляют спектр LFP. Первыми детальными работами можно назвать классические работы С. М. Burba [7] (2004 г.) и Paraguassu et al. [8] (2005 г.). После этого было опубликовано большое количество работ с результатами исследования фазового состава LFP и LFP/C методом СКРС, но чаще всего в них СКРС используется как вспомогательный метод в дополнение к рентгенофазовому анализу (РФА).

Синтез железосфосфата лития и углеродных композитов на его основе

Образцы LFP были получены методом твердофазного синтеза в инертной газовой среде из дигидрата оксалата железа $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ и метафосфата лития LiPO_3 по следующей реакции:



Синтез проводился в 4 стадии. На первой стадии производился отжиг с повышением температуры со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ до достижения 150°C и последующей двухчасовой выдержкой при этой температуре. На первой стадии синтеза происходят как дегидратация дигидрата оксалата железа (140°C), так и удаление следов воды, по-

скольку исходный метафосфат лития очень гигроскопичен. Синтез целевого продукта идет при температурах начиная с 600°C [9], поэтому последующие стадии включают в себя размол, нагрев и выдержку в диапазоне температур $600 \div 750^\circ\text{C}$, при этом уменьшаются концентрации промежуточных фаз и растет концентрация целевого продукта – LFP. Такая последовательность ступеней синтеза предотвращает плавление реагентов и промежуточных продуктов. Далее из синтезированного и аттестованного нами LFP был получен композит LFP/C методом разложения сахарозы *in situ*.

Аттестация LFP методом рентгенофазового анализа

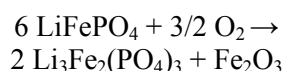
После проведения всех стадий синтеза полученный образец был проанализирован методом РФА с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000 Maxima фирмы «Shimadzu» (Япония). Съемку образцов проводили с использованием $\text{Cu-K}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$) в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ с шагом $0,04^\circ$ и выдержкой 1,5 с в каждой точке. Идентификация фаз была выполнена в программе Match с использованием базы данных ICDD PDF-2. Оценка процентного содержания каждой наблюдаемой фазы была проведена методом Ритвельда с использованием программного пакета FullProf. Проведенный РФА показал содержание целевой фазы более 99 масс. %.

Аттестация LFP методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

Хотя метод РФА является наиболее распространенным способом идентификации примесных фаз, в некоторых случаях, как нами было показано ранее [10], более продуктивен такой метод исследования фазового состава вещества, как спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). Измерения производились с помощью конфокального КРС спектрометра Alpha 300 AR (WiTec, Германия) с 633-нанометровым лазером и объективом с $10\times$ увеличением (диаметр исследуемой области около 1 мкм). Серийная съемка спектров КРС производилась при помощи пьезостолика и комплектного ПО ControlFour 4.1 с шагом сканирования 5 мкм вдоль прямой линии.

Результаты и обсуждение

Основной сложностью проведения исследований фазового состава LFP при помощи спектроскопии КРС в кислородной атмосфере является индуцированный возбуждающим лазерным излучением окислительный распад LFP с образованием оксида железа (III) Fe_2O_3 по формуле



Поскольку РФА показал концентрацию целевой фазы более 99 %, то можно предположить образование Fe_2O_3 в ходе измерений спектров КРС. В этом случае в спектре наряду с пиками, характерными для LFP, появляются интенсивные пики, типичные для Fe_2O_3 (рис 1, *а*). Хотя данный эффект был описан достаточно давно [11; 12], такие «неправильные» спектры LFP публикуются в большом количестве современных работ и ошибочно приписываются характеристическим пикам LFP (см., например, [13]). В работе [8] проводится одно из наиболее детальных исследований данной проблемы и дается рекомендация использовать возбуждающее лазерное излучение с малой мощностью.

Проведение серии измерений с использованием лазерного излучения с минимально возможной мощностью, но с большим временем накопления и тремя усреднениями, показало, что пики, соответствующие Fe_2O_3 , если и присутствуют, то с существенно меньшей интенсивностью (рис. 1, *б*).

Следующей задачей исследования было определение того, насколько воспроизводимым является эффект разложения LFP, индуцированного возбуждающим излучением. Для этого было произведено сканирование поверхности образца с измерением последовательности из 40 спектров вдоль одной линии с шагом 5 мкм. Большая часть полученных спектров относилась либо к «чистым» спектрам LFP (16 спектров, см. рис. 2, *а*), либо к спектрам с доминирующими пиками Fe_2O_3 (18 спектров, см. рис. 2, *б*). Еще 4 спектра имели меньшее значение «сигнал / шум», но при этом могут быть отнесены к LFP, и последние два спектра представляли собой типичные спектры LFP, но с очень интенсивным пиком непонятного происхождения, расположенного около 670 см^{-1} . Можно предположить существование порогового значения интенсивности возбуждающего излучения, выше которого наблюдается окислительный распад LFP.

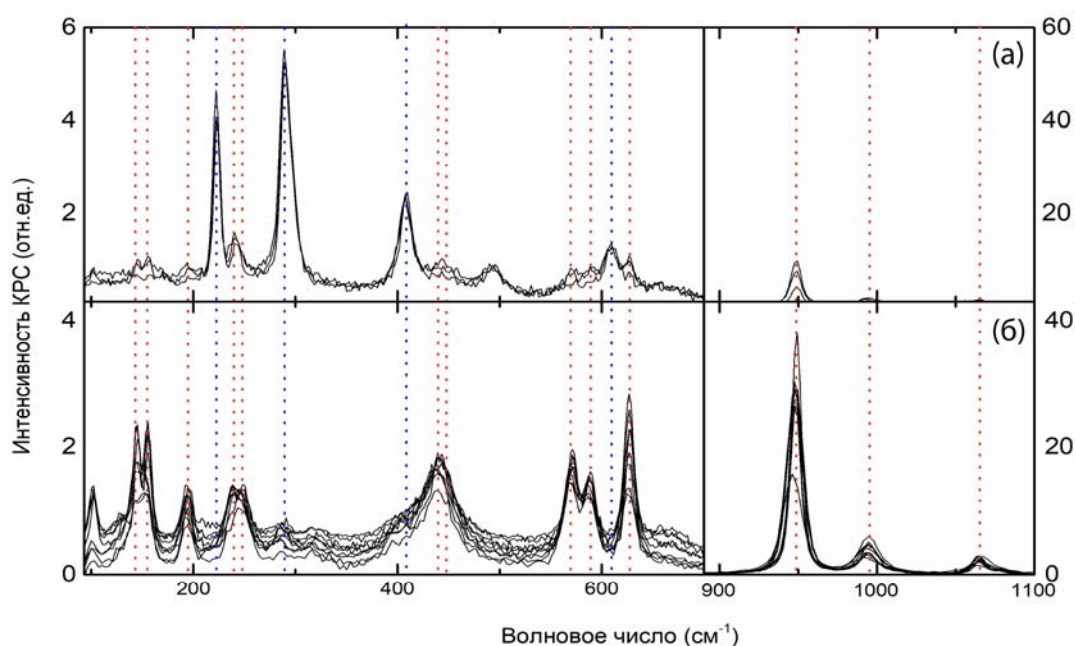


Рис. 1. Два типа спектров КРС на одном и том же образце LFP: *а* – с типичными для Fe_2O_3 пиками; *б* – практически без пиков Fe_2O_3 (красные пунктирные линии соответствуют характеристическим пикам LFP, синие – пикам Fe_2O_3 ; области ниже и выше 850 см^{-1} приведены с разным масштабом для удобства сравнения)

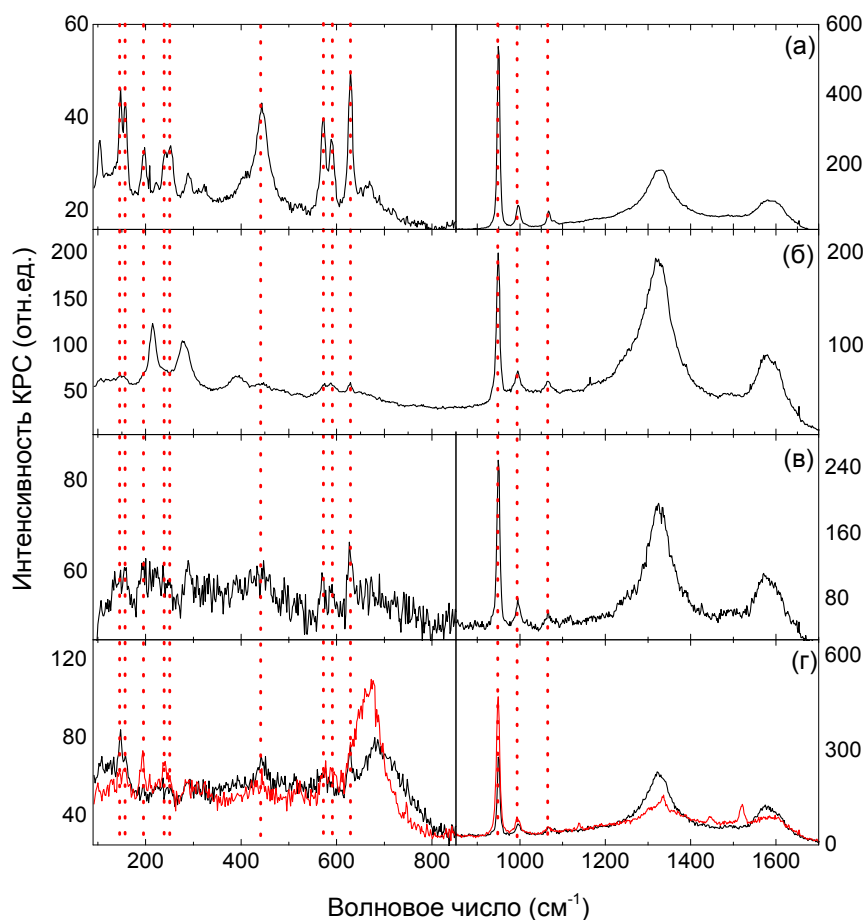


Рис. 2. Четыре типа спектров КРС композита LFP/C: *a* – без пиков Fe_2O_3 (усреднение по 16 спектрам); *б* – с пиками Fe_2O_3 (усреднение по 18 спектрам); *в* – малоинтенсивные спектры с малым значением «сигнал / шум» (усреднение по 4 спектрам); *г* – два спектра LFP с интенсивным пиком неясного происхождения. На рисунках *a*, *в* и *г* области ниже и выше 850 см^{-1} приведены с разным масштабом для удобства сравнения

Можно привести два возможных объяснения того, что измерения в одинаковых условиях приводят к разным результатам. Во-первых, неупругое рассеяние возбуждающего излучения могло протекать по-разному вследствие неоднородной морфологии образца или неоднородности нанесенного углеродного покрытия, что вполне естественно для порошковых композитных материалов. Во-вторых, данный эффект может быть обусловлен разной степенью отклонения от стехиометрии отдельных частиц образца и наличия дефектов структуры, что может повысить или понизить вероятность перехода возбуждающего излучения в тепло. Для более точного описания процесса индуцированного светом разложения LFP необходимо проведение детальных теоретических расчетов.

Дополнительный пик вблизи 670 см^{-1} наблюдается во многих полученных спектрах LFP. Более того, этот пик можно наблюдать и в работах других авторов, в том числе в классической работе [8]. Такие «дополнительные» пики могут быть вызваны наличием дефектов структуры, которые меняют симметрию материала и делают активными неактивные колебательные моды.

Заключение

В работе исследовались образцы желез фосфата лития LiFePO_4 , полученные методом твердофазного синтеза. Методом спектроскопии КРС проведено исследование фазового состава и показано (1) разложение материала с формированием Fe_2O_3 и (2) наличие дополнительных пиков в спектре LFP

вблизи 670 см^{-1} , которые не могут быть отнесены ни к чистому LFP, ни к Fe_2O_3 . Проведение серии измерений спектров позволило выявить пороговую природу данного эффекта. Для корректной интерпретации не идентифицированных ранее пиков предлагается проведение дополнительных экспериментов и детальных теоретических расчетов колебательных спектров для LFP с дефектной структурой.

Список литературы

1. *Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Godenough J. B.* Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries // *Journal of The Electrochemical Society*. 1997. Vol. 144. Is. 4. P. 1188–1194.
2. *Paques-Ledent M. T., Tarte P.* Vibrational studies of olivine-type compounds-II Orthophosphates, -arsenates and -vanadates $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{X}^{\text{V}}\text{O}_4$ // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. 1974. Vol. 30. Is. 3. P. 673–689.
3. *Fomin V. I., Gnezdilov V. P., Kurnosov V. S., Peschanskii A. V., Eremenko V. V., Rivera J.-P., Gentil S.* Light scattering in LiCoPO_4 single crystal: analysis of the vibrational spectrum // *Физика низких температур*. 1999. Т. 25, вып. 10. С. 1107–1111.
4. *Fomin V. I., Gnezdilov V. P., Kurnosov V. S., Peschanskii A. V., Eremenko V. V., Schmid H., Rivera J.-P., Gentil S.* Raman scattering in LiNiPO_4 single crystal // *Физика низких температур*. 2002. Т. 28, вып. 3. С. 288–296.
5. *Doeff M. M., Hu Y., McLarnon F., Kostecki R.* Effect of Surface Carbon Structure on the Electrochemical Performance of LiFePO_4 // *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2003. Vol. 6. Is. 10. P. A207–A209.
6. *Hu Y., Doeff M. M., Kostecki R., Fiñones R.* Electrochemical Performance of Sol-Gel Synthesized LiFePO_4 in Lithium Batteries // *Journal of The Electrochemical Society*. 2004. Vol. 151. Is. 8. P. A1279–A1285.
7. *Burba C. M., Frech R.* Raman and FTIR Spectroscopic Study of Li_xFePO_4 ($0 \leq x \leq 1$) // *Journal of The Electrochemical Society*. 2004. Vol. 151. Is. 7. P. A1032.
8. *Paraguassu W., Freire P. T. C., Lemos V., Lala S. M., Montoro L. A., Rosolen J. M.* Phonon Calculation on Olivine-like LiMPO_4 (M = Ni, Co, Fe) and Raman Scattering of the Iron-Containing Compound // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2005. Vol. 36. Is. 3. P. 213–220.
9. *Кудрявцев Е. Н., Сибиряков Р. В., Агафонов Д. В., Нараев В. Н.* Синтез катодного материала LiFePO_4 с использованием стадии механохимической активации исходных веществ в жидкой среде // *Современные проблемы науки и образования*. 2012. № 5. С. 1–10.
10. *Pelegov D. V., Slautin B. N., Gorshkov V. S., Zelenovskiy P. S., Kiselev E. A., Kholkin A. L., Shur V. Ya.* Raman spectroscopy, “big data”, and local heterogeneity of solid state synthesized lithium titanate // *Journal of Power Sources*. 2017. Vol. 346. P. 143–150.
11. *Burba C. M., Palmer J. M., Holinsworth B. S.* Laser-Induced Phase Changes in Olivine FePO_4 : A Warning on Characterizing LiFePO_4 -Based Cathodes with Raman Spectroscopy // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2009. Vol. 40. No. 2. P. 225–228.
12. *Bai Y., Yin Y., Yang J., Qing C., Zhang W.* Raman Study of Pure, C-Coated and Co-Doped LiFePO_4 : Thermal Effect and Phase Stability upon Laser Heating // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2011. Vol. 42. No. 4. P. 831–838.
13. *Wang X., Feng Z., Huang J., Deng W., Li X., Zhang H., Wen Z.* Graphene-Decorated Carbon-Coated LiFePO_4 Nanospheres as a High-Performance Cathode Material for Lithium-Ion Batteries // *Carbon*. 2018. Vol. 127. P. 149–157.

A. R. Makhmutov¹, V. S. Gorshkov², B. N. Slautin¹, E. A. Kiselev¹, D. V. Pelegov¹

¹ *Ural Federal University
19 Mir Str., Ekaterinburg, 620002, Russian Federation*

² *Independent researcher
156-100 Belinskiy Str., Ekaterinburg, 620142, Russian Federation*

dmitry.pelegov@urfu.ru

RAMAN STUDY OF PECULIARITIES OF LITHIUM IRON PHOSPHATE PHASE COMPOSITION

Phase analysis of solid-state synthesized lithium iron phosphate samples was performed, using Raman spectroscopy. The effect of the probing laser-induced decay of LiFePO_4 with the formation of the Fe_2O_3 phase is demonstrated. Statistical analysis of a series of measurements allowed us to assume the critical nature of this effect.

Keywords: lithium ion batteries, LiFePO_4 , Raman spectra.

For citation:

Makhmutov A. R., Gorshkov V. S., Slautin B. N., Kiselev E. A., Pelegov D. V. Raman Study of Peculiarities of Lithium Iron Phosphate Phase Composition. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 3, p. 86–91. (in Russ.)

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-3-86-91

Д. В. Петров, А. Р. Зарипов

*Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН
пр. Академический, 10/3, Томск, 634055, Россия*

dpetrov@imces.ru

УСИЛЕНИЕ СИГНАЛОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА ВБЛИЗИ СЕРЕБРЯНОЙ ДИФРАКЦИОННОЙ РЕШЕТКИ

Продemonстрирована возможность усиления сигналов комбинационного рассеяния атмосферного азота и кислорода за счет усиления электромагнитного поля вблизи поверхности серебряной дифракционной решетки. Наибольшее увеличение интенсивности сигналов наблюдалось при обеспечении условий возбуждения распространяющихся поверхностных плазмон-поляритонов на решетке и составило ~8 раз.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния света, газовые среды, распространяющиеся поверхностные плазмон-поляритоны.

Введение

Благодаря своим преимуществам, среди которых оперативность получения результата, отсутствие расходных материалов и возможность контроля любых молекулярных компонентов, спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР) является привлекательным методом газоанализа [1; 2]. Однако слабая интенсивность сигналов КР в газовой среде ограничивает применение данного метода во многих областях. Одним из путей преодоления данного недостатка является использование эффекта гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР), именуемого в зарубежной литературе Surface Enhanced Raman Scattering (SERS). Данный эффект заключается в значительном возрастании сигналов КР молекул, находящихся вблизи металлической наноструктурированной поверхности, за счет химического и электромагнитного усиления. В свою очередь, для задач газоанализа использование химического механизма не

является удобным. Это обусловлено тем, что анализируемые молекулы должны быть адсорбированными на поверхности. Однако в этом случае возникают трудности с десорбцией, а также с количественными оценками концентраций, поскольку разные молекулы обладают различной адсорбционной эффективностью. В свою очередь, дальное действие электромагнитного механизма усиления сохраняется на расстоянии до 30 нм от поверхности [3], что создает основу для реализации методики усиления неадсорбированных газовых сред. На наш взгляд, по причине воспроизводимости результатов, наилучшим образом для этого подходят периодические наноструктурированные поверхности, на которых возможно возбуждение распространяющихся поверхностных плазмон-поляритонов (РППП).

Данная работа посвящена исследованию возможности усиления сигналов КР неадсорбированных компонентов газовой среды за счет возбуждения РППП на поверхности серебряной дифракционной решетки.

Петров Д. В., Зарипов А. Р. Усиление сигналов комбинационного рассеяния атмосферного воздуха вблизи серебряной дифракционной решетки // Сибирский физический журнал. 2018. Т. 13, № 3. С. 92–95.

Эксперимент

Поскольку волновой вектор РППП $\vec{k}_p$ всегда больше волнового вектора объемной электромагнитной волны (падающего лазерного излучения) $\vec{k}_0$, то для возбуждения РППП на решетке необходимо выполнение условия фазового синхронизма [4]:

$$\vec{k}_p = \vec{k}_0 + n\vec{G},$$

где $\vec{G}$ – вектор решетки (перпендикулярен штрихам), n – порядок дифракции ($\pm 1, 2, \dots$).

В коллинеарной геометрии (угол между плоскостью падения лазерного излучения и вектором решетки равен 0°) в скалярной форме данное выражение имеет вид

$$k_0 \sin \theta + n \frac{2\pi}{T} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_{\text{gas}}}{\epsilon_m + \epsilon_{\text{gas}}}}, \quad (1)$$

где T – период решетки, θ – угол падения лазерного излучения на решетку, ϵ_m и ϵ_{gas} – диэлектрические проницаемости металла и газовой среды, в которой находится решетка.

Отметим, что признаком возбуждения РППП на решетке является значительное ослабление коэффициента отражения 0-го порядка дифракции (зеркально отраженного лазерного излучения) при резонансном угле падения θ .

В качестве поверхности, на которой возможно возбуждение РППП, была использована голографическая решетка с периодом $T = 667$ нм, высотой штрихов 30 нм, покрытая слоем серебра толщиной 30 нм. Использование серебра обусловлено тем, что в видимом диапазоне длин волн оно обладает большей величиной усиления локального электромагнитного поля по сравнению с другими металлами ввиду высокого отношения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости [5; 6].

В ходе экспериментов решетка была размещена на поворотном столике, обеспечивающем ее вращение с точностью до 1° . На решетку направлялось излучение лазера мощностью 300 мВт на длине волны 532 нм. Регистрация спектров КР осуществлялась с помощью спектрометра, представленного в работе [7]. Одновременно со спектром КР атмосферного воздуха, находящегося в не-

посредственной близости к решетке, регистрировалась интенсивность луча, зеркально отраженного от нее. Важно отметить, что решетка была ориентирована таким образом, что ее штрихи были перпендикулярны плоскости падения Р-поляризованного излучения. Время регистрации каждого спектра КР составляло 100 с.

Обсуждение результатов

Из представленных на рис. 1 данных видно, что в области угла падения на решетку, равного 15° , наблюдается провал в интенсивности зеркально отраженного лазерного луча. Поскольку данный угол близок к значению, рассчитанному с помощью выражения (1), то можно утверждать, что в области данного угла падения имело место возбуждение РППП.

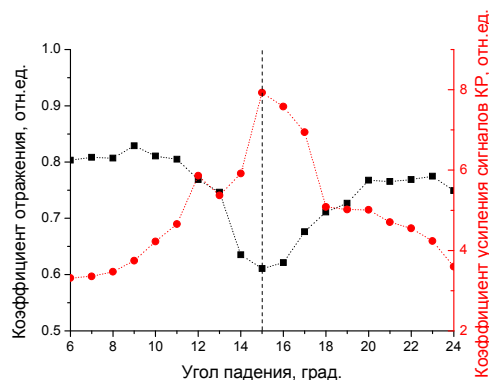


Рис. 1. Экспериментальные зависимости коэффициента отражения 0-го порядка дифракции (квадраты) и коэффициента усиления сигналов КР (точки) от угла падения лазерного излучения

На рис. 2 приведены спектры КР атмосферного воздуха, один из которых зарегистрирован без решетки (классическая схема регистрации), а другой – с использованием решетки при $\theta = 15^\circ$. В каждом полученном спектре можно было видеть Q-ветви фундаментальных колебательных полос КР основных компонентов атмосферы: азота (2331 см^{-1}) и кислорода (1556 см^{-1}). Однако при использовании решетки величина интенсивности зарегистрированных сигналов КР азота и кислорода возрастала до 8 раз. Помимо этого, наблюдался значительный рост уровня фонового излучения, что, вероятно,

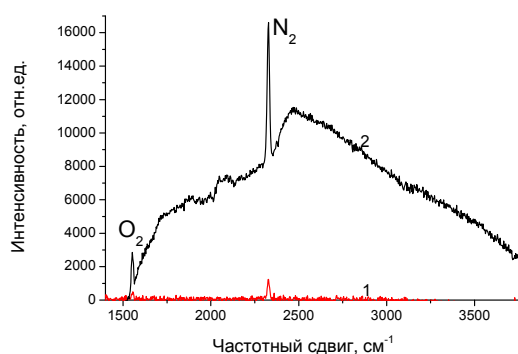


Рис. 2. Спектры КР атмосферного воздуха зарегистрированные в классической схеме регистрации (1) и с использованием серебряной решетки при угле падения лазерного излучения на нее 15° (2)

обуславливается возникающей флуоресценцией на поверхности при увеличении электромагнитного поля. На рис. 1 также можно видеть, что коэффициент усиления сигналов КР в зависимости от угла падения, рассчитанного как отношение абсолютных интенсивностей Q-ветвей азота (за вычетом фона) при использовании решетки и без нее, достаточно хорошо коррелирует с эффективностью возбуждения РППП.

Необходимо отметить, что согласно величине и ширине провала в полученной зависимости коэффициента отражения 0-го порядка дифракции от угла падения лазерного излучения возбуждение РППП было не самым эффективным. Мы полагаем, что посредством оптимизации параметров используемой усиливающей поверхности, в частности высоты штрихов и толщины серебряного слоя, можно повысить эффективность их возбуждения, что, в свою очередь, должно привести к увеличению сигналов КР вблизи поверхности.

Заключение

Несмотря на то, что факт усиления сигналов КР неадсорбированной газовой среды был зарегистрирован, его величина значительно меньше, чем в случае адсорбированных молекул на поверхности наноструктур. Это обусловлено тем, что анализируемую газовую среду без адсорбции невозможно сконцентрировать только в малом приповерхностном слое, где имеет место элек-

тромагнитный механизм усиления. Это приводит к тому, что усиленные сигналы КР усредняются по всему объему, из которого осуществляется сбор рассеянного излучения. Однако, несмотря на это, за счет большего увеличения электромагнитного поля вблизи усиливающей поверхности, посредством оптимизации ее параметров, возможно более значительное усиление регистрируемых сигналов КР газовой среды.

Список литературы

1. Булдаков М. А., Матросов И. И., Корольков В. А., Петров Д. В., Тихомиров А. А. Газоанализатор на основе спонтанного комбинационного рассеяния: возможности и перспективы // Датчики и системы. 2012. № 4. С. 10–13.
2. Булдаков М. А., Матросов И. И., Петров Д. В., Тихомиров А. А. СКР-газоанализатор для анализа природных и техногенных газовых сред // Оптика атмосферы и океана. 2012. Т. 25, № 2. С. 152–157.
3. Кукушкин В. И., Ваньков А. Б., Кукушкин И. В. К вопросу о дальнодействии поверхностно-усиленного рамановского рассеяния // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 98, № 2. С. 72–77.
4. Либенсон М. Н. Поверхностные электромагнитные волны оптического диапазона // Соросовский образовательный журнал. 2010. № 10. С. 92–98.
5. Le Ru E.C., Etchegoin P.C. Principles of surface-enhanced Raman spectroscopy. Amsterdam: Elsevier, 2009. 663 p.
6. Johnson P. B., Christy R. W. Optical constants of the noble metals // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 6. No. 12. P. 4370–4379.
7. Петров Д. В., Матросов И. И., Сединкин Д. О., Тихомиров А. А. Эффективный спектральный прибор для спектроскопии комбинационного рассеяния света // Оптика атмосферы и океана. 2015. Т. 28, № 8. С. 756–760.

D. V. Petrov, A. R. Zaripov

*Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems SB RAS
10/3 Akademicheskoy Ave., Tomsk, 634055, Russian Federation*

dpetrov@imces.ru

**ENHANCEMENT OF RAMAN SIGNALS OF ATMOSPHERIC AIR
NEAR SILVER GRATING**

The possibility of enhancement of Raman intensity of atmospheric nitrogen and oxygen by amplification the electromagnetic field near the surface of a silver diffraction grating is demonstrated. The greatest coefficient of Raman intensity enhancement was about 8 times and was observed under conditions of propagating surface plasmon-polaritons excitation.

Keywords: Raman spectroscopy, gaseous media, propagating surface plasmon-polaritons.

For citation:

Petrov D. V., Zaripov A. R. Enhancement of Raman Signals of Atmospheric Air Near Silver Grating. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 3, p. 92–95. (in Russ.)

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-3-92-95

Е. А. Бунтов¹, А. Ф. Зацепин^{1,2}, Д. А. Бокизода¹, М. Б. Гусева¹
А. В. Касьянова¹, И. В. Тимошенко¹

¹ Уральский федеральный университет
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, Россия

² Институт физики металлов УрО РАН
ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108, Россия

e.a.buntov@urfu.ru

АТОМНАЯ СТРУКТУРА ПОКРЫТИЙ ЛИНЕЙНО-ЦЕПОЧЕЧНОГО УГЛЕРОДА НА МЕДНОЙ ПОДЛОЖКЕ: МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ*

В течение последних десятилетий наблюдается большой интерес к новым аллотропным модификациям углерода. Одна из таких модификаций состоит из цепочек атомов С с sp^1 -гибридизацией, упорядоченных в гексагональной матрице с расстоянием между цепями около 5 ангстрем – линейно-цепочечный углеродом. Технологической проблемой синтеза такого материала является отсутствие экспресс-методик аттестации, подтверждающих его структуру вдоль цепей. В данной работе предлагается улучшенная структурная модель цепочечного углерода с учетом влияния медной подложки и легирующих примесей. Сравнение экспериментальных спектров комбинационного рассеяния с расчетными позволяет выделить вклад продольных и поперечных колебательных мод. Результаты расчетов объясняют низкочастотные пики, наблюдаемые в экспериментальных спектрах комбинационного рассеяния, благодаря усиленному подложкой взаимодействию углеродных цепей.

Ключевые слова: карбин, комбинационное рассеяние, атомная структура, линейно-цепочечный углерод.

За последние несколько десятилетий было изучено большое количество углеродных наноматериалов [1; 2]. Они уже нашли разнообразное применение в повседневной жизни и промышленности. В 1985 г. открытие молекул C_{60} внесло большой вклад в развитие медицинских технологий [1]. Было показано, что другой тип углеродного материала – углеродные нанотрубки, имеет значение модуля упругости [2]. Теоретически

предсказанная одномерная форма углерода, карбин [2], также считается материалом с высокой твердостью [3]. Оценки модуля Юнга параллельных углеродных цепей с изгибами дают значения в области 1 ТПа, что делает карбин весьма привлекательным конструкционным материалом [3; 4]. Уникальные электрофизические свойства одномерных модификаций, таких как линейно-цепочечный углерод (ЛЦУ) [5], обеспе-

* Синтез образцов и экспериментальные исследования выполнены А. Ф. Зацепиным, М. Б. Гусевой, Д. А. Бокизой, И. В. Тимошенко в рамках государственного задания Минобрнауки РФ № 3.1485.2017/4.6 при поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006. Математическое моделирование выполнено Е. А. Бунтовым и А. В. Касьяновой за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-72-00002).

чивают широкую сферу применения – от наноэлектроники до медицины.

Хотя кристалл чистого карбина макроскопического размера до сих пор не был получен, пленки ЛЦУ с расстоянием между цепями порядка 5 ангстрем синтезируются с 1990-х гг. [5]. Одной из проблем, возникающих при синтезе ЛЦУ, является отсутствие технологии быстрой аттестации структуры нового материала. В то же время метод комбинационного рассеяния способен обнаруживать углеродные цепи и отражает их структурные особенности [6]. Форма спектра комбинационного рассеяния пленок ЛЦУ существенно отличается от таковой для изолированных углеродных цепей [7] из-за кулоновского и ван-дер-ваальсова взаимодействия цепей в массиве. Линии в спектре в значительной степени уширены, их интерпретация затруднена и не может быть выполнена в рамках простой структурной модели, предложенной М. Б. Гусевой и В. Г. Бабаевым [5]. Причина может быть скрыта в неучтенных факторах модели: влияние подложки, примесных атомов и степени структурного беспорядка.

Целью настоящей работы является совершенствование структурной модели пленки ЛЦУ на медной подложке (рис. 1) для более полной интерпретации экспериментальных данных на основе расчетных спектров комбинационного рассеяния.

Экспериментальные спектры пленок ЛЦУ были измерены на спектрометре КР Horiba LabRam HR Evolution. Возбуждение осуществлялось He-Ne лазером, рабочая длина волны лазера составляла 632,8 нм. Поскольку высокое спектральное разрешение не требовалось, была использована дифракционная решетка с периодом 600 штр/мм. Диапазон измерения спектров комбинационного рассеяния составлял от 0 до 3750 см^{-1} .

Модифицированная структурная модель, используемая в данной статье (бесконечная решетка из двумерных слоев, разделенных вакуумом, см. рис. 1), включает в себя три приповерхностных слоя меди (12 атомов в элементарной ячейке) и цепь из 12 атомов углерода с изгибом. Примесные атомы помещались на изгибах и концах цепей. Межатомные расстояния: C–C 1,275 Å, C–H 1,09 Å, Cu–C 1,86 Å. Для расчета структуры, фононных мод и интенсивности соответствующих комбинационных линий углеродных цепей на кристаллической медной

подложке (111) и (001) (см. рис. 1) применялся метод теории функционала плотности (DFT) с использованием релятивистских псевдопотенциалов семейства LDA HGH [8] и энергии отсечки 1 200 эВ в пакете ABINIT [9]. Минимизация полной энергии была достигнута с допуском 10^{-11} эВ. Атомы подложки были зафиксированы, положения атомов углерода и примеси оптимизированы методом Бройдена – Флетчера – Голдфарба – Шанно до достижения предельного уровня межатомных сил $5 \cdot 10^{-5}$ эВ/Å. Использовался метод дисперсионной коррекции vdW-DF2 (LMKLL) [10]. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием сеток Монкхорста и Пака $7 \times 7 \times 1$ [11].

Результаты структурной оптимизации с минимизацией полной энергии показывают, что в отсутствие примесей цепь на поверхности меди выпрямляется, изгибы исчезают. Атомы водорода обеспечивают угол изгиба, близкий к 45° .

DFT-моделирование кристалла углеродных цепей с линейной секцией 6 атомов и изгибом 45° позволяет идентифицировать нормальные моды колебаний, участвующих в комбинационном рассеянии. Соответствующие собственные векторы атомных смещений показаны на рис. 2.

Видно, что низкочастотные моды (227 и 350 см^{-1}) соответствуют изгибу цепи. Так называемые D- и G-моды являются общими для спектров комбинационного рассеяния различных модификаций углерода. В нашем

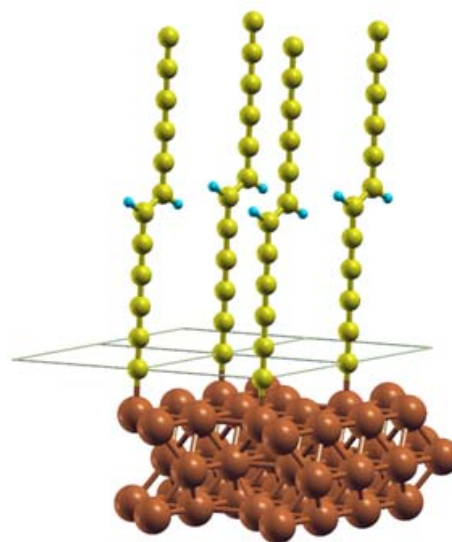


Рис. 1. Схема структурной модели ЛЦУ на медной подложке

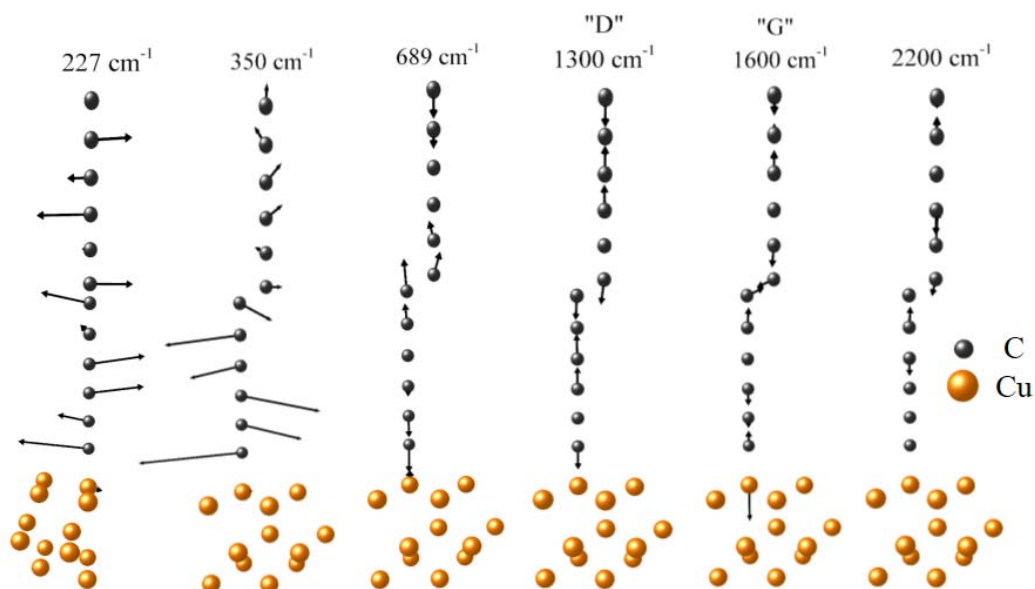


Рис. 2. Собственные векторы Раман-активных колебательных мод углеродных цепей. Изгибы не наблюдаются для первой цепи из-за поворота угла обзора

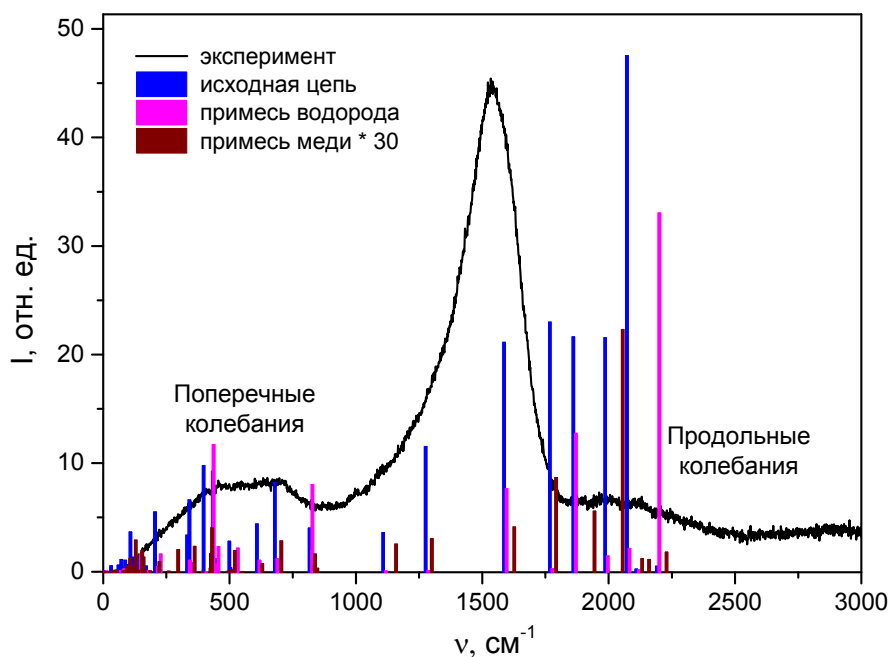


Рис. 3. Сравнение экспериментальных и расчетных спектров углеродных цепочек на поверхности меди (111)

случае D-полоса соответствует смещениям атомов перпендикулярно оси цепочки, тогда как вдоль этой оси происходят колебания G и BLA (вариация длины связей углерод-углерод).

Рассчитанные спектры КРС структур ЛЦУ на медной подложке показаны на

рис. 3: как чистые углеродные цепи, так и легированные атомами водорода и меди, расположенные на плоскости Cu (111). Для сравнения на фоне представлен экспериментальный спектр пленки ЛЦУ на подложке из поликристаллической меди [7]. По сравнению с предыдущей моделью линейной угле-

родной цепи они лучше описывают длинноволновые поперечные колебания цепей ($500\text{--}1\,300\text{ см}^{-1}$), и хуже – продольные.

Небольшое число изгибов и, следовательно, sp^2 -связей по сравнению с объемным кристаллом ЛСС уменьшают интенсивность пика $1\,500\text{ см}^{-1}$ и необоснованно увеличивают максимумы в $2\,000\text{ см}^{-1}$. Присутствие водорода приводит к смещению линий в спектре комбинационного рассеяния в высокочастотную область. Примесь меди резко снижает интенсивность комбинационного рассеяния за счет ослабления колебаний в области изгибов в 30 раз.

Появление расчетных линий комбинационного рассеяния в области $550\text{--}900\text{ см}^{-1}$ можно объяснить усиленным подложкой взаимодействием между цепями в структуре ЛЦУ/Cu. Механическая связь с подложкой дополняет слабые силы Ван-дер-Ваальса и индуцирует низкочастотные моды в области менее $1\,300\text{ см}^{-1}$. Таким образом, в модели коротких цепей на медной подложке находят объяснение низкочастотные колебательные моды, в то время как высокочастотные продольные колебания лучше описываются моделью бесконечного 3D-кристалла углеродных цепей [7]. Совпадение расчетных и экспериментальных спектров КРС в широком диапазоне частот может быть достигнуто за счет объединения двух описанных предельных случаев. В то же время расчет обобщенной модели в рамках метода DFT затруднен вследствие увеличения размеров базис до сотен и тысяч атомов.

В настоящей работе численно исследованы спектры комбинационного рассеяния линейно сцепленного углерода. Предложена модифицированная структурная модель ЛЦУ с примесью водорода и меди на медной подложке. Наличие примесных атомов приводит к появлению изгибов углеродных цепей.

Медная подложка обеспечивает дополнительное взаимодействие между цепями, что усиливает амплитуду их поперечных колебаний, приближая результаты расчета к экспериментальным данным в низкочастотной области.

Небольшое количество изгибов и, следовательно, sp^2 -связей по сравнению с объемным кристаллом уменьшает интенсивность пика $1\,500\text{ см}^{-1}$ и неоправданно увеличивает максимумы в окрестности $2\,000\text{ см}^{-1}$.

Наличие водорода приводит к сдвигу линий в спектре КР в высокочастотную область. Примесь меди внезапно уменьшает интенсивность комбинационного рассеяния за счет затухания колебаний в области кинков.

Список литературы

1. Bakry R., Vallant R. M., Najam-ul-Haq M., Rainer M., Szabo Z., Huck C. W., Bonn G. K. Medicinal applications of fullerenes // Int. J. Nanomedicine. 2007. Vol. 2. P. 639–649.
2. Yao N., Lordi V. Young's modulus of single-walled carbon nanotubes // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 84. P. 1939–1943.
3. Liu M., Artyukhov V. I., Lee H., Xu F., Yakobson B. I. Carbyne from first principles: chain of C atoms, a nanorod or a nanorope // ACS Nano. 2013. Vol. 7. P. 10075–10082.
4. Castelli I. E., Salvestrini P., Manini N. Mechanical properties of carbynes investigated by ab initio total-energy calculations. // Phys. Rev. B. 2012. Vol. 85. P. 214110.
5. Babaev V. G., Cuseva M. B. Ion-assisted condensation of carbon // Carbyne and Carbynoid Structures / Eds. R. B. Heimann, S. E. Evsyukov, L. Kavan. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Academic Publishers, 1999. 159 p.
6. Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2004 Vol. 362. P. 2477.
7. Buntov E. A., Zatsepin A. F., Guseva M. B., Ponosov Yu. S. 2D-ordered Kinked Carbyne Chains: DFT modeling and Raman characterization // Carbon. 2017. Vol. 117. P. 271.
8. Hartwigsen C., Goedecker S., Hutter J. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 58. P. 3641–3662.
9. Gonze X., Amadon B., Anglade P. M. et al. ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties // Comp. Phys. Communications. 2009. Vol. 180 P. 2582–2615.
10. Lee K., Murray E. D., Kong L. et al. Higher-accuracy van der Waals density functional // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 82. P. 081101.
11. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. 1976 Vol. 13. P. 5188–5192.

**E. A. Buntov, A. F. Zatsepin, D. A. Boqizoda, M. B. Guseva
A. V. Kasianova, I. V. Timoshenko**

¹ *Ural Federal University
Ekaterinburg, 620002, Russian Federation*

² *M. N. Mikheev Institute of Metal Physics UB RAS
Ekaterinburg, 620002, Russian Federation*

e.a.buntov@urfu.ru

**ATOMIC STRUCTURE OF LINEAR-CHAINED CARBON
COATINGS ON COPPER SUBSTRATE: SIMULATION AND INVESTIGATION
BY RAMAN SCATTERING**

During the past decades, one-dimensional carbon allotropes were attracting much interest. One of such modifications consists of the sp^1 chains, ordered in a hexagonal array with nearly 5 angstroms interchain spacing – linear-chained carbon. The technological problem of LCC synthesis is the lack of characterization technique confirming its structure along chains. In this work, we try to improve the simple structural model of chained carbon by adding copper substrate and dopants. We compare the experimental Raman spectra with ones modelled by DFT. The calculation results explain the low-frequency features seen in experimental Raman spectra by the substrate-enhanced interaction of carbon chains.

Keywords: carbyne, Raman, ab initio calculations, atomic structure.

For citation:

Buntov E. A., Zatsepin A. F., Boqizoda D. A., Guseva M. B., Kasianova A. V., Timoshenko I. V. Atomic Structure of Linear-Chained Carbon Coatings on Copper Substrate: Simulation and Investigation by Raman Scattering. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 3, p. 96–100. (in Russ.)

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-3-96-100

С. А. Буриков, А. О. Ефиторов, Т. А. Доленко, В. Р. Широкий, С. А. Доленко

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Москва, ГСП-1, 119991, Россия*

sergey.burikov@gmail.com

РЕШЕНИЕ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВЕЙВЛЕТ-НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ *

Представлены результаты решения задачи по определению солевого состава многокомпонентных водных растворов по их спектрам комбинационного рассеяния света с использованием искусственных нейронных сетей и метода проекций на латентные структуры. Сравниваются три метода извлечения признаков из спектральных кривых: агрегация каналов, дискретное и непрерывное вейвлет-преобразование. Показано, что для нейросетевого решения обратной задачи определения солевого состава наилучшие результаты обеспечивает непрерывное вейвлет-преобразование входных данных.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния, водные растворы солей, проекции на латентные структуры, искусственные нейронные сети, вейвлет-анализ.

Введение

Определение солевого состава многокомпонентных водных растворов является чрезвычайно актуальной задачей экологического мониторинга природных и пластовых вод, контроля сбросовых вод промышленных предприятий и т. д. [1]. В стоках промышленных предприятий могут содержаться токсичные вещества – соли аммония, аммиак, сероводород, сернистые соединения, соли тяжелых металлов, галогены и др. Многие из перечисленных неорганических соединений в воде присутствуют в диссоциированной форме, поэтому задача определения их концентрации сводится к определению концентрации ионов.

Решение задачи диагностики солевого состава вод в приложении к экологическому мониторингу водных сред выдвигает определенные требования к разрабатываемому методу. Он должен быть экспрессным (работающим в режиме онлайн) и дистанционным, а также не должен предполагать сложную пробоподготовку [2; 3]. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) полностью отвечает этим требованиям [4].

Принципиальная возможность определения типа и концентрации ионов в многокомпонентных водных растворах с помощью спектроскопии КР обусловлена тем, что полосы КР водного раствора весьма чувствительны к присутствию в нем растворенных ионов. Сложные по составу ионы

* Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-07-01479.

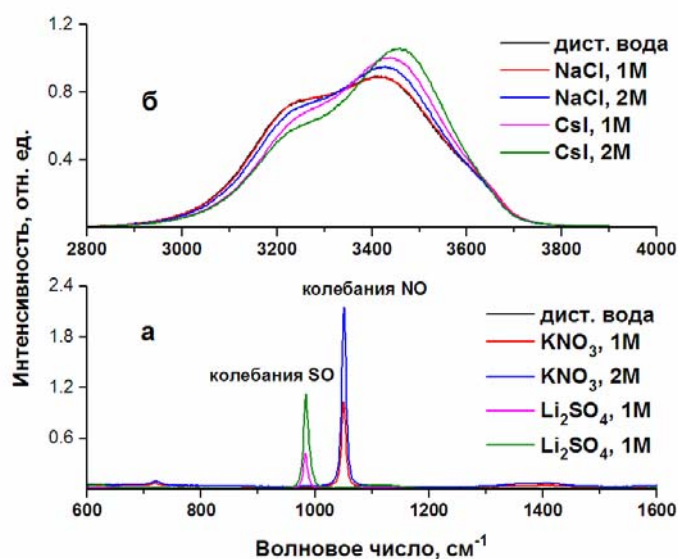


Рис. 1. Спектры КР водных растворов неорганических солей и дистиллированной воды

(нитраты NO_3^- , сульфаты SO_4^{2-} , фосфаты PO_4^{3-} и т. д.) имеют собственные колебательные линии в области 500–1700 см^{-1} . Это позволяет однозначно идентифицировать ионы и определять их концентрацию по интенсивности соответствующих линий (рис. 1, а) [5; 6]. Присутствие в растворе простых ионов, не имеющих собственных линий КР, также проявляется в спектрах КР водных растворов. Такие ионы, как Cl^- , I^- , Br^- , Na^+ , K^+ и т. д., влияют на форму и положение наиболее интенсивной полосы спектра – полосы валентных колебаний ОН-групп в области 3000–4000 см^{-1} (рис. 1, б) [4; 7]. При этом различные ионы влияют на валентную полосу по-разному, что обеспечивает успешное применение метода спектроскопии КР для определения содержания конкретных ионов в воде – нитратов [8], растворенного CO_2 [9], солености морской воды [10].

При решении многих реальных задач диагностики водных сред ситуация осложняется тем, что в растворе присутствует большое количество разных ионов, каждый из которых по-разному влияет на спектр КР. Эти ионы сложным нелинейным образом взаимодействуют друг с другом. На рис. 2 приведены спектры некоторых многокомпонентных растворов. Спектральные области, в которых расположены колебательные линии сложных ионов и валентная полоса

КР воды, очевидно, наиболее чувствительны к типу и концентрации растворенных ионов. Области деформационной (1600–1700 см^{-1}) и ассоциативной (2000–2400 см^{-1}) полос КР воды гораздо менее информативны. Таким образом, информативность разных спектральных каналов неодинакова.

Ситуация осложняется еще и тем, что спектральные полосы, которые необходимо анализировать одновременно, существенно отличаются друг от друга как по интенсивности, так и по ширине (см. рис. 2). В настоящий момент не существует адекватной физической модели, которая позволяла бы численно получить зависимость спектра КР воды от концентраций растворенных солей, особенно с учетом их нелинейных взаимодействий. Поэтому для решения обратной задачи определения типа и концентрации одновременно многих ионов в воде по спектрам КР необходимо применять современные адаптивные методы анализа данных.

Предыдущие работы авторов данной статьи показали, что подобные многопараметрические обратные задачи лазерной спектроскопии эффективно решаются с помощью искусственных нейронных сетей (ИНС) [11; 12]. ИНС представляют собой математические алгоритмы, которые успешно используются при решении задач обработки и распознавания образов и изображений, прогнозирования, задач, решение которых плохо поддается алгоритмизации и т. д. [13]. Ос-

новными преимуществами нейронных сетей являются высокая устойчивость к шумам, независимость от характера шумов, способность работать на неполных или противоречивых данных.

Помимо ИНС, описанный круг задач способны решать проекционные методы; одним из наиболее эффективных является метод проекций на латентные структуры (ПЛС) [14], успешно применяемый для построения регрессионных моделей и классификаторов [14; 15].

Ранее авторами настоящей статьи с помощью ИНС и метода ПЛС была успешно решена задача идентификации и одновременного определения концентрации каждой из пяти солей – NaCl, NH_4Br , Li_2SO_4 , KNO_3 , CsI – в воде по спектрам КР водных растворов [16]. Показано, что наилучших результатов в случаях, когда нелинейность задачи не слишком велика, удается добиться проекционным методом ПЛС. В случаях существенной нелинейности нейросетевой метод решения задачи оказывается более эффективным. В среднем применение обоих методов обеспечило одновременное определение концентрации каждой из 5-ти указанных солей в воде с погрешностью 0,037 М в диапазоне концентраций солей 0–2,5 М [16]. С помощью ИНС была также решена задача идентификации и одновременного определения концентрации каждого из 10-ти ионов в воде: Mg^{2+} , Li^+ , NO_3^- , NH_4^+ , F^- , SO_4^{2-} , K^+ , HCO_3^- , Na^+ , Cl^- [12]. Точность определения концентрации составила в среднем около 0,06 М.

Специфика спектроскопических методов с точки зрения обработки и анализа данных состоит в извлечении полезной информации из данных высокой размерности, так как регистрируемые спектры содержат сотни и тысячи каналов. При этом далеко не все каналы являются одинаково информативными. Как показали исследования по анализу весовых коэффициентов НС и возможности отсека слабые связи [17], меры по уменьшению количества параметров модели могут быть эффективными как для уменьшения количества вычислительных операций без потери точности решения, так и для построения новой модели только на отобранных признаках, и в результате для повышения точности ее работы.

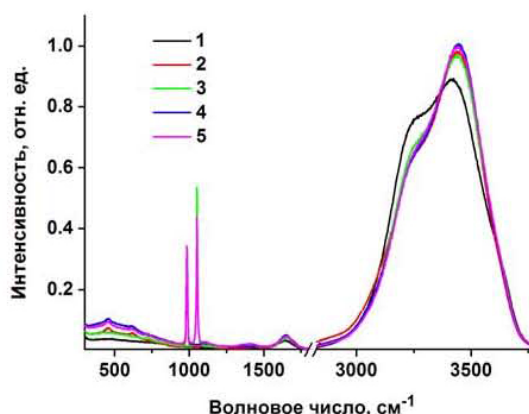


Рис. 2. Спектры многокомпонентных растворов солей и дистиллированной воды: 1 – дистиллированная вода; 2 – 1,85 М NH_4Br , 0,4 М Li_2SO_4 ; 3 – 0,4 М NaCl, 0,8 М NH_4Br , 0,55 М KNO_3 ; 4 – 0,3 М NaCl, 1 М NH_4Br , 0,35 М Li_2SO_4 , 0,45 М CsI; 5 – 0,5 М NaCl, 0,7 М NH_4Br , 0,4 М Li_2SO_4 , 0,5 М KNO_3 , 0,3 М CsI

С целью уменьшения входной размерности задачи используют компрессию входных данных [18], в результате чего количество входных признаков уменьшается, остаются наиболее информативные из них. В дальнейшем ИНС и ПЛС модель обучаются на таких сжатых примерах с отобранными признаками. Одним из методов выделения существенных входных признаков является отображение признаков в другое пространство меньшей размерности с использованием некоторого нового базиса (извлечение информативных признаков). Наиболее простой метод такого вида компрессии входных данных – агрегация спектральных каналов. Метод заключается в суммировании интенсивностей в определенном числе соседних спектральных каналов. С практической точки зрения это соответствует уменьшению спектрального разрешения системы регистрации, а из-за усреднения интенсивностей этот метод приводит к снижению шума. Для описанной выше задачи по определению концентраций 5-ти солей агрегация по 8-ми соседним каналам позволила снизить среднюю абсолютную ошибку определения концентраций солей в среднем на 16–18 % [19]. Для более сложной задачи определения 10-ти ионов оптимальной оказалась агрегация всего по 2-м соседним каналам, которая привела к снижению средней абсолютной ошибки на 3,1 % [20].

В данной работе, кроме агрегации, авторы рассматривают возможность использования для извлечения более компактного представления исходных спектров вейвлет-преобразования. Вейвлет-преобразование [21] является широко распространенным спектральным методом анализа сигналов, общая теория которого активно развивалась в 1980-е гг. с введением понятий мультимасштабного анализа [22] и появлением ортогональных вейвлетов с компактным носителем [23]. Благодаря требованию локализованности вейвлет-функции вейвлет-анализ имеет преимущество над классическим спектральным методом – Фурье-анализом – в том, что, помимо извлечения частотной картины, становится возможным также учесть появление и исчезновение той или иной компоненты сигнала во временной области [24].

В данной статье на примере задачи определения концентраций 5-ти неорганических солей в многокомпонентном водном растворе по их спектрам КР была проведена компрессия входных данных путем извлечения информативных признаков с помощью агрегации по соседним каналам, а также дискретного и непрерывного вейвлет-преобразования. Представлены результаты сравнительного анализа использования указанных методов отбора существенных входных признаков для решения поставленной обратной задачи лазерной спектроскопии КР.

Материалы и методы

Объектами исследований являлись водные растворы солей, содержание которых существенно в природных водах, – NaCl , NH_4Br , Li_2SO_4 , KNO_3 , CsI . Концентрация каждой соли в растворах изменялась в диапазоне от 0 до 2,5 М с шагом по концентрациям 0,2–0,25 М. Диапазон концентраций выбран в соответствии со следующими соображениями: содержание солей в морской воде, соответствующее солености 35 ‰, – 0,5 М. В минеральных водах концентрация отдельных солей может составлять до 1 М, в сточных и сбросовых – до 1–2,5 М. Для приготовления растворов использовались бидистиллированная вода и реактивы марки ЧДА (чистый, для анализа).

Возбуждение спектров КР растворов осуществлялось излучением аргонового лазера с длиной волны 488 нм и мощностью около

350 мВт. Для подавления рассеяния на не-смещенной частоте использовался интерференционный фильтр (Semrock), позволяющий приблизиться до 200 см^{-1} к линии лазерного возбуждения. Регистрация спектров проводилась CCD-камерой (Synapse 1024*128 BIUV фирмы «Jobin Yvon») после прохождения сигнала через монохроматор (Acton, решетка 900 штр/мм, фокусное расстояние 500 мм) по очереди в двух спектральных диапазонах: $300\ldots 1800$ и $2600\ldots 3800\text{ см}^{-1}$ для каждой пробы. Практическое разрешение КР-спектрометра при этом составляло 2 см^{-1} , время накопления одного спектра составляло 1 с. Температура проб во время эксперимента поддерживалась равной $21,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Спектры нормировались на мощность лазерного излучения и время накопления спектра. Дальнейшая математическая обработка для полос спектров КР заключалась в вычитании пьедестала, обусловленного рассеянием света в кювете с образцом, и нормировке спектра в обоих спектральных диапазонах на площадь валентной полосы КР воды. Отношение сигнал/шум (по валентной полосе КР воды) изменялось в диапазоне от 200 (для многокомпонентных растворов с большими концентрациями) до 700 (для растворов с малыми концентрациями и дистиллированной воды).

Были приготовлены водные растворы всевозможных сочетаний указанных солей – одно-, двух-, трех-, четырех- и пятикомпонентные – в исследуемом диапазоне концентраций 0–2,5 М. Регистрировались спектры КР каждого раствора. Некоторые спектры КР многокомпонентных водных растворов, содержащих ионы неорганических солей NaCl , NH_4Br , Li_2SO_4 , KNO_3 , CsI , представлены на рис. 1, 2. Всего было получено 8 695 спектров.

Для работы с нейронными сетями и применения метода ПЛС полученный массив данных был разбит на тренировочный, валидационный и экзаменационный наборы в соотношении 70:20:10. Тренировочный набор использовался для подстройки весов в процессе обучения, валидационный – для определения момента прекращения обучения по минимуму ошибки на этом наборе, экзаменационный – для проверки работы полученной сети на независимых данных. Формирование ПЛС-модели останавливалось при достижении сходимости на трени-

ровочном наборе. Для независимой оценки все представленные ниже результаты приведены для экзаменационного набора.

Компрессия входных данных

Используемые в настоящей работе дискретное и непрерывное вейвлет-преобразования (ДВП и НВП) осуществляют так называемый мультимасштабный анализ. Исходный сигнал (в данном случае спектр) рассматривается как некоторое масштабное пространство с наилучшим разрешением, а для некоторого заданного базиса ортогональных функций находится множество подпространств с меньшей детализацией. И. Добеши в начале 1990-х гг. ввела класс таких функций – вейвлетов (впоследствии названных ее именем), и продемонстрировала возможность осуществления такого разложения с их помощью [25]. В частности, для ДВП принято выбирать разложение по базисным функциям, масштаб которых отличается в $2, 4, \dots, 2^N$ раз. Функции разного масштаба соответствуют разным уровням разложения. Для каждого уровня разложения результатом преобразования являются наборы из $N/2$ детальных коэффициентов, описывающих изменчивость сигнала на данном масштабном уровне, и $N/2$ аппроксимационных коэффициентов, описывающих интегральный характер поведения сигнала на данном масштабном уровне. Последние используются для перехода к следующему уровню детализации вдвое меньшего масштаба.

В качестве сжатого представления сигнала можно взять набор коэффициентов с некоторого заданного уровня ДВП. Совокупность аппроксимационных коэффициентов визуально практически не отличается от исходного сигнала, однако имеет меньшее разрешение – меньшую размерность, соответствующую своему уровню. Чтобы учесть высокочастотную составляющую преобразованного сигнала, можно использовать детальные коэффициенты. Если же рассматривать задачу не понижения размерности, а преобразования исходных входных признаков в другое пространство без потери информации, то можно использовать собранные в единый массив детальные коэффициенты всех уровней, получив таким образом преимущество подхода мультимасштабного анализа и сохранив при этом всю имею-

щуюся информацию. Общее количество входных признаков при этом не изменится.

Следует отметить, что ДВП является лишь частной реализацией более общей практики вейвлет-анализа. В общем случае можно построить полный вейвлет-спектр, т. е. результат осуществления исходного сигнала в каждой точке его реализации (с параметром сдвига, равным значению шага дискретного представления сигнала) на всех возможных масштабах (путем построения сетки с исчезающе малым шагом различных значений параметра масштаба вейвлета). Однако очевидно, что подобное представление нереализуемо на практике и избыточно, поскольку вейвлеты обладают ограниченной неопределенностью в частотно-временной области. Учитывая последнее обстоятельство, можно выбрать такой шаг сетки параметров сдвига и масштаба, при котором будет получен вейвлет-спектр практически без потери информации относительно избыточного представления. Классическим подходом в этом случае является линейная зависимость масштаба и сдвига: при меньшей ширине вейвлет-функции используется меньшее значение шага. Для простоты выбора параметров этой связи и гарантирования одинакового поведения вейвлет-спектра на разных масштабах в данной работе будем использовать понятие степени перекрытия вейвлет-окон, а параметр масштаба будет подбираться автоматически. В работе мы использовали реальную часть вейвлета Морле со степенью перекрытия окон 50 %.

Вычисления ДВП проводились на языке R с использованием библиотеки *wavethresh*: Wavelet Statistics and Transforms¹. Использовались вейвлеты семейства Добеши 10. Данные исходных спектров, описанные интенсивностями сигнала в 1 535 каналах спектра, дополнялись нулями до 2 048 значений. НВП вычислялось с помощью собственной реализации кода на языке Python, поддерживающем параллельные вычисления на GPU за счет использования функций библиотеки *tensorflow*². Вычислительные эксперименты с обучением НС проводились

¹ Библиотека Wavelet Statistics and Transforms: <https://cran.r-project.org/package=wavethresh/>.

² Библиотека для эффективных математических операций с большими массивами данных *tensorflow*: <https://www.tensorflow.org/>.

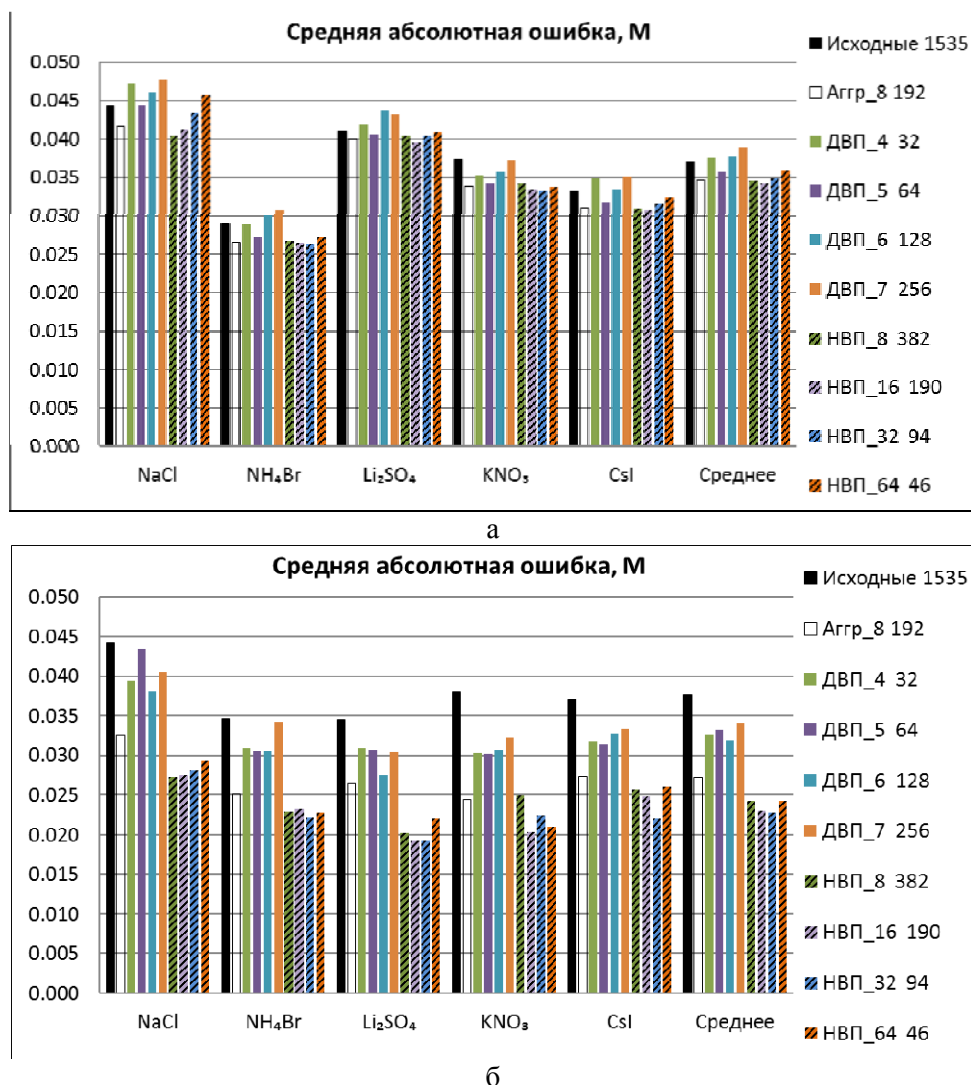


Рис. 3. Сравнение результатов применения метода ПЛС (а) и ИНС (б) к данным с различной компрессией входных признаков: средняя абсолютная ошибка на экзаменационном наборе данных. Методы компрессии в легенде: Аггр – агрегация, ДВП – дискретное вейвлет-преобразование, НВП – непрерывное вейвлет-преобразование, через пробел указано количество входных признаков

средствами языка Python на базе библиотеки машинного обучения scikit-learn³ и tensorflow.

В предыдущих работах авторов [26] было установлено, что перцептроны с 1 и 3 скрытыми слоями показывают результаты хуже, чем перцептроны с 2 скрытыми слоями. Во всех случаях среди рассмотренных архитектур наилучшие результаты показал перцептрон со 120 нейронами в первом скрытом слое и 60 во втором. Поэтому в настоящей работе использовалась именно эта архитектура ИНС. Для исключения зависимости

результатов от начальной инициализации весов каждая нейронная сеть тренировалась по 5 раз с разными начальными весами; результаты применения всех 5 сетей усреднялись. Везде ниже приведены именно такие усредненные результаты – значения среднеквадратичной ошибки (СКО) на экзаменационных наборах данных.

Результаты

Применение метода проекций на латентные структуры

Рассмотрим результаты работы метода проекций на латентные структуры (ПЛС) в применении к исходным входным данным и

³ Библиотека машинного обучения scikit-learn: <http://scikit-learn.org/stable/index.html>

данным, обработанным различными методами компрессии. В качестве компрессии входных данных использовались агрегация по 8-ми входным признакам, ДВП для 4, 5, 6 и 7 уровней и НВП с шириной свертки по 8, 16, 32 и 64 каналам.

На рис. 3, а представлены результаты применения различных методов компрессии в сравнении с исходными данными, при использовании сжатых данных в качестве входных для метода ПЛС. Как можно видеть, при использовании некоторых методов компрессии ПЛС дает лучший результат, чем без использования компрессии. В случае ДВП наилучший результат достигается при использовании 5 уровня, что соответствует 32 аппроксимационным и 32 детальным коэффициентам. Увеличение, как и уменьшение числа используемых коэффициентов, приводит к ухудшению результатов. Использование агрегации по 8 признакам показывает результат лучший, чем ДВП. Наилучший результат достигается при использовании НВП с окном в 16 значений, что соответствует 190 входным признакам. При увеличении и уменьшении окна ошибка монотонно растет, что подтверждает предположение об оптимальном числе входных признаков. В среднем наилучшая точность определения солей – 0,034 М.

Применение искусственных нейронных сетей

Рассмотрим результаты использования ИНС на аналогичных исходных данных.

На рис. 3, б представлены аналогичные результаты для многослойного персептрона. Как видно из графика, результаты применения нейронных сетей без компрессии входных данных показывают большую ошибку, чем в результате применения ДВП. При этом ДВП дает большую ошибку, чем агрегация, а наилучший результат получен при использовании НВП. Наименьшая ошибка (в среднем 0,023 М) достигается при использовании НВП с окном в 32 значения, что соответствует 94 входным признакам.

Таким образом, из трех рассмотренных методов извлечения информативных признаков наиболее эффективным оказалось непрерывное вейвлет-преобразование, обеспечивающее наименьшие значения средней

абсолютной погрешности на экзаменационном наборе данных при использовании как многослойного персептрона, так и метода ПЛС. При этом ИНС показывает существенно лучшие результаты, чем ПЛС, что свидетельствует о значительной нелинейности решаемой задачи.

Заключение

Спектроскопия комбинационного рассеяния света в сочетании с применением искусственных нейронных сетей, обученных на преобразованных входных признаках, продемонстрировала высокую эффективность при решении задачи идентификации и определения концентраций 5 неорганических солей, растворенных в воде.

В данной работе рассмотрены три метода преобразования входных признаков: агрегация смежных спектральных каналов, дискретное и непрерывное вейвлет-преобразование. Показано, что все они позволяют понизить как размерность входных данных, так и погрешность определения концентраций солей в рассматриваемой задаче. Наиболее эффективным методом для рассмотренной задачи оказалось непрерывное вейвлет-преобразование. Обученный на преобразованных этим методом входных признаках многослойный персептрон обеспечил среднюю по всем 5 солям погрешность определения концентрации 0,023 М, что на 38 % меньше погрешности, получаемой ИНС без компрессии данных.

Список литературы

1. Шевцов М. Н. Водно-экологические проблемы и использование водных ресурсов. Хабаровск: Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2015. 197 с. ISBN 978-5-7389-1817-9.
2. Andersson M., Edner H., Johansson J., Svanberg S., Wallinder E., Weibring P. Remote sensing of the environment using laser radar techniques // Atomic Physics Methods in Modern Research. 1997. Vol. 499. P. 257–269. Springer. DOI: 10.1007/BFb0104329.
3. Harsdorf S., Janssen M., Reuter R., Toeneboen S., Wachowicz B., Willkomm R. Submarine lidar for seafloor inspection // Meas Sci Tech. 1999. Vol. 10. No. 12. P. 1178–1184.
4. Dolenko T. A., Churina I. V., Fadeev V. V., Glushkov S. M. Valence band of liquid water

Raman scattering: some peculiarities and applications in the diagnostics of water media // *J. Raman Spectroscopy*. 2000. Vol. 31. P. 863–870.

5. *Kauffmann T. H., Fontana M. D.* Inorganic salts diluted in water probed by Raman spectrometry: Data processing and performance evaluation // *Sensors and Actuators B*. 2015. Vol. 209. P. 154–161.

6. *Rudolph W. W., Irmer G.* Raman and Infrared Spectroscopic Investigation on Aqueous Alkali Metal Phosphate Solutions and Density Functional Theory Calculations of Phosphate-Water Clusters // *Appl. Spectroscopy*. 2007. Vol. 61. No. 12. P. 274A–292A.

7. *Rull F., De Saja J. A.* Effect of electrolyte concentration on the Raman spectra of water in aqueous solutions // *J. Raman Spectroscopy*. 1986. Vol. 17. No. 2. P. 167–172.

8. *Sadate S., Kassu A., Farley C. W., Sharma A., Hardisty J., Lifson Miles T. K.* Standoff Raman measurement of nitrates in water // *Proc. SPIE Remote Sensing and Modeling of Ecosystems for Sustainability VIII*. 2011. P. 81560D-1-6.

9. *Somekawa T., Tani A., Fujita M.* Remote Detection and Identification of CO₂ Dissolved in Water Using a Raman Lidar System // *Applied Physics Express*. 2011. Vol. 4. P. 112401-1-3.

10. *Mernagh T. P., Wilde A. R.* The use of the laser Raman microprobe for the determination of salinity in fluid inclusions // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1989. Vol. 53. P. 765–771.

11. *Burikov S. A., Dolenko S. A., Dolenko T. A., Persiantsev I. G.* Application of Artificial Neural Networks to Solve Problems of Identification and Determination of Concentration of Salts in Multi-Component Water Solutions by Raman Spectra // *Optical Memory and Neural Networks (Information Optics)*. 2010. Vol. 19. No. 2. P. 140–148.

12. *Efitorov A., Burikov S., Dolenko T., Laptinskiy K., Dolenko S.* Significant Feature Selection in Neural Network Solution of an Inverse Problem in Spectroscopy // *Procedia Computer Science*. 2015. Vol. 66. P. 93–102.

13. *Haykin S. S.* Neural networks and learning machines. 3rd ed. Upper Saddle River. NJ. USA: Pearson, 2009.

14. *Esbensen K. H.* Multivariate Data Analysis // *Practice, an Introduction to Multivariate Data Analysis and Experimental Design*. 5th ed., CAMO Software AS. 2006, 599 p.

15. *Rumondor A. C., Taylor L. S.* Application of partial least-squares (PLS) modeling in quantifying drug crystallinity in amorphous solid dispersions // *Int. J. Pharm.* 2010. Vol. 398. Is. 1–2. P. 155–160.

16. *Gushchin K. A., Burikov S. A., Dolenko T. A., Persiantsev I. G., Dolenko S. A.* Data dimensionality reduction and evaluation of clusterization quality in the problems of analysis of composition of multi-component solutions // *Optical Memory and Neural Networks*. 2015. Vol. 24. Is. 3. P. 218–224.

17. *Kamruzzaman S. M., Ahmed Ryadh Hasan.* Pattern Classification using Simplified Neural Networks. arXiv:1009.4983v1 [cs.NE]

18. *Peng H., Ding C., Long F.* Minimum redundancy maximum relevance feature selection // *IEEE Intelligent Systems*. 2005. Vol. 20. No. 6. P. 70–71

19. *Dolenko S., Burikov S., Dolenko T., Efitorov A., Gushchin K., Persiantsev I.* Neural Network Approaches to Solution of the Inverse Problem of Identification and Determination of Partial Concentrations of Salts in Multi-component Water Solutions // *Lecture Notes in Computer Science*. 2014. Vol. 8681. P. 805–812. DOI 10.1007/978-3-319-11179-7_101.

20. *Efitorov A., Dolenko T., Burikov S., Laptinskiy K., Dolenko S.* Solution of an Inverse Problem in Raman Spectroscopy of Multi-component Solutions of Inorganic Salts by Artificial Neural Networks // *Lecture Notes in Computer Science*. 2016. Vol. 9887. P. 355–362. DOI 10.1007/978-3-319-44781-0_42.

21. *Strang G., Nguyen T.* Wavelets and filter banks. 2nd ed. Wellesley-Cambridge Press, 1996. 520 p.

22. *Mallat S. G.* A theory for multiresolution signal decomposition: the wavelet representation // *IEEE Transactions on Pattern Recognition and Machine Intelligence*. 1989. Vol. 11. No. 7. P. 674–693.

23. *Daubechies I.* Orthonormal bases of compactly supported wavelets // *Comm. Pure & Appl. Math.* 1988. Vol. 41. No. 7. P. 909–996.

24. *Jean-Philippe Lachaux, Antoine Lutz, David Rudrauf, Diego Cosmelli, Michel Le Van Quyen, Jacques Martinerie, Francisco Varela.* Estimating the time-course of coherence between single-trial brain signals: an introduction to wavelet coherence // *Neurophysiol Clin.* Elsevier. 2002. Vol. 32. P. 157–174.

25. *Daubechies I.* Ten Lectures on Wavelets // *SIAM*. 1992. 356 p.

26. Efitorov A., Dolenko T., Burikov S., Laptinskiy K., Dolenko S. Neural Network Solution of an Inverse Problem in Raman Spectroscopy of Multi-component Solutions of In-

organic Salts // *Advances in Intelligent Systems and Computing*. 2016. Vol. 449. P. 273–279.

Материал поступил в редколлегию 09.07.2018

S. A. Burikov, A. O. Efitorov, T. A. Dolenko, V. R. Shirokiy, S. A. Dolenko

*Lomonosov Moscow State University
1, build. 2, Leninskie Gory, Moscow, GSP-1, 119991, Russian Federation*

sergey.burikov@gmail.com

SOLUTION OF INVERSE PROBLEMS OF RAMAN SPECTROSCOPY OF AQUEOUS SALT SOLUTIONS WITH THE APPLICATION OF WAVELET NEURAL NETWORKS

This paper presents the results of solving the problem of determining the salt composition of multicomponent aqueous solutions by their Raman spectra using artificial neural networks and the method of projections on latent structures. Three methods of input feature transformation are considered: aggregation of adjacent spectral channels, discrete and continuous wavelet transforms. It is shown that all of them can reduce both the dimension of the input data and the error of determination of the salt concentrations in the problem under consideration. The most effective method for the solution of the considered problem was a continuous wavelet transform. The multilayer perceptron trained on the transformed by this method input features provided the average error of determination of concentration for all 5 salts 0.023 M that is 38 % less than the error obtained by artificial neural network used without data compression. Thus, Raman spectroscopy combined with the use of artificial neural networks trained on transformed input features demonstrated high efficiency in solving the problem of identification and determination of concentrations of 5 inorganic salts dissolved in water.

Keywords: Raman spectroscopy, aqueous solutions of salts, projections on latent structures, artificial neural networks, wavelet analysis.

For citation:

Burikov S. A., Efitorov A. O., Dolenko T. A., Shirokiy V. R., Dolenko S. A. Solution of Inverse Problems of Raman Spectroscopy of Aqueous Salt Solutions with the Application of Wavelet Neural Networks. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 3, p. 101–109. (in Russ.)

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-3-101-109

**И. В. Пластинин, С. А. Буриков, Т. А. Доленко, А. О. Ефиторов
И. В. Исаев, К. А. Лаптинский, О. С. Сарманова, С. А. Доленко**

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Москва, 119991, ГСП-1, Россия*

plastinin_ivan@mail.ru

ДИАГНОСТИКА ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ИСКУССТВЕННЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ*

Использован метод искусственных нейронных сетей для решения обратной задачи спектроскопии – для определения концентрации этанола, метанола, сивушного масла, этилацетата в водно-этанольных растворах по спектрам комбинационного рассеяния. Были получены следующие точности определения концентраций: 0,2 % для этанола, 2,7 % для метанола, 0,4 % для сивушного масла, 1,9 % для этилацетата. Результаты решения обратной задачи показали перспективность применения предложенных методов для диагностики водно-этанольных растворов и алкогольных напитков. Полученные результаты демонстрируют перспективы применения спектроскопии комбинационного рассеяния света в сочетании с современными методами обработки данных (методом искусственных нейронных сетей) для решения задач диагностики водно-этанольных растворов и алкогольных напитков. Предложенные подходы могут быть в дальнейшем использованы для разработки экспрессного неконтактного метода обнаружения вредных и опасных примесей в алкогольных напитках, а также для обнаружения контрафактных и низкокачественных напитков.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние, искусственные нейронные сети, водно-этанольные растворы.

Введение

Контроль качества алкогольных напитков необходим в современных условиях, когда на рынке присутствует значительное количество низкокачественной, опасной для здоровья, поддельной продукции. Особенную актуальность проблема контроля качества крепких алкогольных напитков приобретает в свете участвовавших в последнее время случаев отравления контрафактным алкоголем. Употребление фальсифицированных алкогольных напитков опасно для жизни, так как даже незначительное количе-

ство токсичных примесей (метилового спирта, сивушных масел и др.) может вызвать интоксикацию организма человека, оказывая токсическое, аллергенное, иммуномодулирующее, генотоксичное действия. Наиболее популярным крепким алкогольным напитком в России является водка – водный раствор этанола с концентрацией 37,5–56 об.% (ГОСТ 12712-2013), поэтому актуальна диагностика водно-этанольных растворов.

Контроль качества крепких алкогольных напитков предусматривает решение двух отдельных задач: необходимо определить

* Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда 14-11-00579.

содержание (концентрацию), во-первых, этилового спирта, во-вторых, потенциально опасных для человека примесей.

Содержание этилового спирта в растворе определяется с помощью большого количества методов. Используются измерения температуры кипения образца [1], показателя преломления (рефрактометрический метод) [2], плотности образца [3], хроматографический метод [4], метод спектроскопии ядерно-магнитного резонанса [5; 6], химические методы анализа [7]. Широко применяются также методы колебательной спектроскопии – спектроскопии ИК поглощения [8] и комбинационного рассеяния (КР) света [9].

Большая часть перечисленных методов применяется и для определения концентрации опасных для человека примесей. Прежде всего это касается методов колебательной спектроскопии, хроматографии, спектроскопии ядерно-магнитного резонанса, а также химических методов анализа.

Хроматографический метод анализа, химические методы и метод спектроскопии ядерно-магнитного резонанса требуют проведения долгосрочных и дорогостоящих исследований (хотя и обеспечивают высокую точность). Методы, основанные на измерении плотности раствора или его показателя преломления, при наличии в растворе большого числа примесей недостаточно точны.

С точки зрения практической реализации метод спектроскопии КР выгодно отличается от многих указанных выше методов тем, что не требует сложной пробоподготовки, является неинвазивным, экспрессным, может применяться в режиме дистанционного зондирования. Этот метод широко применяется для диагностики различных напитков. Так, спектроскопия КР использовалась для определения содержания глюкозы, сахарозы, фруктозы в напитках [10], определения содержания этанола и метанола в алкогольных напитках [11], изучения структуры водно-этанольных растворов [12], идентификации разных сортов виски [13].

В последнее время для расширения возможностей традиционной спектроскопии широко используются современные математические методы обработки данных, в частности метод искусственных нейронных сетей (ИНС) [14]. ИНС – обобщенное название целого класса математических алгоритмов решения различных задач распознава-

ния образов, классификации и прогнозирования [15]. ИНС используют для вычислений массивов однотипных параллельных вычислительных элементов, соединенных друг с другом связями с различными весами. Простейший узел сети – нейрон – имеет несколько входов и один выход. Нейрон взвешенно суммирует входы и затем нелинейно преобразует результат, т. е. с математической точки зрения нейрон является нелинейным взвешенным сумматором. ИНС определяется топологией соединения нейронов, характеристиками нейронов и правилами обучения [14].

ИНС активно применяются при решении широкого круга задач, связанных с распознаванием образов, прогнозированием, классификацией и т. д. В частности, ИНС достаточно широко используются в спектроскопии. Так, ИНС применялись для определения типа и концентрации растворенных солей в воде по спектрам КР [16], экспрессного определения компонентов вина по спектрам поглощения [17], определения содержания глюкозы в крови по спектрам ИК поглощения [18].

В данной работе задача диагностики водно-этанольных растворов по спектрам КР предусматривала определение в растворе концентрации 1) этилового спирта и 2) вредных примесей. Для решения указанных задач использовался метод ИНС.

Объекты исследования

Для определения концентрации этилового спирта были получены спектры КР водных растворов этанола в диапазоне концентраций 9–35 % (объемных) с шагом 2 %, в диапазоне 35–65 % с шагом 1 %, в диапазоне 65–90 % с шагом 5 %.

В качестве вредных примесей были выбраны метанол (основная причина отравления контрафактным алкоголем), сивушное масло и этилацетат (часто встречающиеся примеси в контрафактном и низкокачественном алкоголе). Так как основными компонентами сивушного масла являются изоамиловый и изопропиловый спирты, в качестве модели сивушного масла использовалась смесь 70/30 (по объему) изоамилового и изопропилового спиртов.

Метанол, сивушное масло, этилацетат растворяли в смеси этанола с водой (концентрации 35, 38, 40, 42, 45, 49, 53, 57 %).

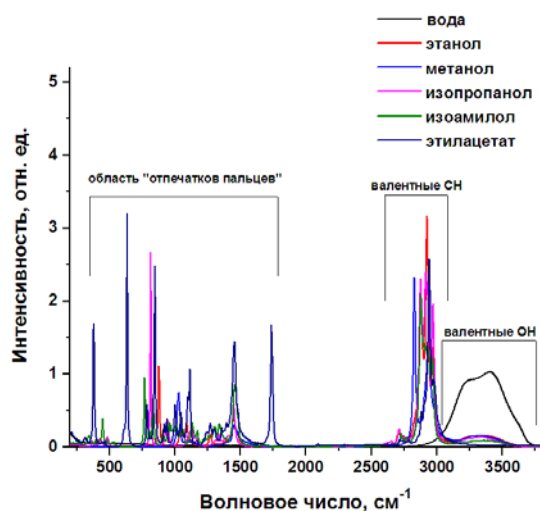


Рис. 1. Спектры КР воды, этанола, метанола, изопропанола, изоамилола и этилацетата

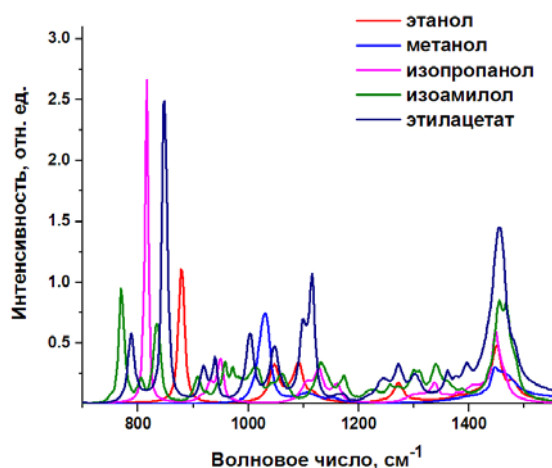


Рис. 2. Спектры КР этанола, метанола, изопропанола, изоамилола и этилацетата в области «отпечатков пальцев»

Таким образом моделировались водки различной крепости. Были использованы следующие концентрации: метанол – 0; 0,05; 0,14; 0,4; 1,1; 3,1; 8,6; 24 %; сивушное масло – 0; 0,025; 0,07; 0,22; 0,66; 2; 6; 18 %; этилацетат – 0; 0,17; 0,35; 0,7; 1,4; 2,8; 5,6; 11,2 %. Для приготовления растворов использовали этиловый спирт категории «Альфа», изоамиловый спирт категории ЧДА, изопропиловый спирт категории ХЧ, этилацетат категории Ч, метиловый спирт категории НРЛС (пригодный для высокоэффективной жидкостной хроматографии).

Концентрация вредных примесей варьировалась в диапазоне от 0 до концентраций

летальной дозы. К отравлению с летальным исходом приводит попадание в организм человека определенного количества токсичного вещества (летальная доза). Значение летальной дозы для каждого человека сильно зависит от индивидуальных особенностей организма, массы тела и многих других факторов. Концентрация летальной дозы в данной работе рассчитывалась, исходя из следующих соображений. Предполагалось, что концентрация опасной примеси в напитке должна быть такой, чтобы считаться летальной дозой для человека массой около 80 кг при употреблении 0,5 л напитка.

Метанол очень токсичен, прием внутрь 10 мл (2 % в расчете на 0,5 л) приводит к слепоте, а летальная доза составляет 0,3–1 мл [19] на килограмм массы тела (по другим данным, летальная доза при приеме внутрь 30–100 мл в зависимости от индивидуальной чувствительности), что дает 5–16 или 6–20 % в пересчете на 0,5 л. Основной компонент сивушного масла – изоамиловый спирт (68 % в сивушном масле), тоже очень токсичен, летальная доза составляет около 50 мл (10 % в пересчете на 0,5 л) [20]. Изоамилол, помимо собственного отравляющего воздействия, увеличивает токсичность этанола. Изопропанол не так токсичен, летальная доза составляет 250 мл (50 % в пересчете на 0,5 л) [21], по другим данным, летальная доза 100 мл (20 % в пересчете на бутылку) [22]. Летальная доза этилацетата при приеме внутрь составляет 100 г (около 20 % в пересчете на бутылку) [22].

Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектры КР были получены на установке, которая включала в себя аргоновый лазер (длина волны 488 нм, мощность 200 мВт) и системы регистрации, состоящей из монохроматора (решетка 900 штр/мм, фокусное расстояние 500 мм) и охлаждаемой CCD-камеры. Для подавления рассеяния на несмещенной частоте использовался отсекающий фильтр. Спектры записывались в двух диапазонах с центрами на 520 нм (низкочастотная область спектра или область так называемых «отпечатков пальцев») и 573 нм (область валентных колебаний). Практическое разрешение составляло 2 см⁻¹. Для каждого из диапазонов записывалось 10 спектров (два цикла измерений по 5 спектров).

Время записи одного спектра составляло 2 с. Соотношение сигнал-шум для линии в области 885 см^{-1} спектра этанола составляло 550, для линии в области 1040 см^{-1} спектра метанола – 180, для линии в области 640 см^{-1} спектра этилацетата – 200.

Таким образом, в работе была поставлена регрессионная задача, в которой по 2 048 входным признакам необходимо было определить значение 4 параметров. Всего было приготовлено более 4 000 образцов, в которых содержание примесей и концентрация этанола варьировались в указанных диапазонах. Измеряемыми параметрами были концентрации сивушного масла, этилацетата, метанола и этанола.

Принципиальная возможность определения концентрации этанола и вредных примесей обусловлена тем, что этиловый, метиловый, изоамиловый, изопропиловый спирты и этилацетат имеют свои специфические линии в области «отпечатков пальцев» ($200\text{--}1\,600\text{ см}^{-1}$) и области валентных колебаний СН- и ОН-групп ($2\,600\text{--}3\,800\text{ см}^{-1}$) (рис. 1). В случае однокомпонентного раствора можно выбрать одну или несколько полос КР, специфичных для данного компонента и определять его концентрацию по интенсивности этой полосы [23].

При рассмотрении многокомпонентных растворов ситуация осложняется тем, что колебательные полосы разных веществ перекрываются (рис. 2).

Кроме того, при решении реальных практических задач вполне вероятна ситуация, когда концентрация примеси достаточно мала, и выделить вклад примеси в формирование спектра КР затруднительно. На рис. 3 представлены спектры КР водки с небольшим количеством растворенного в ней метанола. Особенность в спектре в районе $2\,850\text{ см}^{-1}$ обусловлена присутствием в растворе метанола. В такой ситуации выделить вклад конкретной примеси сложно. Соответственно, применение методов, основанных на вычислении интенсивности конкретных спектральных пиков, невозможно.

К негативным факторам, уменьшающим точность решения задачи в реальных условиях (при диагностике реальных напитков) также можно отнести шум детектора, флуоресцентный пьедестал, обусловленный примесями, и колебания интенсивности сигнала КР, вызванные нестабильностью мощности лазерного излучения.

Метод искусственных нейронных сетей позволяет успешно преодолевать указанные сложности благодаря способности сети обучаться, обобщать предоставленную информацию, выявлять скрытые закономерности.

Метод искусственных нейронных сетей

Для применения метода ИНС необходимо создать массив из большого числа экспериментальных примеров (в нашем случае спектров). Этот массив разделяется на тренировочный, валидационный и тестовый наборы примеров.

Первый этап работы сети – ее обучение на примерах из тренировочного набора. Обучение состоит в изменении весовых коэффициентов сети таким образом, чтобы ошибка на выходе сети уменьшалась. Одно тренировочное событие состоит в подаче сигнала на входы сети, получении выходных значений, сравнении с ожидаемым результатом для вычисления ошибки и посылке ошибки обратно в сеть для подстраивания весов. Первоначально веса инициализируются случайными величинами. Оценка натренированности сети производится на валидационном наборе. Валидационный набор создается так, чтобы его примеры не пересекались с примерами тренировочного набора. Это необходимо для того, чтобы предотвратить запоминание сетью шумов и «переучивание» сети. «Переученная» сеть хорошо адаптируется к тренировочному набору, но при этом теряет способность

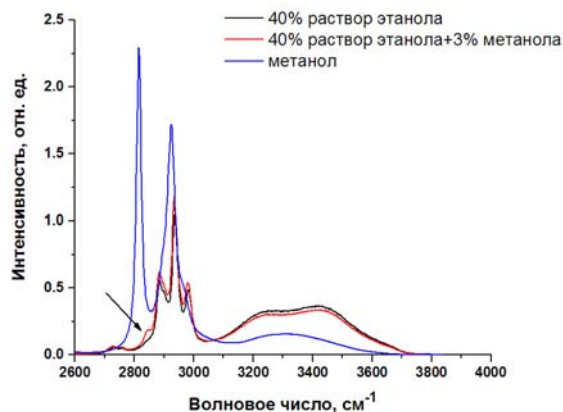


Рис. 3. Спектры КР 40 % раствора этанола, 40 % раствора этанола с добавлением 3 % метанола и чистого метанола

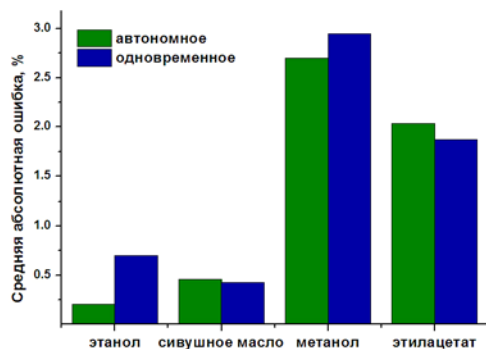


Рис. 4. Средняя абсолютная ошибка решения обратной задачи при реализации одновременного и автономного подходов

к обобщению, что недопустимо. Поэтому если ошибка на валидационном наборе перестает убывать, тренировку следует прекратить. Тестовый набор (примеры из которого не пересекаются с примерами из тренировочного и валидационного наборов) служит для оценки точности решения задачи с помощью данной конкретной сети.

В данной работе полученный массив спектров содержал 4 046 примеров. Далее он разбивался на тренировочный (2 800 примеров), валидационный (800 примеров) и тестовый (446 примеров) наборы. Использовалась наиболее широко распространенная архитектура нейронной сети – многослойный персептрон. На вход нейронной сети подавались признаки – интенсивности каналов спектра, выход сети должен был возвращать значение искомой концентрации.

При этом возможны различные подходы. В данной работе рассматривались автономное (т. е. использовались четыре нейронных сети, каждая из которых имела один выход, соответствующий одному определяемому компоненту) и одновременное определение параметров (т. е. использовалась одна нейронная сеть с четырьмя выходами, соответствующими всем определяемым компонентам).

Были использованы нейронные сети, содержащие три скрытых слоя, имеющие $32 + 16 + 8$ нейронов в скрытых слоях. Функция активации скрытых слоев – логистическая, выходного слоя – линейная. Для предотвращения переобучения нейронной сети использовалась остановка обучения по валидационному набору, в нашем случае прохождение 500 эпох без улучшения результата на нем. Каждая сеть тренировалась 5 раз

с различными начальными инициализациями весов. Статистики их применения усреднялись.

Результаты и обсуждение

На рис. 4 представлены результаты решения поставленной обратной задачи при реализации одновременного и автономного подходов. Для оценки качества решения задачи использовались значения средней абсолютной ошибки определения концентрации этанола, сивушного масла, метанола, этилацетата, выраженные в объемных процентах. Были получены следующие точности определения концентрации примесей: 0,2 % для этанола, 2,7 % для метанола, 0,4 % для сивушного масла, 1,9 % для этилацетата.

Наилучшая точность была достигнута для этанола (при реализации подхода с автономным определением концентрации), наихудшая – для метанола. Тот факт, что содержание метанола определялось с наихудшей точностью, видимо, связан с тем, что различие в спектрах этанола и метанола существенно меньше, чем различие спектров этанола и остальных исследуемых примесей. Поэтому достаточно трудно выделить характерные линии метанола в области колебаний СН-групп на фоне интенсивного сигнала этанола.

Сравнение эффективности решения с помощью подходов с автономным и одновременным определением концентрации примесей не позволяет однозначно утверждать, что один из этих подходов явно предпочтителен для решения данной задачи (см. рис. 4). Существенная разница в точности при реализации подходов с автономным и одновременным определением концентрации была получена только для этанола (0,2 и 0,7 % соответственно). В тех задачах, в которых определение концентрации этанола требует большей точности, предпочтительнее использовать подход с автономным определением концентрации. В остальных случаях можно использовать одну нейронную сеть для одновременного определения концентраций всех четырех компонентов.

Выводы

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. Спектроскопия КР может быть успешно использована для диагностики водно-этанольных растворов, содержащих опасные для человека примеси.

2. Метод ИНС может существенно расширить возможности традиционной спектроскопии.

3. Точность определения концентрации примесей составила 0,2 % для этанола, 2,7 % для метанола, 0,4 % для сивушного масла, 1,9 % для этилацетата.

Полученные результаты носят предварительный характер, но позволяют с оптимизмом оценивать перспективы применения предложенных методов для диагностики водно-этанольных растворов и алкогольных напитков. Можно предположить, что применения различных методов предварительной обработки данных – того или иного способа нормировки спектров, различных методов компрессии входных данных, использования других архитектур сетей – позволит существенно увеличить точность решения задачи.

Список литературы

1. Iland, Ewart, Sitters, Markides & Bruer. Techniques for chemical analysis and quality monitoring during winemaking. Patrick Iland Wine Promotions, 2000.
2. Owuama C. I., Ododo J. C. Refractive determination of ethanol concentration // Food Chemistry. 1993. Vol. 48. Is. 4. P. 415–417
3. Fuerst A. F. Determination of Alcohol by Pycnometer // Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition. 1930. Vol. 2. No. 1. P. 30–31
4. Leary J. J. A Quantitative Gas Chromatographic Ethanol Determination A Contemporary Analytical Experiment // J. Chem. Educ. 1983. Vol. 60. No. 8. P. 675.
5. Meden F. Isaac-Lam. Determination of Alcohol Content in Alcoholic Beverages Using 45MHz Benchtop NMR Spectrometer // International Journal of Spectroscopy. 2016. Article ID 2526946, 8 pages.
6. Andoni Zuriarrain, Juan Zuriarrain, Mercedes Villar, Inaki Berregi. Quantitative determination of ethanol in cider by ¹H NMR spectrometry // Food Control. 2015. Vol. 50. P. 758–762
7. Theodore E. Friedemann and Rosalind Klaas. The determination of ethyl alcohol // J. Biol. Chem. 1936. Vol. 115. P. 47–61.
8. Dirk W. Lachenmeier, Rolf Godelmann, Markus Steiner, Bob Ansay, Jürgen Weigel and Gunther Krieg. Rapid and mobile determination of alcoholic strength in wine, beer and spirits using a flow-through infrared sensor // Chemistry Central Journal. 2010. Vol. 4. P. 5/
9. Буриков С. А., Доленко Т. А., Пацаева С. В., Южаков В. И. Диагностика водно-этанольных растворов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света // Оптика атмосферы и океана. 2009. Т. 22, № 11. С. 1082–1088.
10. Kerem Ilaslan, Ismail Hakki Boyaci, Ali Topcu. Rapid analysis of glucose, fructose and sucrose contents of commercial soft drinks using Raman spectroscopy // Food Control. 2015. Vol. 48. P. 56–61.
11. Ismail Hakki Boyaci, Hüseyin Efe Genis, Burcu Guven, Ugur Tamer and Neslihan Alper. A novel method for quantification of ethanol and methanol in distilled alcoholic beverages using Raman spectroscopy // J. Raman Spectroscopy. 2012. Vol. 43. Is. 8. P. 1171–1176.
12. Naiping Hu, Dan Wu, Kelly Cross, Sergey Burikov, Tatiana Dolenko, Svetlana Patsaeva, Dale W. Schaefer. Structurability: A Collective Measure of the Structural Differences in Vodkas // J. Agricultural and Food Chemistry. 2010. Vol. 58. No. 12. P. 7394–7401
13. Johannes Kiefer, Agnita Lynda Cromwell. Analysis of single malt Scotch whisky using Raman spectroscopy // Anal. Methods. 2017. Vol. 9. P. 511–518
14. Mohamad H. Hassoun. Fundamentals of Artificial Neural Networks. MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1995. 515 p.
15. Lippman R. P. An introduction to computing with neural nets // IEEE ASSP Mag. 1987. Vol. 3. No. 2. P. 7–25.
16. Dolenko S., Burikov S., Dolenko T., Efitorov A., Gushchin K., Persiantsev I. Neural network approaches to solution of the inverse problem of identification and determination of partial concentrations of salts in multi-component water solutions // Lecture Notes in Computer Science. 2014. Vol. 8681. C. 805–812
17. María J. Martelo-Vidal & Manuel Vázquez. Application of artificial neural networks coupled to UV–VIS–NIR spectroscopy

for the rapid quantification of wine compounds in aqueous mixtures // *CyTA – Journal of Food*. 2015. Vol. 13. No. 1. P. 32–39

18. *Liu W., Yang W., Liu L., Yu Q.* Use of Artificial Neural Networks in Near-Infrared Spectroscopy Calibrations for Predicting Glucose Concentration in Urine // *Huang D. S., Wunsch D. C., Levine D. S., Jo K. H. (eds.) Advanced Intelligent Computing Theories and Applications. With Aspects of Theoretical and Methodological Issues. ICIC 2008. Lecture Notes in Computer Science. Springer, Berlin, Heidelberg, 2008. Vol. 5226.*

19. Environmental Health Criteria 196: Methanol by the International Programme on Chemical Safety (IPCS) under the joint sponsorship of the United Nations Environment Programme, the International Labour Organisation and the World Health Organization. 1997. P. 1–9

20. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей: В 3 т. 7-е изд. / Под ред. Н. В. Лазарева, Э. Н. Левиной. Л., 1954. Т. 1: Органические вещества.

21. *Gosselin R. E., Smith R. P., Hodge H. C.* Clinical Toxicology of Commercial Products. 5th ed. Baltimore (MD): Williams & Wilkins. 1984.

22. Неотложная помощь при острых отравлениях / Под ред. С. Н. Голикова. М.: Медицина, 1977.

23. *Ismail Hakki Boyaci, Hüseyin Efe Genis, Burcu Guven, Ugur Tamer, Neslihan Alper.* A novel method for quantification of ethanol and methanol in distilled alcoholic beverages using Raman spectroscopy // *J. Raman Spectrosc.* 2012. Vol. 43. P. 1171–1176

Материал поступил в редколлегию 15.07.2018

**I. V. Plastinin, S. A. Burikov, T. A. Dolenko, A. O. Efitorov, I. V. Isaev
K. A. Laptinskiy, O. S. Sarmanova, S. A. Dolenko**

*Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 1, str.2, Moscow, GSP-1, 119991, Russian Federation*

plastinin_ivan@mail.ru

DIAGNOSTICS OF AQUEOUS ETHANOL SOLUTIONS USING RAMAN SPECTROSCOPY AND ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS

In this paper, the method of artificial neural networks was used to solve the inverse problem of spectroscopy – to determine the concentration of ethanol, methanol, fusel oil, ethyl acetate in aqueous ethanol solutions using spectra of Raman scattering. The following accuracy of concentration determination was obtained: 0.2 % for ethanol, 2.7 % for methanol, 0.4 % for fusel oil, 1.9 % for ethyl acetate. The results of the solution of the inverse problem demonstrated prospects of the proposed methods for the diagnostics of water-ethanol solutions and alcoholic beverages. The obtained results demonstrate the prospects of using Raman spectroscopy in combination with modern methods of data processing (artificial neural networks) for solution of the problems of diagnostics of aqueous ethanol solutions and alcoholic beverages. The proposed approaches can be further used for development of the express non-contact method of detection of harmful and dangerous impurities in alcoholic beverages, as well as for the detection of counterfeit and low-quality beverages.

Keywords: Raman spectroscopy, artificial neural networks, aqueous ethanol solutions.

For citation:

Plastinin I. V., Burikov S. A., Dolenko T. A., Efitorov A. O., Isaev I. V., Laptinskiy K. A., Sarmanova O. S., Dolenko S. A. Diagnostics of Aqueous Ethanol Solutions Using Raman Spectroscopy and Artificial Neural Networks. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 3, p. 110–116. (in Russ.)

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-3-110-116

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Антонов Евгений Николаевич** – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Институт фотонных технологий, Троицк, Москва
- Астанкова Ксения Николаевна** – инженер Института физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, Новосибирск
- Байер Манфред Хельмут** – PhD по физике, иностранный член РАН, заведующий лабораторией Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург; руководитель подразделения на физическом факультете, профессор Технического университета Дортмунда (Германия)
- Байрамов Бахыш Халил-оглы** – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
- Байрамов Фарид Бахыш-оглы** – кандидат физико-математических наук Санкт-Петербургского национального исследовательского Академического университета РАН
- Бокизода Далери Алимахмад** – младший научный сотрудник Уральского федерального университета, Екатеринбург
- Браукманн Дион** – PhD по физике, научный сотрудник Технического университета Дортмунда (Германия)
- Бунтов Евгений Александрович** – кандидат физико-математических наук, доцент Уральского федерального университета, Екатеринбург
- Буравлев Алексей Дмитриевич** – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией Санкт-Петербургского национального исследовательского Академического университета РАН; старший научный сотрудник Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
- Буриков Сергей Алексеевич** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник физического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, старший научный сотрудник Научно-исследовательского института ядерной физики им. Д. В. Скобельцына Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова
- Водчиц Александр Иванович** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института физики им. Б. И. Степанова НАНБ, Минск, Республика Беларусь
- Володин Владимир Алексеевич** – доктор физико-математических наук, доцент, старший научный сотрудник Института физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, Новосибирск
- Гладких Екатерина Владимировна** – стажер-исследователь Технологического института сверхтвердых и новых углеродных материалов, Троицк Московской обл.
- Горелик Владимир Семенович** – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Физического института им. П. Н. Лебедева РАН, Москва
- Горохов Евгений Борисович** – кандидат физико-математических наук, инженер Института физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, Новосибирск
- Горшков Вадим Сергеевич** – независимый исследователь, Екатеринбург
- Гусева Мальвина Борисовна** – доктор физико-математических наук, профессор Уральского федерального университета, Екатеринбург
- Дебус Йорг** – PhD по физике, научный сотрудник Технического университета Дортмунда (Германия)

- Доленко Сергей Анатольевич** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Научно-исследовательского института ядерной физики им. Д. В. Скобельцына Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова
- Доленко Татьяна Альдефонсовна** – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник физического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, старший научный сотрудник Научно-исследовательского института ядерной физики им. Д. В. Скобельцына Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова
- Евтушок Георгий Юрьевич** – магистрант Новосибирского государственного технического университета, лаборант-исследователь лаборатории аэрофизических исследований дозвуковых течений Института теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, Новосибирск
- Ермолаев Юрий Геннадьевич** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, Новосибирск
- Ефиторов Александр Олегович** – научный сотрудник Научно-исследовательского института ядерной физики им. Д. В. Скобельцына Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова
- Жаркова Галина Михайловна** – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Института теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, Новосибирск
- Зарипов Алексей Рамильевич** – ведущий инженер Института мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Томск
- Зацепин Анатолий Федорович** – кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник Института физики металлов УрО РАН, доцент Уральского федерального университета, Екатеринбург
- Зверков Илья Дмитриевич** – доктор технических наук, старший научный сотрудник лаборатории аэрофизических исследований дозвуковых течений Института теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, Новосибирск
- Золкин Александр Степанович** – кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий лабораторией Новосибирского государственного университета
- Зудов Владимир Николаевич** – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, Новосибирск
- Исаев Игорь Викторович** – научный сотрудник Научно-исследовательского института ядерной физики им. Д. В. Скобельцына Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова
- Касьянова Анна Владимировна** – студент Уральского федерального университета, Екатеринбург
- Катасонов Михаил Михайлович** – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, Новосибирск
- Киселев Евгений Александрович** – кандидат химических наук, доцент Уральского федерального университета, Екатеринбург
- Козлов Виктор Владимирович** – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией Института теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, Новосибирск

- Косинов Александр Дмитриевич** – доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Института теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, Новосибирск
- Кравцова Алина Юрьевна** – студент Новосибирского государственного технического университета
- Кравчук Константин Сергеевич** – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Технологического института сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, Троицк, Москва
- Крюков Алексей Владимирович** – кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории аэрофизических исследований дозвуковых течений Института теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, Новосибирск
- Куприянов Игорь Николаевич** – старший научный сотрудник Института геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск
- Лаптинский Кирилл Андреевич** – младший научный сотрудник физического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, младший научный сотрудник Научно-исследовательского института ядерной физики им. Д. В. Скобельцына Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова
- Латышев Александр Васильевич** – академик РАН, доктор физико-математических наук, профессор, директор Института физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, Новосибирск
- Липсанен Харри** – PhD по физике, профессор факультета электроники и нанотехнологий Университета Аалто, Эспоо (Финляндия); руководитель лаборатории Университета информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург
- Махмутов Артур Радикович** – студент 2-го курса магистратуры Уральского федерального университета, Екатеринбург
- Минаева Светлана Анатольевна** – младший научный сотрудник ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Институт фотонных технологий, Троицк, Москва
- Орлович Валентин Антонович** – доктор физико-математических наук, профессор, академик НАНБ, заведующий лабораторией Института физики им. Б. И. Степанова НАНБ, Минск, Республика Беларусь
- Павленко Александр Михайлович** – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, Новосибирск
- Пальянов Юрий Николаевич** – доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией Института геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, доцент и заведующий лабораторией Новосибирского государственного университета
- Пелегов Дмитрий Вячеславович** – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Уральского федерального университета, Екатеринбург
- Петров Дмитрий Витальевич** – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Томск
- Пилипцов Дмитрий Геннадьевич** – кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины, Гомель, Республика Беларусь
- Питеримова Марина Владимировна** – лаборант Института теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, Новосибирск
- Пластинин Иван Владимирович** – аспирант физического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова

- Попов Владимир Карпович** – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Институт фотонных технологий, Троицк, Москва
- Попов Владимир Павлович** – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией Института физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, Новосибирск
- Сарманова Ольга Эдуардовна** – студент физического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова
- Семёнов Николай Васильевич** – доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Института теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, Новосибирск
- Слаутин Борис Николаевич** – младший научный сотрудник Уральского федерального университета, Екатеринбург
- Тимошенко Игорь Вячеславович** – студент Уральского федерального университета, Екатеринбург
- Топоров Владимир Васильевич** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
- Третьяков Павел Константинович** – доктор технических наук, главный научный сотрудник Института теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, Новосибирск
- Фомичев Владислав Павлович** – доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Института теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, Новосибирск
- Холми Тапани Йоонас** – аспирант факультета электроники и нанотехнологий Университета Аалто, Эспоо (Финляндия)
- Чепкасов Сергей Юрьевич** – ведущий инженер кафедры общей физики физического факультета Новосибирского государственного университета
- Широкий Владимир Романович** – специалист Научно-исследовательского института ядерной физики им. Д. В. Скобельцына Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова
- Яковлев Дмитрий Робертович** – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург; профессор Технического университета Дортмунда (Германия)
- Яцких Алексей Анатольевич** – старший лаборант с высшим профессиональным образованием Института теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, Новосибирск

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

«Сибирский физический журнал» публикует обзорные, оригинальные и дискуссионные статьи, посвященные научным исследованиям и методике преподавания физики в различных разделах науки, соответствующих направлениям подготовки на кафедрах физического факультета НГУ. Журнал издается на русском языке, однако возможна публикация статей иностранных авторов на английском языке.

1. Очередность публикации статей определяется их готовностью к печати. Рукописи, оформленные без соблюдения правил, к рассмотрению не принимаются.

Вне очереди печатаются краткие сообщения (не более четырех журнальных страниц), требующие срочной публикации и содержащие принципиально новые результаты научных исследований, проводимых в рамках тематики журнала.

Рекламные материалы публикуются при наличии гарантии оплаты, устанавливаемой по соглашению сторон.

2. В журнале печатаются результаты, ранее не опубликованные и не предназначенные к одновременной публикации в других изданиях. Публикация не должна нарушить авторского права других лиц или организаций.

Направляя свою рукопись в редакцию, авторы автоматически передают учредителям и редколлегии права на издание данной статьи на русском или английском языке и на ее распространение в России и за рубежом. При этом за авторами сохраняются все права как собственников данной рукописи. В частности, согласно международным соглашениям о передаче авторских прав за авторами остается право копировать опубликованную статью или ее часть для их собственного использования и распространения внутри учреждений, сотрудниками которых они являются. Копии, сделанные с соблюдением этих условий, должны сохранять знак авторского права, который появился в оригинальной опубликованной работе. Кроме того, авторы имеют право повторно использовать весь этот материал целиком или частично в компиляциях своих собственных работ или в учебниках, авторами которых они являются. В этих случаях достаточно включить полную ссылку на первоначально опубликованную статью.

3. Направлять рукописи в редакцию авторам рекомендуется по электронной почте либо приносить в редакцию электронную версию (в форматах MS WORD – *.doc, или *.docx, или *.rtf) на диске или флэш-памяти. Такая отправка исходных материалов значительно ускоряет процесс рецензирования.

Авторам предлагается посылать свои сообщения в наиболее сжатой форме, совместимой с ясностью изложения, в совершенно обработанном и окончательном виде, предпочтительно без формул и выкладок промежуточного характера и громоздких математических выражений. Не следует повторять в подписях к рисункам пояснений, уже содержащихся в тексте рукописи, а также представлять одни и те же результаты и в виде таблиц, и в виде графиков.

Рекомендованный объем присылаемых материалов: обзорные статьи – до 25-ти страниц, оригинальные материалы – до 12-ти страниц, краткие сообщения – до 4-х страниц. В любом случае объем рукописи должен быть логически оправданным.

Не рекомендуется предоставление электронных копий рукописей в формате LATEX. По техническим условиям издательства в этом случае рукопись будет преобразована редакцией в формат MS WORD, что может привести к значительному увеличению времени обработки рукописи и искажениям авторского текста.

Сокращений слов, кроме стандартных, применять нельзя. Все страницы рукописи должны быть пронумерованы.

4. При отправке файлов по электронной почте просим придерживаться следующих правил:

- указывать в поле subject (тема) название, номер журнала и фамилию автора;
- использовать attach (присоединение);
- в случае больших объемов информации возможно использование общеизвестных архиваторов (ARJ, ZIP, RAR);
- в состав электронной версии рукописи должны входить:
 - ✓ файл, содержащий текст рукописи со вставленными в него рисунками;
 - ✓ отдельные файлы с рисунками высокого качества;

- ✓ файл со сведениями об авторах (полностью фамилия, имя, отчество, ученые степень и звание, место работы, служебный и домашний адреса и телефоны, адрес электронной почты для оперативной связи);
- ✓ файл с переводом ФИО авторов, названия статьи, аннотации и ключевых слов на английский язык.

Авторы вставляют рисунки и таблицы в текст рукописи так, как считают нужным. Рукопись обязательно должна быть подписана автором, а при наличии нескольких авторов – всеми соавторами.

Редакция обращает внимание авторов на возможность и целесообразность использования цветного графического материала.

5. В начале рукописи должны быть указаны индекс УДК, инициалы и фамилии авторов, название учреждений, в которых выполнена работа, и их почтовый адрес, название статьи, аннотация, содержащая основные результаты и выводы работы (в английском варианте не менее 1 000 знаков, русский вариант должен соответствовать английскому), ключевые слова.

6. Параметры страницы: формат – А4; ориентация – книжная; поля (см): слева – 2,5; справа – 1; сверху – 2,5; снизу – 2,3; от края до нижнего колонтитула – 1,3.

7. Основной текст: стиль – «Обычный»: гарнитура (шрифт) Times New Roman (Сур), кегль (размер) 12 пунктов, абзацный отступ – 0,5 см, через 1,5 интервала, выравнивание – по ширине.

Итак, в начале первой страницы набираются:

- УДК – от левого поля, без абзацного отступа;
- фамилии, инициалы авторов – выравниваются по центру, без абзацного отступа;
- название организации, ее почтовый адрес, электронный адрес автора – выравниваются по правому полю;
- название статьи – по центру, все буквы прописные, без абзацного отступа;
- аннотация – по ширине, абзацный отступ – 0,5 см.
- ключевые слова – по ширине, абзацный отступ – 0,5 см.

После основного текста статьи и списка литературы – фамилии, инициалы авторов, название статьи, название организации, ее почтовый адрес, электронный адрес автора, аннотация, ключевые слова на английском языке.

Например:

УДК 29.19.37; 47.03.08

Л. А. Боярский, А. Г. Блинов

*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия*

*Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия*

boy@che.nsk.su

О ПРИРОДЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В СИЛЬНО КОРРЕЛИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ. АРГУМЕНТЫ И ФАКТЫ

В рамках предложенной ранее двухжидкостной модели псевдощелевого состояния в купратах сформулирована гипотеза о решающей роли неоднородностей и отклонений от стехиометричности систем. Предложен механизм возникновения магнитных состояний типа волн спиновой плотности как выше, так и ниже температуры сверхпроводящего перехода.

Ключевые слова: высокотемпературные сверхпроводники, псевдощелевое состояние, неоднородности систем.

Основной текст статьи

Список литературы (в порядке цитирования)

Материал поступил в редколлегию 14.01.2009

L. A. Boyarsky, A. G. Blinov

*Institute of Inorganic Chemistry of SB RAS
3 Lavrentyev Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

*Novosibirsk State University
2 Pirogov Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

boy@che.nsk.su

**ON NATURE OF ELECTRONIC STATES PECULIARITIES
IN STRONG CORRELATED SYSTEMS.
REASONS AND FACTS**

Within the framework of offered before two-fluid model of a pseudogap state in Cuprates the hypothesis about a crucial role of inhomogeneities and deviations from stoichiometricity of systems in this state is formulated. The mechanism of occurrence of magnetic states such as spin density waves both above and below of the temperatures of superconductivity transition is offered.

Keywords: highTc superconductors, pseudogap state, inhomogeneities of systems.

Подпись автора (авторов)

В тексте рукописи следует избегать аббревиатур, даже таких общепринятых, как ЭДС, ВТСП и т. п. Использование аббревиатур и простых химических формул в заголовках рукописей совершенно недопустимо. Следует писать: высокотемпературная сверхпроводимость, кремний, арсенид галлия и т. п., давая при необходимости соответствующую аббревиатуру или химическую формулу в тексте. Исключение могут составлять формулы сложных химических соединений. Каждое первое употребление аббревиатуры в тексте должно быть четко пояснено.

Не следует:

- производить табуляцию;
- разделять абзацы пустой строкой;
- использовать макросы, сохранять текст в виде шаблона и с установкой «только для чтения»;
- распределять текст по двум или более столбцам;
- расставлять принудительные переносы.

8. Таблицы должны быть напечатаны на отдельных страницах и иметь заголовки. В таблицах обязательно указываются единицы измерения величин.

9. Рисунки, число которых должно быть логически оправданным, четко выполняются на качественном принтере. В бумажном варианте рукописи рисунки должны быть присланы на отдельных листах. На обороте каждого рисунка указываются его порядковый номер, фамилии авторов и название. Подписи к рисункам оформляются также на отдельной странице. Следует использовать минимальное количество рисунков с ограниченным количеством деталей. Размер рисунка не должен быть больше обычной страницы (A4).

Фотоиллюстрации (после сканирования или с цифрового фотоаппарата) представляются в формате TIFF с разрешением не менее 300 dpi.

Векторные изображения (схемы, диаграммы, рисунки) создаются, как правило, в формате CorelDraw версий 6÷10 (*.CDR) или Adobe Illustrator версий 7÷8 (*.AI) и экспортируются в формат Windows Metafile (*.WMF), размер изображения по ширине до 8 см (если изображение получается мелким и неудобочитаемым – ширина 15,5 см, изображение поместить на всю ширину страницы). Толщина линий не должна быть менее 0,2 мм.

Растровые (полутоновые) изображения – форматы TIFF или GIF для черно-белых и серых (фото) изображений, JPEG для полноцветных изображений. Разрешение – не менее 300 dpi. Если на изображениях имеется текст или резкие границы между цветами, предпочтительнее использовать формат TIFF. Для иллюстраций в формате CorelDraw возможно предоставление файлов как WMF, так и CDR.

Файлы изображений при компоновке рукописи должны находиться в том же каталоге, что и основной документ и иметь имена, соответствующие номерам рисунков в рукописи (например, 09.tif или 22a.jpg).

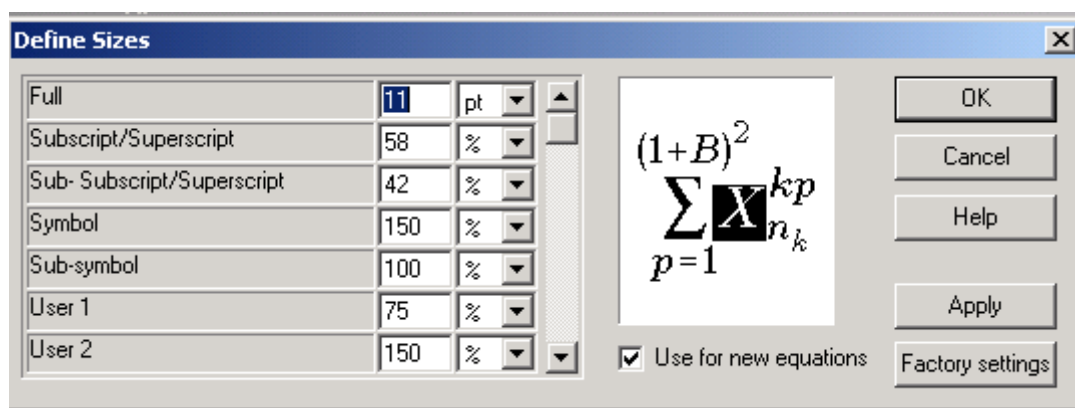
10. Подписи к рисункам в электронной версии рукописи выполняются под рисунками, форматирование по центру, отступ до и после абзаца – 3 пункта, точка в конце не ставится.

Если имеется несколько рисунков, объединенных одной подписью, они обозначаются русскими строчными буквами: а, б, в...

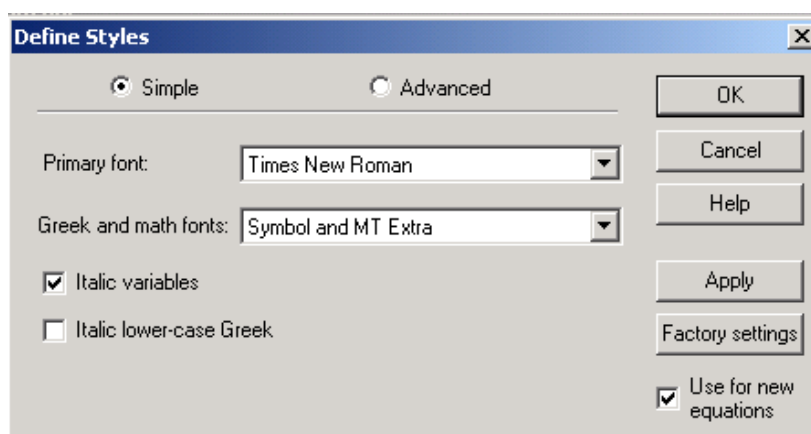
11. Формулы набираются в редакторе формул Microsoft Equation MathType в подбор к тексту или отдельной строкой по центру, **11 кеглем**.

Нумерация формул сквозная, в круглых скобках, прижатых к правому полю. Нумеровать следует только те формулы, на которые есть ссылки в тексте.

Настройки редактора формул



a



б

12. Библиографические ссылки. В тексте в квадратных скобках арабскими цифрами указывается порядковый номер научного труда в библиографическом списке, например: [2; 3], [4–6] и т. д. В конце рукописи помещается список литературы в порядке упоминания в рукописи. Ссылки на российские издания приводятся на русском языке вне зависимости от наличия их перевода на иностранный язык. Библиографическое описание публикации включает: фамилию и инициалы автора, полное название работы, а также издания, в котором опубликована (для статей), город, название издательства, год издания, том (для многотомных изда-

ний), номер, выпуск (для периодических изданий), объем публикации (количество страниц – для монографии, первая и последняя страницы – для статьи).

Принятые сокращения городов: Москва – М.; Санкт-Петербург – СПб.; Петербург (до 1914 г.) – Пб.; Ленинград – Л.; Ростов-на-Дону – Ростов н/Д.; Нижний Новгород – Н. Новгород. Все остальные названия городов на территории бывшего Советского Союза пишутся полностью. Издательские фирмы, имеющие дочерние предприятия в других городах, при описании отделяются друг от друга точкой с запятой. Например: М.; Л. Или другой пример: Самара; Саратов и т. д. При написании издательств кавычки не употребляются. Перед названием отделения или филиала (после названия издательства) – точка. Например: Л.: Просвещение. Ленингр. отд-ние, 1991. При ссылке на книгу, монографию, справочник рекомендуется указывать общее количество страниц; при ссылке на статьи, разделы изданий приводится интервал номеров страниц.

Ссылки на интернет-источники, базы данных и т. п., не поддающиеся библиографическому описанию, оформляются в виде примечаний (сносок).

Примеры библиографических описаний

Захарьевский А. Н. Интерферометры. М.: ГИОП, 1952. 296 с.

Павельев А. В. Селекция мод лазерного излучения // Методы компьютерной оптики / Под ред. В. А. Сойфера. М.: Физматлит, 2000. Гл. 6.

Raymond N. Smart Zone Plate Interferometer // *Applied Optics*. 1974. Vol. 13. No. 5. P. 1093–1099.

Брагинский А. В., Степанов А. И. Статистическая физика макромолекул // Тр. ФТИАН. Проблемы микроэлектронной технологии. М.: Наука, 1994. Т. 8. С. 333–342.

Коробейщиков Н. Г., Зарвин А. Е., Мадирбаев В. Ж. Газодинамика импульсных сверхзвуковых недорасширенных струй: пространственно-временные характеристики // ЖТФ. 2004. Т. 74, вып. 8. С. 21–29.

Гапонов С. А., Ермолаев Ю. Г., Косинов А. Д., Семенов Н. В., Смородский Б. В. Экспериментальное и теоретическое исследование устойчивости сверхзвукового пограничного слоя на скользящем крыле // Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Серия: Физика. 2008. Т. 3, вып. 3. С. 34–38.

Bratman V. L., Fedotov A. E., Makhalov P. B., Rusin F. S., Panin A. N. Short-Wave Orotrons and Oro-Multipliers // *Vestnik Novosibirsk State University. Series: Physics*. 2010. Vol. 5. Is. 4. P. 40–43.

13. В конце рукописи авторы могут поместить список использованных обозначений и сокращений.

14. Возвращение рукописи на доработку не означает, что рукопись уже принята к печати. Доработанный вариант необходимо прислать в редакцию в электронном виде с соблюдением всех требований вместе с ее начальной версией, рецензией и ответом на замечания рецензента не позднее двух месяцев со дня его отсылки. В противном случае первоначальная дата поступления рукописи при публикации не указывается.

15. Решение редакционной коллегии о принятии рукописи к печати или ее отклонении сообщается авторам.

В случае приема рукописи к публикации авторы должны прислать или передать в редакцию два бумажных экземпляра рукописи. Материалы печатаются на принтере на одной стороне стандартного (формат А4) листа белой бумаги. При этом тексты рукописи в бумажной и электронной версиях должны быть идентичными. Кроме того, к экземплярам бумажного варианта рукописи прилагаются таблицы, рисунки и подписи к ним на отдельных страницах.

16. К рукописи прилагаются письмо от учреждения, в котором выполнена работа, и экспертное заключение о возможности ее опубликования в открытой печати. Если коллектив авторов включает сотрудников различных учреждений, необходимо представить направления от всех учреждений.

Сообщения, основанные на работах, выполненных в учреждении (учреждениях), должны содержать точное название и адрес учреждения (учреждений), публикуемые в статье.

17. Рукопись обязательно должна быть подписана автором, а при наличии нескольких авторов – всеми соавторами. На отдельном листе прилагаются сведения об авторах.

18. После подготовки рукописи к печати редакция отправляет авторам электронную версию статьи с просьбой срочно сообщить в редакцию электронной почтой о замеченных опечатках для внесения исправлений в печатный текст.

19. После выхода журнала статьи размещаются на сайте физического факультета НГУ, а также на сайте Научной электронной библиотеки (elibrary.ru).

Адрес редакции

Физический факультет, к. 140 главного корпуса НГУ
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090,
редакция «Сибирского физического журнала»

тел. +7 (383) 363 44 25
physics@vestnik.nsu.ru