



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ
ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

ОТДЕЛЕНИЕ ПРОБЛЕМ
РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ,
НАНОФИЗИКИ И
ИНФОРМАЦИОННЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ

РЭНСИТ:

**РАДИОЭЛЕКТРОНИКА.
НАНОСИСТЕМЫ.
ИНФОРМАЦИОННЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ.**

2023, том 15, № 3

ОСНОВАН В 2009 г. - печатное издание
С 2014 г. - печатное и сетевое издание
ВЫХОДИТ ЧЕТЫРЕ РАЗА В ГОД
МОСКВА

Главный редактор

Грачев В.И.
grachev@cplire.ru

Зам. гл. редактора

Макаров В.А., д.ф.-м.н., МГУ

Зам. гл. редактора

Губин С.П., д.х.н., ИОНХ РАН

Ответственный секретарь

Капшин В.В., к.ф.-м.н., ИРЭ РАН
vvkashin@cplire.ru

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Андреев А.В., д.ф.-м.н., МГУ

Бушуев В.А., д.ф.-м.н., МГУ

Гуляев Ю.В., д.ф.-м.н., акад.РАН, ИРЭ

Дмитриев А.С., д.ф.-м.н., ИРЭ РАН

Илюшин Я.А., д.ф.-м.н., МГУ

Козарь А.В., д.ф.-м.н., МГУ

Колесов В.В., к.ф.-м.н., ИРЭ РАН

Корнилова А.А., к.ф.-м.н., МГУ

Окопуб А.В., д.ф.-м.н., ИНХ СО РАН

Орешко А.П., д.ф.-м.н., МГУ

Петров И.Б., д.ф.-м.н., ч.-к. РАН, МФТИ

Потапов А.А., д.ф.-м.н., ИРЭ РАН

Русаков В.С., д.ф.-м.н., МГУ

Сипов А.С., д.ф.-м.н., акад.РАН, МИРЭА

Солдатов Е.С., д.ф.-м.н., МГУ

Фетисов Ю.К., д.ф.-м.н., МИРЭА

Черепенин В.А., д.ф.-м.н., ч.-к.РАН, ИРЭ

Верона Э., DrSci, Италия

Кавазое Е., DrSci, Япония

Кадыржанов К.К., DrSci, Казахстан

Личэн Цзяо, Ph.D., Китай

Мак Кен Питер Пауль, DrSci, США

Сангаа Дэлег, DrSci, Монголия

Скиртач А., DrSci, Бельгия

Энхтор Л., DrSci, Монголия

ISSN 2218-3000

Журнал зарегистрирован в Министерстве связи и
массовых коммуникаций Российской Федерации.
Свидетельство ПИ №ФС77-38976 от 02.03.2010 г.

Все права защищены. Никакая часть этого издания
не может быть воспроизведена в какой-либо форме
без письменного разрешения издателя.

©РАЕН 2023

АДРЕС РЕДАКЦИИ:

125009 МОСКВА, РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ,
ул. Моховая, 11, корп. 7, к. 218-219,
тел. +7 495 629 3368, факс 495 629 3678 Грачеву В.И.

Отпечатано в изд.-полиграфич. центре "МАСКА"
г. Москва 117303, ул. Малая Юношеская, 1/2.

СОДЕРЖАНИЕ

РАДИОЭЛЕКТРОНИКА

ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ЛОКАЛИЗАЦИИ И
РАССЕЯНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ВОЛНЫ В ЧАСТИЧНО
ПОГЛОЩАЮЩЕЙ СРЕДЕ ОТ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ
КОНФИГУРАЦИИ ВЫВОДНОГО ТРАКТА

Кравченко Я.В., Ципенюк Д.Ю., Воропинов А.В 205

МЕТОДЫ И ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛООВОГО
СОПРОТИВЛЕНИЯ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СВЧ-УСИЛИТЕЛЕЙ
НА ГЕТЕРОПЕРЕХОДНЫХ БИПОЛЯРНЫХ ТРАНЗИСТОРАХ

Сергеев В.А., Смирнов В.И., Гавриков А. А. 215

ОСОБЕННОСТИ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ СВЧ-
РАДИОМЕТРОВ В УСЛОВИЯХ ВНЕШНИХ ПОМЕХ

Сидоров И.А., Гудков А.Г., Чижиков С.В., Леушин В.Ю. 223

РАСПИРЕННОЕ ОРТОГОНАЛЬНОЕ ПРЕКОДИРОВАНИЕ
С ОБРАТНОЙ СВЯЗЬЮ ДЛЯ СИСТЕМ С

ПРОСТРАНСТВЕННЫМ МУЛЬТИПЛЕКСИРОВАНИЕМ

Бакулин М.Г., Крейнделин В.Б., Резнёв А.А. 235

РАДИОЛОКАЦИЯ

ФОРМИРОВАНИЕ ТРЕХМЕРНОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

РЕЛЬЕФА ЗЕМНОЙ ПОВЕРХНОСТИ В РЕЖИМЕ

СИНТЕЗИРОВАНИЯ АПЕРТУРЫ ПРИ ВРАЩЕНИИ

ФАЗОВОГО ЦЕНТРА ПРИЁМНОЙ АНТЕННЫ И

РАЗНЕСЕНИИ ПРИЕМО-ПЕРЕДАЮЩЕГО МОДУЛЯ

Татарский Б.Г., Панас А.И., Нажжар Таммам 243

МЕДИЦИНСКАЯ ФИЗИКА

АЛГОРИТМ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ЭПИЛЕПТИФОРМНОЙ

АКТИВНОСТИ ЭЭГ ПРИ ОТСРОЧЕННОЙ ИШЕМИИ

ГОЛОВНОГО МОЗГА

Обухов Ю.В., Кершнер И.А., Окунева И.В., Синкин М.В. 253

НАНОСИСТЕМЫ

НЕОТЕРИЧЕСКИЙ ВЗГЛЯД НА SP^2 АМОРФНЫЙ УГЛЕРОД

Шека Е.Ф. 263

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ

ЛЕНГМЮРОВСКИХ МОНОСЛОЕВ С НАНОЧАСТИЦАМИ NI -

АРАХИНОВОЙ КИСЛОТЫ И КЛАСТЕРАМИ NI -АРАХИДАТА

Горбачев И.А., Смирнов А.В., Кузнецова И.Е., Колесов В.В. 295

БИОСЕНСОР НА ОСНОВЕ ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА-

БЛОДЖЕТТ С ФЕРМЕНТОМ АЛКОГОЛЬОКСИДАЗЫ

Горбачев И.А., Смирнов А.В. 307

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

ГОЛОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ЛОКАЛИЗАЦИИ

ДВИЖУЩЕГОСЯ ПОДВОДНОГО ИСТОЧНИКА ЗВУКА В

ПРИСУТСТВИИ ИНТЕНСИВНЫХ ВНУТРЕННИХ ВОЛН

Кузькин В.М., Пересёлков С.А., Грачев В.И., Ткаченко С.А.,

Ладькин Н.В., Куцов М.В. 317

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ИЗОБРАЖЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ

ДИСТАНЦИОННЫМ ЗОНДИРОВАНИЕМ

Кокошкин А.В., Новичихин Е.П. 327

ХРОНИКА

70 ЛЕТ ИРЭ ИМ. В.А. КОТЕЛЬНИКОВА РАН

Редакция журнала РЭНСИТ 335

CONTENTS

RADIOELECTRONICS

ELECTROMAGNETIC WAVE LOCALIZATION AND SCATTERING PARAMETERS INVESTIGATION IN A PARTIALLY ABSORBING MEDIUM DEPENDING ON THE OUTPUT TRACT GEOMETRIC CONFIGURATION

Yuaroslav V. Kravchenko, Dmitry Yu. Tsipenyuk, Andrey V. Voropinov .. 205
METHODS AND FEATURES OF MEASURING THE THERMAL RESISTANCE OF INTEGRATED MICROWAVE AMPLIFIERS ON HETEROJUNCTION BIPOLAR TRANSISTORS

Vyacheslav A. Sergeev, Vitaliy I. Smirnov, Andrey A. Gavrikov 215
SPECIFIC OF MICROWAVE RADIOMETERS OPERATION ON THE EXTERNAL DISTORTIONS CONDITIONS

Igor A. Sidorov, Alexandr G. Gudkov, Sergey V. Chizhikov, Vitaly Yu. Leushin 223

EXTENDED ORTHOGONAL FEEDBACK PRECODING FOR SPATIAL MULTIPLEXING SYSTEMS

Mikhail G. Bakulin, Vitaly B. Kreyndelin, Andrey A. Reznev 235

RADIOLOCATION

3D IMAGE FORMATION OF THE EARTH SURFACE RELIEF IN THE APERTURE SYNTHESIS MODE WHEN ROTATING THE RECEIVING ANTENNA PHASE CENTER AND THE TRANSCEIVER MODULE DIVERSION

Boris G. Tatarsky, Andrey I. Panas, Nazhzhzar Tammam 243

MEDICAL PHYSICS

ALGORITHM FOR DETECTING EPILEPTIFORM EEG ACTIVITY IN DELAYED CEREBRAL ISCHEMIA

Yuriy V. Obukhov, Ivan A. Kershner, Irina V. Okuneva, Mikhail V. Sinkin ... 253

NANOSYSTEMS

A NEOTERIC VIEW OF SP² AMORPHOUS CARBON

Elena F. Sheka 263

TEMPERATURE INFLUENCE ON THE FORMATION OF LANGMUIR MONOLAYERS WITH NI ARACHIDIC ACID AND NI ARACHIDATE CLUSTERS

Iliya A. Gorbachev, Andrey V. Smirnov, Iren E. Kuznetsova, Vladimir V. Kolesov 295

BIOSENSOR BASED ON LANGMUIR-BLODGETT FILM WITH ALCOHOL OXIDASE ENZYME

Iliya A. Gorbachev, Andrey V. Smirnov 307

INFORMATION TECHNOLOGIES

HOLOGRAPHIC METHOD FOR LOCALIZATION OF A MOVING UNDERWATER SOUND SOURCE IN THE PRESENCE OF INTENSE INTERNAL WAVES

Venedikt M. Kuz'kin, Sergey A. Pereselkov, Vladimir I. Grachev, Sergey A. Tkachenko, Nikolay V. Ladykin, Mikhail V. Kutsov 317

EVALUATION OF IMAGES QUALITY OBTAINED BY REMOTE SENSING

Alexander V. Kokoshkin, Evgeny P. Novichikhin 327

CHRONICLE

70 YEARS OF V.A. KOTELNIKOV IRE OF RAS

Editorial board of RENSIT journal 335



RUSSIAN ACADEMY
OF NATURAL SCIENCES

DEPARTMENT OF
RADIOELECTRONICS,
NANOPHYSICS AND
INFORMATION TECHNOLOGIES
PROBLEMS

RENSIT:

**RADIOELECTRONICS,
NANOSYSTEMS,
INFORMATION
TECHNOLOGIES.**

2023, Vol. 15, no. 3

FOUNDED IN 2009

4 ISSUES PER YEAR

MOSCOW

Editor-in-Chief

VLADIMIR I. GRACHEV

grachev@cplire.ru

Deputy Chief Editor

Vladimir A. Makarov, DrSci, MSU

Deputy Chief Editor

Sergey P. Gubin, DrSci, IGIC RAS

Executive Secretary

Vadim V. Kashin, PhD, IRE RAS

vvkashin@cplire.ru

EDITORIAL BOARD

Anatoly V. Andreev, DrSci, MSU

Vladimir A. Bushuev, DrSci, MSU

Vladimir A. Cherепенin, DrSci, c-mRAS, IRE

Alexander S. Dmitriev, DrSci, IRE

Yuri K. Fetisov, DrSci, MIREA

Yuri V. Gulyaev, DrSci, acad.RAS, IRE

Yaroslav A. Ilyushin, DrSci, MSU

Anatoly V. Kozar, DrSci, MSU

Vladimir V. Kolesov, PhD, IRE

Albina A. Kornilova, PhD, MSU

Alexander V. Okotrub, DrSci, SB RAS

Aleksey P. Oreshko, DrSci, MSU

Igor B. Petrov, DrSci, c-m RAS, MIPT

Alexander A. Potapov, DrSci, IRE

Vyacheslav S. Rusakov, DrSci, MSU

Alexander S. Sigov, DrSci, c-mRAS, MIREA

Eugeny S. Soldatov, DrSci, MSU

Ikhsamsuren Enkhdorj, DrSci (Mongolia)

Yoshiyuki Kawazoe, DrSci (Japan)

Kayrat K. Kadyrzhanov, DrSci (Kazakhstan)

Peter Paul Mac Kenn, DrSci (USA)

Jiao Licheng, Ph.D. (China)

Deleg Sangaa, DrSci (Mongolia)

Andre Skirtach, DrSci (Belgium)

Enrico Verona, DrSci (Italy)

ISSN 2414-1267

The journal on-line is registered by the Ministry of Telecom and Mass Communications of the Russian Federation. Certificate EL no. FS77-60275 on 19.12.2014

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced in any form or by any means without permission in writing from the publisher.

©RANS 2023

EDITORIAL BOARD ADDRESS

218-219 of, 7 b., 11, Mokhovaya str.,

125009 MOSCOW, RUSSIAN FEDERATION,

TEL. +7 495 629 3368

FAX +7 495 629 3678 FOR GRACHEV

DOI: 10.17725/rensit.2023.15.205

Зависимость параметров локализации и рассеяния электромагнитной волны в частично поглощающей среде от геометрической конфигурации выводного тракта

¹Кравченко Я.В., ^{2,3}Ципенюк Д.Ю., ⁴Воропинов А.В.

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, <http://www.gpi.ru/>
Москва 119991, Российская Федерация

²Московский политехнический университет, <https://new.mospolytech.ru/>
Москва 107023, Российская Федерация

³Всероссийский институт научной и технической информации РАН, <http://www.viniti.ru/>
Москва 125190, Российская Федерация

⁴Laser Graphic Art Ltd, <http://www.lasergraphicart.com/>
Москва 105318, Российская Федерация

E-mail: kravch@kapella.gpi.ru, dimat777@list.ru, avv@lasergraphicart.com

Поступила 09.05.2023, рецензирована 16.05.2023, принята 23.05.2023

Представлена действительным членом РАЕН А.В. Андреевым

Аннотация: Приведены первые результаты, полученные на экспериментальной установке, созданной для изучения параметров локализации, рассеяния и поглощения СВЧ излучения мощностью 1-4 мВт на частоте 38 ГГц при распространении излучения в волноводах переменного сечения. Проведены исследования параметров локализации и рассеяния электромагнитной волны в частично поглощающей среде в зависимости от геометрической конфигурации выводного тракта. Интерпретация полученных первоначальных результатов проведена в рамках (1+4)D модели расширенного пространства (МРП). Модель расширенного пространства сформулирована в (1+4)-мерном пространстве время-координата-интервал действие. Дополнительной пространственной координатой в МРП служит интервал, имеющий физический смысл действия. В сопряженном (1+4)D пространстве энергия-импульс-масса интервалу (действию) в МРП соответствует масса. МРП рассматривает вопрос возникновения у фотона ненулевой переменной массы и его локализации под влиянием внешнего поля.

Ключевые слова: локализация и рассеяние электромагнитного поля, поглощение излучения, волновод переменного сечения, СВЧ-излучение, (1+4)D модель расширенного пространства
PACS 11.10 КК, 03.50.-Z, 03.65. РМ

Для цитирования: Кравченко Я.В., Ципенюк Д.Ю., Воропинов А.В. Зависимость параметров локализации и рассеяния электромагнитной волны в частично поглощающей среде от геометрической конфигурации выводного тракта. *РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*, 2023, 15(3):205-214. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.205.

Electromagnetic wave localization and scattering parameters investigation in a partially absorbing medium depending on the output tract geometric configuration

Yaroslav V. Kravchenko

Prokhorov Institute of General Physics, Russian Academy of Sciences, <http://www.gpi.ru/>
Moscow 119991, Russian Federation

E-mail: kravch@kapella.gpi.ru

Dmitry V. Tsipenyuk

Moscow Polytechnic University, <https://new.mospolytech.ru/>

Moscow 107023, Russian Federation

All-Russian Institute of Scientific and Technical Information of RAS, <http://www.viniti.ru/>

Moscow 125190, Russian Federation

E-mail: dimat777@list.ru

Andrey V. Voropinov

Laser Graphic Art Ltd, <http://www.lasergraphicart.com/>

Moscow 105318, Russian Federation

E-mail: avv@lasergraphicart.com

Received May 9, 2023, peer-reviewed May 16, 2023, accepted May 23, 2023

Abstract: The paper presents first results obtained on an experimental setup designed to study the parameters of localization, scattering and absorption of microwave radiation with a power of 1-4 mW at the 38 GHz when radiation propagates in variable-section waveguides. The parameters of localization and scattering of an electromagnetic wave in a partially absorbing medium were studied depending on the geometric configuration of the output tract. The interpretation of the obtained initial results was carried out within the framework of the (1+4)D extended space model (ESM). The extended space model is formulated in (1+4)-dimensional space time-coordinate-interval action. An additional spatial coordinate in the ESM is the interval, which in the ESM has the physical meaning of the action. In the dual (1+4)D space energy-momentum-mass, the interval (action) in the ESM corresponds to the mass. ESM considers the question of the emergence of a non-zero variable mass for a photon and its localization under the influence of an external field.

Keywords: electromagnetic field localization and scattering, radiation absorption, variable cross section waveguide, microwave radiation, (1+4)D extended space model

PACS 11.10 KK, 03.50.-Z, 03.65. PM

For citation: Yuaroslav V. Kravchenko, Dmitry Yu. Tsipenyuk, Andrey V. Voropinov. Electromagnetic wave localization and scattering parameters investigation in a partially absorbing medium depending on the output tract geometric configuration. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information Technologies*, 2023, 15(3):205-214e. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.205.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (206)
 2. ЛОКАЛИЗАЦИЯ И ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ПОЛЕЙ И ЧАСТИЦ В РАМКАХ ПОДХОДА МРП (207)
 3. ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ И РЕЗУЛЬТАТЫ ПЕРВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ (210)
 - 3.1. ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ (210)
 - 3.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ (211)
 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ (213)
- ЛИТЕРАТУРА (213)**

1. ВВЕДЕНИЕ

В работе [1], опубликованной нами в 2021 г, было описано создание и тестирование экспериментальной установки, предназначенной для изучения параметров локализации электромагнитного СВЧ излучения мощностью 0.001-0.004 Вт в диапазоне 36.0-79.0 ГГц при

распространении излучения в металлических волноводах переменного сечения, заполненных диэлектриками с различными показателями преломления.

Результаты измерений, проведенных на созданном экспериментальном стенде, мы будем сравнивать с расчетами электромагнитного поля для СВЧ антенн, проведенными с использованием программ, основанных на методе моментов (например, программ NEC2, MININEC3) или систем электродинамического моделирования и проектирования HFSS (High Frequency Structure Simulator), IE3D, Microwave Office, Microwave Studio [2-5]).

Кроме сравнения полученных экспериментальных результатов с общепринятыми моделями расчетов мы

планируем оценить возможность описания с помощью расчетов на основании Модели расширенного пространства (МРП), развитой ранее в работах [6-10]. МРП основана на физической гипотезе, заключающейся в том, что масса (масса покоя) и сопряженная ей величина – действие (интервал) являются динамическими переменными. Взаимодействие полей и частиц определяет величины этих переменных. Такая модель является обобщением Специальной теории относительности (СТО). В СТО интервал и масса покоя частиц являются инвариантами, а в предлагаемой МРП [6-10] они могут изменяться. Например, в МРП фотон может приобретать массу (как положительную, так и отрицательную). Такая масса может появляться и изменяться из-за электромагнитного взаимодействия и порождать гравитационные силы. Это позволяет рассматривать гравитацию и электромагнетизм как единое поле в МРП.

Необходимо отметить, что близкая к МРП пятимерная модель была разработана Paul Wesson с соавторами [11-14]. P.Wesson в своих работах предложил использовать в качестве пятой координаты "массу" в качестве координаты, дополнительной ко времени и трем пространственным координатам: [11] стр. 10 "мы ... рассматриваем массу на той же основе, что и время и пространство..." и [11] на стр. 191 уравнение (7.40) "Это означает, что роль незаряженной массы 4D в геометрии 5D играет дополнительная координата".

Такой подход к введению пятой координаты представляется нам нелогичным. Например, это приводит к трудностям при обобщении четырехмерного тензора энергии-импульса на пятимерный тензор энергии-импульса-массы в 5D пространстве. По нашему мнению, масса может рассматриваться как пятая координата, однако не в координатном пространстве. Массу надо рассматривать в пространстве импульсов, а именно как дополнительную величину к энергии и трем компонентам импульса. При этом в координатном пространстве пятая координата должна быть другим значением, которое связывают с массой. В результате рассмотрения массы в качестве пятой координаты помимо времени и пространства

в [11-13] было трудно установить связь массы с экспериментами. Недавно в работе [14] James Overduin (соавтор Paul Wesson) и R.C.Henry предложили такую же идею введения пятой координаты, что и Tsipenyuk D.Yu. and Andreev V.A. в 1999 году [10].

Обзор различных моделей по теме многомерных полей можно найти в книге [15]. Наиболее известные пионерские подходы к построению пятимерных моделей можно найти в работах Klein Felix [16], Einstein [17,22], Klein Oskar [18], Kaluza [19], Fock [20], Mandel [21].

В работах по 5-оптике Румера [23] также вводится пятая координата в виде действия и рассматривается 5-мерное пространство с метрикой (1;4). Однако Румер не рассматривает никаких преобразований в этом пространстве, которые перепутывали бы координату с другими четырьмя координатами пространства Минковского. Поэтому и в сопряженном к 5-мерному координатному пространству, масса в пятиоптике Румера остается постоянной и не преобразуется в энергию и импульс.

В данной работе мы представляем первые экспериментальные результаты измерения параметров локализации СВЧ излучения частотой 38 ГГц и мощностью 4 мВт при распространении в волноводах переменного сечения, заполненных диэлектрическим материалом с большим коэффициентом преломления. Также проводится сравнение между собой величин эффекта ослабления сигнала СВЧ излучения в диэлектрическом листовом поглотителе переменной толщины в зависимости от формы волноводов (сходящиеся или прямоугольные в сечении). Качественная интерпретация результатов проведена на основе ранее опубликованных работ о возможности преодоления кулоновского барьера в рамках МРП [24].

2. ЛОКАЛИЗАЦИЯ И ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ПОЛЕЙ И ЧАСТИЦ В РАМКАХ ПОДХОДА МРП

Локализация полей и частиц, их преобразования в рамках подхода МРП подробно рассмотрены в работах [6-10,24]. Ниже коротко изложены некоторые результаты этих работ, относящиеся к теме настоящей статьи.

Модель расширенного пространства позволяет описать процесс локализации электромагнитного поля при попадании электромагнитной волны из вакуума во внешнее переменное в пространстве поле (например, электрона) или в сходящийся (расширяющийся) волновод.

В МРП рассмотрено обобщение специальной теории относительности Эйнштейна (СТО) на 5-мерное пространство, а точнее говоря на (1+4)-мерное пространство (T, X, Y, Z, S) , обладающее метрикой $(+ - - - -)$. Физическим основанием для такого обобщения служит тот факт, что в СТО массы частиц являются скалярами и не меняются при их упругих взаимодействиях.

Однако хорошо известно, что фотон можно считать безмассовой частицей и описывать плоской волной только в бесконечном пустом пространстве. Если же фотон попадает в среду или оказывается в ограниченном пространстве, например, в резонаторе или волноводе, то он приобретает ненулевую массу. Эта масса может появляться и меняться вследствие электромагнитного взаимодействия и порождать гравитационные силы. Именно данное обстоятельство и позволяет рассматривать гравитацию и электромагнетизм как единое поле.

МРП основано на предположении, что соотношение, связывающее энергию, импульс и массу является 5-мерным, если принять во внимание возможность изменения массы в физических процессах

$$E^2 - c^2 p_X^2 - c^2 p_Y^2 - c^2 p_Z^2 - m^2 c^4 = 0. \quad (1)$$

При этом в МРП длина Лоренц-ковариантного 5-вектора, соответствующего объектам, удовлетворяющим (1), равняется нулю:

$$(ct)^2 - x^2 - y^2 - z^2 - s^2 = 0. \quad (2)$$

Представляется естественным расширить пространство параметров, характеризующих частицу, с учетом того, что при взаимодействии ее масса может меняться.

Приведем простую аналогию. Свободная частица движется по прямой, поэтому, чтобы описать ее поведение, можно ограничиться (1+1)-мерным пространством, образованным

временем T и направлением ее движения X , поскольку остальные координаты Y и Z остаются постоянными. Если же частица начинает взаимодействовать с другими объектами так, что может уйти с прямой и начать двигаться еще и в плоскости (YZ) , то такого пространства уже недостаточно и его приходится расширять до (1+3)-мерного. Точно также и в нашем случае, пока масса частицы не меняется, можно ограничиться пространством 4-мерным Минковского $M(1,3)$, но если она начинает меняться, пространство $M(1,3)$ приходится расширять до 5-мерного $G(T; X, Y, Z, S)$.

В этом пространстве вводится изотропный 5-мерный вектор энергии-импульса массы:

$$\vec{p} = (E/c; p_X, p_Y, p_Z) \quad (3)$$

и 5-мерный изотропный вектор тока, порождающий единое электромагнитно-гравитационное поле:

$$\vec{\rho} = (\vec{j}_0, \vec{j}_1, \vec{j}_4) = \left[\frac{emc}{\sqrt{1-\beta^2}}, \frac{em\vec{v}}{\sqrt{1-\beta^2}}, emc \right]. \quad (4)$$

Аналогично в МРП вводится 5-вектор-потенциал A :

$$A = (\varphi, \vec{A}, A_S) = (A_T, A_X, A_Y, A_Z, A_S). \quad (5)$$

Компоненты такого 5-мерного вектор-потенциала связаны в МРП системой уравнений:

$$\diamond_{(5)} A_T = -4\pi\rho, \quad (6)$$

$$\diamond_{(5)} \vec{A}_{X,Y,Z} = \frac{-4\pi}{c} \vec{j}, \quad (7)$$

$$\diamond_{(5)} A_S = \frac{-4\pi}{c} j_S, \quad (8)$$

$$\diamond_{(5)} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial s^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}. \quad (9)$$

На основе вектор-потенциала (5) в МРП можно построить обычные электрическое и магнитное поля \vec{E} и \vec{H} , а также два новых поля – скалярное Q и векторное \vec{G} , компоненты которых определяются аналогично построению полей в четырехмерном пространстве Минковского:

$$\|F_{ik}\| = \frac{\partial A_i}{\partial x_k} - \frac{\partial A_k}{\partial x_i}; \quad i, k = t, x, y, z, s, \quad (10)$$

$$\|F_{ik}\| = \begin{pmatrix} 0 & -E_x & -E_y & -E_z & -Q \\ E_x & 0 & -H_z & H_y & -G_x \\ E_y & H_z & 0 & -H_x & -G_y \\ E_z & -H_y & H_x & 0 & -G_z \\ Q & G_x & G_x & G_x & 0 \end{pmatrix}. \quad (11)$$

Внешнее воздействие в МРП описывается с помощью поворотов трех гиперболических поворотов (T,X) , (T,Y) , (T,Z) , соответствующих преобразованиям Лоренца в четырехмерном пространстве Минковского $M(1,3)$ и новых типов поворотов – одного гиперболического (T,S) и трех эвклидовых (X,S) , (Y,S) , (Z,S) в расширенном пространстве $G(1,4)$.

Повороты в $G(1,4)$ имеют ясный физический смысл, так например, гиперболические повороты (T,X) , (T,Y) , (T,Z) это просто, согласно (1) и (2), изменение скорости частицы в соответствующем направлении X , Y или Z .

В случае гиперболических поворотов в плоскости (TS) согласно (2) имеет место одновременное изменение массы и энергии частицы. Например, зависимость массы фотона от угла поворота θ определяется формулой $mc^2 = \hbar\omega sh\theta$ [6-10]. Выражение для параметра локализации l через угол θ :

$$l = \frac{2\pi c}{\omega \cdot sh\theta}. \quad (12)$$

Для эвклидовых поворотов в плоскости (XS) зависимость массы фотона от угла поворота ψ определяется формулой $mc^2 = \hbar\omega \sin\psi$, откуда следует выражение для параметра локализации l через угол ψ :

$$l = \frac{2\pi c}{\omega \cdot \sin\psi}. \quad (13)$$

Скорость распространения волны c в вакууме связана с распространением скорости в среде или волноводе v и показателем преломления n соотношением $v = c/n$.

В случае поворотов (XS) фотон под воздействием внешнего поля приобретает массу, связанную с показателем преломления соотношением:

$$m_{(XS)} = \frac{\hbar\omega}{c^2} \cdot \sin\psi = \frac{\hbar\omega}{c^2 n}. \quad (14)$$

Поворот (XS) соответствует в МРП переходу из пространства с одной оптической

плотностью в пространство с другой оптической плотностью. При этом никаких временных процессов не происходит, всё рассматривается в один и тот же момент времени. Поэтому энергия частиц сохраняется, а все происходящие с ними процессы сводятся к внутренним перестройкам. Условно это можно понимать так, что частица, попадая в более плотную среду, деформируется упругим образом, а покидая ее, восстанавливает свои характеристики.

В случае гиперболических поворотов (TS) фотон под воздействием внешнего поля приобретает массу, связанную с показателем преломления соотношением:

$$m_{(TS)} = \frac{\hbar\omega}{c^2} \cdot sh\theta = \frac{\hbar\omega}{c^2} \sqrt{n^2 - 1}. \quad (15)$$

Физический смысл поворотов (TS) в том, что пространственных движений мы не совершаем, все время находимся в одной и той же точке, но оптическая плотность в этой точке с течением времени меняется. В данном случае преобразование (TS) означает переход к другому моменту времени и другой оптической плотности. Это можно интерпретировать так, что в пространстве возникает внешнее поле, которое, действуя на частицу и совершая работу, изменяет ее энергию и массу.

С точки зрения МРП переход из среды с одним показателем преломления в среду с другим показателем преломления можно интерпретировать как движение вдоль пятой координаты Расширенного пространства. Это $(1+4)$ -мерное пространство можно понимать как набор $1+3$ -мерных пространств Минковского, каждое из которых характеризуется некоторым параметром, типа показателя преломления n . И переход из среды с показателем n_1 в среду с показателем преломления n_2 можно интерпретировать как переход в $(1+4)$ -мерном пространстве из одного $(1+3)$ -мерного подпространства в другое $(1+3)$ -мерное подпространство.

Таким образом, геометрия Расширенного пространства оказывается связанной с физикой тех процессов, которые мы изучаем в каждой конкретной задаче. А именно, с полями и средами, которые участвуют в этих процессах. Распределение этих сред и полей в нашем

обычном пространстве Минковского определяет распределение "показателя преломления" в Расширенном пространстве, т.е. его геометрию.

В работе [8] было найдено решение системы уравнений (6)-(8) в виде

$$U(s, x, y, z, t) = u(s, x, y, z) \cdot e^{-iks} \cdot e^{i\omega t}, k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (16)$$

предполагая, что искомая функция стационарна по времени и меняется медленно вдоль оси s по сравнению с изменением вдоль осей x, y, z . В этом случае решение имеет вид 3-мерной гауссовой волны

$$u = u_0 \left(\frac{w_0}{w} \right)^{3/2} \times \exp \left[-i(ks + \varphi) - (x^2 + y^2 + z^2) \left(\frac{1}{w^2} + \frac{ik}{2R} \right) \right]. \quad (17)$$

Здесь w_0 – минимальный радиус волны в точке $s = 0$; w – диаметр волны в точке s_1 и R – радиус кривизны волнового фронта в этой точке.

При попадании плоской электромагнитной волны в среду или внешнее поле МРП предсказывает, что в соответствии с (17) происходит с учетом сделанных выше предположений локализация плоской волны в сферу радиусом w_0 .

Отметим также, что в работе [24] было показано, что поля (11) преобразуются друг в друга при поворотах в $G(1,4)$, что приводит к возможности преодоления кулоновского барьера в рамках МРП.

1) Гиперболические повороты в плоскости (T, X) приводят к следующему преобразованию полей:

$$\vec{E}' = \vec{E} + \frac{1}{c} [v, \vec{H}], \quad \vec{G}' = \vec{G} + \frac{v_s}{c} \vec{E}, \quad (18)$$

$$\vec{H}' = \vec{H}, \quad Q' = Q.$$

2) Гиперболические повороты в плоскости (T, S) приводят к:

$$\vec{E}' = \vec{E} + \frac{v_s}{c} \vec{G}, \quad \vec{G}' = \vec{G} + \frac{v_s}{c} \vec{E}, \quad (19)$$

$$\vec{H}' = \vec{H}, \quad Q' = Q.$$

3) Эвклидовы повороты в плоскости (X, S) приводят к:

$$\vec{E}' = \vec{E} - \vec{u}Q, \quad \vec{G}' = \vec{G} + [\vec{u}, \vec{H}], \quad (20)$$

$$\vec{H}' = \vec{H} + [\vec{u}, \vec{G}], \quad Q' = Q + \frac{1}{c} (\vec{u}, \vec{E}).$$

Здесь v, v_s, u – скорости, соответствующие движению вдоль соответствующей оси в $G(1,4)$.

В [24] показано, что в рамках МРП поле плоской электромагнитной волны \vec{E}, \vec{H} при поворотах в плоскостях $\varphi^{YS} + \varphi^{ZS}$ на специально подобранные углы может полностью перейти в поля G и Q , что позволит преодолеть кулоновский барьер.

3. ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ И РЕЗУЛЬТАТЫ ПЕРВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

3.1. ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Подробное описание созданной экспериментальной установки приведено в работе [1].

Полученные на установке результаты измерений будут сравниваться с результатами расчетов на основе существующих моделей распространения СВЧ излучения и предсказаний на базе МРП. На установке также предполагается измерение параметров локализации СВЧ при попадании излучения в диэлектрические среды с показателем преломления больше единицы.

Схема установки приведена на **Рис. 1**.

СВЧ излучение частотой 38 ГГц генерируется генератором 1 марки Г4-141 (область генерации 36-55 ГГц). Мощность выходного сигнала регулируется от 1 до $4 \cdot 10^{-3}$ Вт, диапазон изменения уровня выходной мощности 30 дБ. Нестабильность частоты выходного не более 10^{-3} . Предел нестабильности уровня выходной мощности ± 0.3 дБ. После генератора СВЧ излучение распространяется по медному посеребренному выходному волноводу 2 длиной

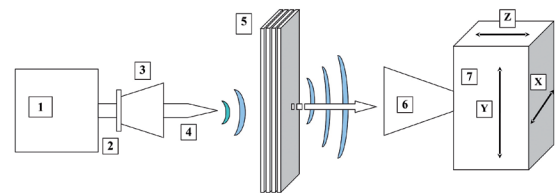


Рис. 1. Схема установки. 1 – генератор СВЧ излучения 38 ГГц, 2 – выходная рупорная антенна, 4 – тefлоновая диэлектрическая вставка постоянного или переменного сечения, 5 – диэлектрический листовой поглотитель СВЧ излучения переменной толщины 0-50 мм, 6 – приемный рупор с приемником СВЧ излучения, соединенный с АЦП и управляющим компьютером, 7 – система 3-мерного X-Y-Z позиционирования приемника.

30 мм, имеющему прямоугольное сечение $a \times b = 5.5 \times 2.5$ мм.

Внутри волновода 2 устанавливается диэлектрический стержень 4, изготовленный из тефлона, полностью заполняющий волновод и выходящий из волновода на 135 мм наружу. Мы использовали два типа диэлектрических тефлоновых стержней различных профилей: №1 с сечением от 5.5×2.5 мм в начале до 0.1×2.5 мм в конце стержня длиной 180 мм и №3 с одинаковым сечением 5.5×2.5 мм вдоль всего стержня длиной 200 мм.

На установке реализована возможность установки рупорной антенны 3 (выходной диаметр 45 мм и длина 75 мм), также как и волновод 2, имеющей толщину стенок 1.2 мм, изготовленный из меди и посеребренный изнутри.

Приемник 6, совмещенный с рупорной антенной (входной диаметр 35 мм, длина 55 мм), может прецизионно перемещаться в трех пространственных направлениях (точность перемещения 0.1 мм в диапазоне 0-140 мм) с помощью системы 3-мерного позиционирования приемника 7. Далее принятый СВЧ сигнал обрабатывался АЦП и передавался на управляющий компьютер.

Для изучения возможного различия поглощения СВЧ излучения в зависимости от степени локализации между излучателем 4 с установленным тефлоновым сердечником с постоянным профилем №1 или переменным профилем №3 и приемником 6, был установлен диэлектрический листовой поглотитель электромагнитного СВЧ излучения 5, состоящий из набора диэлектрических пластин толщиной от 2 до 16 мм. Максимальная толщина наборного листового диэлектрического поглотителя составила 55 мм. Измеренный коэффициент поглощения СВЧ излучения 38 ГГц при изменении суммарной толщины наборного листового диэлектрического поглотителя от 2 до 55 мм составил от 5 до 90% от величины выходного сигнала. При установке максимального уровня выходной мощности сигнала на уровне $4 \cdot 10^{-3}$ Вт амплитуда регистрируемого полезного сигнала достигает уровня 350 мВ на расстоянии около 150 мм.

3.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

На Рис. 2 представлены первые результаты измерения формы вертикальных профилей СВЧ волны частотой 38 ГГц, выходящей из прямоугольного волновода сечением 5.5×2.5 мм, совмещенного с выходным рупором диаметром 45 мм и длиной рупора 60 мм. Входной рупор, совмещенный с датчиком излучения, имел диаметр 35 мм и длину рупора 50 мм.

Вертикальные профили были измерены как посередине пучка в горизонтальном направлении, так и с отстройкой через каждые 5-10 мм от среднего сечения. Представленные на Рис. 2 вертикальные профили волны измерены на различных расстояниях 50, 100 и 150 мм между выходным и входным сечениями рупоров.

На Рис. 2 представлены для сравнения формы профиля волны на разных расстояниях без учета реальной величины принимаемого сигнала. Видно, что на расстоянии 50 мм волна еще не сформировалась окончательно, что соответствует ближней зоне дифракции Френеля для излучения частотой 38 ГГц (длина волны 7.89 мм). Уже на расстоянии 100 мм фронт волны практически сформирован, что соответствует дальней дифракционной зоне Фраунгофера.

Данные результаты хорошо соответствуют теоретическим представлениям о формировании волнового фронта при излучении электромагнитного излучения в зависимости от расстояния по направлению распространения излучения.

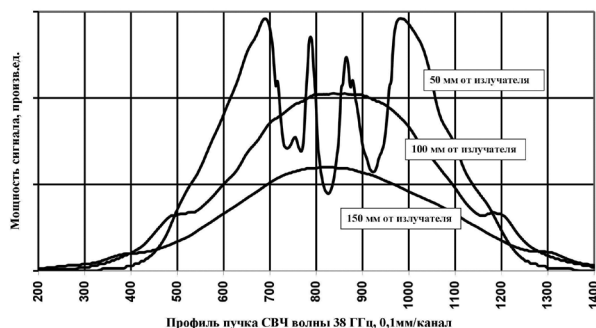


Рис. 2. Сравнение формы профилей пучков СВЧ 38 ГГц (без учета относительной величины сигнала), в зависимости от расстояния от излучателя до приемника 50, 100 и 150 мм. Выходной рупор диаметром 45 мм, длина рупора 60 мм и входной рупор 35 мм, длина рупора 50 мм.

На расстояниях, соответствующих ближней дифракционной зоне, теоретический расчет формы волнового фронта представляет существенные трудности, поэтому большинство измерений мы проводили на расстояниях более 100 мм между излучателем и приемником. В то же время мы были ограничены в возможности измерять волновой фронт на больших расстояниях, так как максимальное возможное прецизионное перемещение приемника 6, используемое на установке, было ограничено 140 мм с точностью позиционирования системы 7 в 0.1 мм, см. Рис. 1.

Для экспериментальной оценки наличия или отсутствия различий степени поглощения электромагнитных волн, обладающих различной степенью локализации в наборных диэлектрических поглотителях различной толщины, была собрана установка, представленная на Рис. 1. Различная форма излучаемой электромагнитной волны создавалась тефлоновыми поглотителями 4, имеющими постоянный или переменный профиль сечения. В зависимости от профиля тефлоновой вставки №1 или №3 в выходной волновод 2 формы волнового фронта излучения на уровне половины интенсивности были различными. На расстоянии 100 мм от внешнего среза тефлоновой вставки после прохождения диэлектрического поглотителя толщиной 18 мм величина вертикального профиля сигнала от прямоугольной вставки №1 составляет 316 ± 3 мм на полувысоте от максимального значения. При этом от вставки №3, имеющей сходящийся профиль сигнала, величина на полувысоте составила 424 ± 3 мм.

На Рис. 3 приведены результаты одного из проведенных экспериментов по поглощению СВЧ излучения частотой 38 ГГц в диэлектрическом поглотителе переменной толщины. В данном эксперименте тефлоновая вставка со сходящимся профилем №3 (от 5.5×2.5 мм в начале до 0.1×2.5 мм в конце) была вставлена в выходной волновод 2 и выступала из него на 125 мм, при этом выходной рупор 3 отсутствовал, см. Рис. 1. Входной рупор прямоугольного сечения 36×30 мм длиной 60 мм, совмещенный с приемником 6, был установлен на расстоянии 100 мм от конца тефлоновой вставки. Наборный

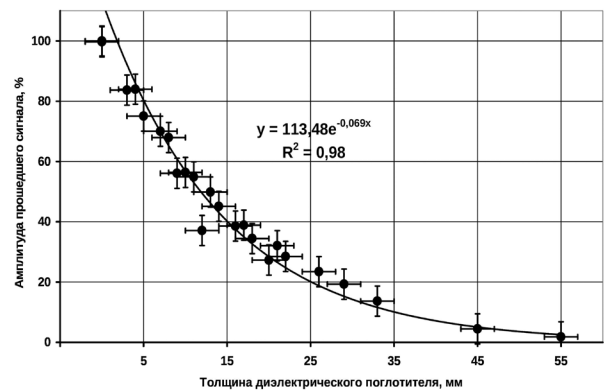


Рис. 3. Зависимость относительной величины прошедшего сигнала СВЧ излучения частотой 38 ГГц от толщины наборного диэлектрического поглотителя.

тефлоновый поглотитель толщиной от 2 до 55 мм юстировался в диапазоне 0.1-4 мм от окончания тефлоновой вставки таким образом, чтобы уровень сигнала в приемнике 6 от прошедшего через поглотитель излучения был максимальным. Для уменьшения уровня помех от рассеянных оборудованием установки СВЧ волн на выходе излучателя и входе приемника крепились специальные поглотители СВЧ излучения, что позволило существенно снизить уровень шума в приемном тракте.

На Рис. 3, кроме экспериментальных данных зависимости величины прошедшего сигнала при использовании тефлоновой вставки сходящегося профиля №3, приведена аппроксимация на основе экспоненциальной формулы полученных данных и величина достоверности данной аппроксимации R^2 . Сравнение полученных формул аппроксимации для тефлоновых вставок №1 (прямоугольное сечение) и №3 (сходящееся сечение) показало различие в степенях показателей экспоненты на уровне 4-5% (-0.069 против -0.074). При этом показатель экспоненты в формуле тренда соответствующей поглощению локализованной волны, выходящей из сходящегося волновода №3, меньше чем показатель экспоненты, получающийся при аппроксимации экспоненциальным законом результатов тефлонового стержня №1, имеющим прямоугольный постоянный профиль.

Точность данных первых экспериментальных результатов и общий объем проведенных

измерений позволяет пока только оценить и ограничить величину полученного эффекта различия в поглощении электромагнитных СВЧ волн в районе 35-50 ГГц с различной степенью локализации сверху величиной около 3-4% для данной геометрии эксперимента.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Получены первые качественные результаты, позволяющие сравнить поглощение электромагнитных волн различной степени локализации в диэлектрическом поглотителе. В рамках МРП распространение электромагнитной волны вдоль оси Z в сходящемся по осям X и Y волноводе переменного сечения, заполненным диэлектриком с показателем преломления больше 1, соответствует случаю комбинации поворотов φ^{YS} , φ^{XS} и γ^{ZS} в плоскостях XS , YS и ZS [6,24]. При комбинации поворотов в различных плоскостях, согласно формализму МРП, плоская электромагнитная волна, состоящая только из компонент \vec{E} , \vec{H} , переходит частично (а при определенных условиях и полностью) в новые поля \vec{G} ; Q .

Так, например, при повороте φ^{YS} происходят следующие изменения компонент:

$$E'_y = \cos \varphi^{YS} E_y + Q \sin \varphi^{YS}; H'_x = H_x \cos \varphi^{YS} - G_z \sin \varphi^{YS};$$

$$Q = Q \cos \varphi^{YS} - \sin \varphi^{YS} E_y; G'_x = G_x \cos \varphi^{YS} - H_z \sin \varphi^{YS}.$$

При повороте φ^{XS} и γ^{ZS} в плоскостях XS и ZS согласно МРП также происходят аналогичные преобразования полей [6-7].

Согласно полученным в МРП качественным оценкам процессов, происходящих при прохождении плоской электромагнитной волны через сходящийся диэлектрический волновод переменного сечения (локализация волны), имеет место возникновение нового полевого объекта, в котором из-за частичного преобразования исходных полей \vec{E} , \vec{H} в новые поля возможно более эффективное преодоление кулоновского барьера в веществе. Как результат, в экспериментах, согласно МРП, должно наблюдаться менее эффективное рассеяние таких локализованных волн по сравнению с нелокализованным электромагнитным излучением [24].

В проведенной нами серии экспериментов получена оценка рассеяния СВЧ излучения

частотой 38 ГГц в диэлектрических поглотителях переменной толщины при различной форме волнового фронта падающей волны (различной степени локализации). В случае, если исходное СВЧ излучение от генератора проходит через сходящийся диэлектрический волновод, зафиксировано меньшее рассеяние излучения при распространении через диэлектрический поглотитель по сравнению с экспериментами, в которых СВЧ от генератора проходило через тefлоновый стержень постоянного сечения.

Для сравнения полученных экспериментальных данных с результатами модельных расчетов мы планируем провести вычисления на основе существующих пакетов программ, например, NEC2, MININEC3, а также HFSS (High Frequency Structure Simulator), IE3D, Microwave Office, Microwave Studio [2-5].

В целях более полного изучения предполагаемого эффекта будут проведены измерения с использованием силиконовых диэлектрических материалов, которые обладают существенно большим показателем преломления для электромагнитных волн в СВЧ диапазоне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ципенюк ДЮ, Державин СИ, Кравченко ЯВ, Богданов МР. Установка для исследования параметров локализации электромагнитной волны в волноводе переменного сечения в рамках предсказаний 5-D модели расширенного пространства. *РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*, 2021, 13(4):407-418. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.407.
2. Описание базовой MMANA-GAL. Веб-сайт разработчика программы MMANA-GAL. DL2KQ & DL1PBD; <http://gal-ana.de/basicmm/ru/>.
3. Гончаренко ИВ. *Антенны КВ и УКВ. Часть 1. Компьютерное моделирование. MMANA*. М., ИП РадиоСофт, журнал "Радио", 2004. 126 с.
4. High Frequency Structure Simulation. *Manuals*, Agilent, 2000.
5. Сиркели АИ, Драч ВЕ. Обзор САПР моделирования СВЧ-устройств.

- Интерактивная наука*, 2017, 1(11):139-141; doi: 10.21661/r-116149.
6. Andreev VA, Tsipenyuk DYU. Electromagnetic field in the extended space 5-dimensional model, its localization and interaction with waveguide. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information technologies*, 2019, 11(2):93-102; doi: 10.17725/rensit.2019.11.093.
 7. Andreev VA, Tsipenyuk DYU. The Mass and Size of Photons in the 5-Dimensional Extended Space Model. *Journal of Modern Physics*, 2016, 7(11):1308-1315; doi: 10.4236/jmp.2016.711116.
 8. Andreev VA, Tsipenyuk DYU. The 5-dimensional Extended space model. Localization of a plane wave and its interaction with a point charged particle. *Pramana-J. Phys.*, 2021, 95:196; doi: 10.1007/s12043-021-02233-7.
 9. Tsipenyuk DYU. Non-isotropic objects in extended space. *Engineering Physics*, 2017, 6:20-26; <http://infiz.tgizd.ru/en/arhiv/16434>.
 10. Tsipenyuk DYU, Andreev VA. Elektrodinamika v rasshirennom prostranstve [Electrodynamics in extended space]. *Preprint IOFAN*, 1999, 9:26; doi: 10.24412/FhITben9-y4 (in Russ.).
 11. Wesson PS. *Space, Time, Matter: modern Kaluza-Klein theory*. Singapore, World Scientific Publ., 1999, 209 p. Available: <https://archive.org/details/spacetimematterm0000wesson>.
 12. Wesson PS. *Five-Dimensional Physics. Classical and Quantum Consequences of Kaluza-Klein Cosmology*. Singapore, World Scientific Publ., 2006, 232 p.
 13. James Overduin, Paul Wesson. Kaluza Klein Gravity. *Physics Reports*, 1997, 283:303-378.
 14. Overduin J, Henry RC. *Physics and the Pythagorean Theorem*. arXiv:2005.10671v2; 2020.
 15. Владимиров ЮС. *Пространство-время: явные и скрытые размерности*. М., ЛИБРОКОМ, 2010, 208 с.
 16. Klein Felix. Über neuere englische Arbeiten zur Gesammelte matematische Abhandlungen. *Zeitschrift für Mathematik und Physik*, 1901, 46:375.
 17. Einstein A. Die Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie. *Annalen der Physik*, 1916, 49:769-822.
 18. Klein Oskar. Quantentheorie und fünfdimensionale Relativitätstheorie. *Zeitschrift für Physik*, 1926, 37(12):895-906; doi: 10.1007/BF01397481.
 19. Kaluza Th. Zum Unitätsproblem in der Physik. *Sitzungsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften*, Berlin, 1921:966-972.
 20. Fock VA. Über die invariante Form der Wellen und der Bewegungsgleichungen für einen geladenen Massenpunkt. *Zeitschrift für Physik*, 1926, 39:226-232.
 21. Mandel H. Über den Zusammenhang zwischen der Einsteinischen Theorie des Fern. Parallelismus und der Fünfdimensionalen Fieldtheorie. *Zeitschrift für Physik*, 1926, 39:136-145.
 22. Einstein A, Bergmann P. Generalization of Kaluza's Theory of Electricity. *Ann. Math., Ser. 2*, 1938, 39:683-701.
 23. Румер ЮБ. *Исследования по пятимерной оптике*. М., URSS, 2010, 152 с.
 24. Andreev VA, Tsipenyuk DYU. Tunneling of the potential barrier and particle's size in the Extended Space Model. *Proc.Int.Conf. PIRT-2015*, 2015, 20-32. DOI: 10.18698/2309-7604-2015-1-20-32.

Кравченко Ярослав Викторович

к.ф.-м.н., с.н.с.

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

Москва 119991, Россия

E-mail: kravch@kapella.gpi.ru

Ципенюк Дмитрий Юрьевич

к.ф.-м.н., с.н.с.

Московский политехнический университет

Москва 107023, Российская Федерация

Всероссийский институт научной и технической информации РАН

Москва 125190, Россия

E-mail: Dimat777@list.ru

Воропинов Андрей Васильевич

к.т.н.

Laser Graphic Art Ltd.

Москва 105318, Россия

E-mail: avv@lasergraphicart.com

DOI: 10.17725/rensit.2023.15.215

Методы и особенности измерения теплового сопротивления интегральных СВЧ-усилителей на гетеропереходных биполярных транзисторах

¹Сергеев В.А., ^{1,2}Смирнов В.И., ¹Гавриков А. А.

¹Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Ульяновский филиал, <http://www.ulireran.ru/>

Ульяновск 432071, Российская Федерация

²Ульяновский государственный технический университет, <https://www.ulstu.ru/>

Ульяновск 432027, Российская Федерация

E-mail: sva@ulstu.ru, smirnov-vi@mail.ru, a.gavrikoff@gmail.com

Поступила 11.06.2023, рецензирована 16.06.2023, принята 23.06.2023

Аннотация: Описаны метод измерения теплового сопротивления (ТС) полупроводниковых приборов (ППП) по ОСТ 11 0944-96 и оригинальный модуляционный метод, реализованные в разработанном авторами аппаратно-программном комплексе. В обоих методах ППП разогревается импульсной мощностью, а температура его активной области (перехода) определяется по изменению температурочувствительного параметра (ТЧП) – напряжения на ППП при малом токе, пропускаемом через ППП в паузах между импульсами греющего тока. Погрешность измерения ТС стандартным методом сильно зависит от выбора длительности импульсов греющего тока и времени задержки при измерении напряжения на ППП после выключения греющего тока. В модуляционном методе длительность импульсов греющего тока изменяют по гармоническому закону, и по результатам измерения напряжения на ППП при прохождении греющего и измерительного тока определяют модуль теплового импеданса ППП как отношение первой гармоники температуры перехода к первой гармонике греющей мощности. По частотной зависимости модуля теплового импеданса определяют компоненты ТС объекта, при этом существенно снижаются требования к поддержанию температуры корпуса прибора и, как следствие, снижается погрешность измерения ТС. Приведены результаты сравнительных измерений ТС интегральных СВЧ-усилителей (усилительных каскадов) на InGaP/GaP ГБТ стандартным и модуляционным методом при различных значениях амплитуды греющего тока. Показано, что результаты измерения ТС интегральных СВЧ-усилителей обоими методами хорошо согласуются между собой. Установлено что с ростом амплитуды греющего тока происходит уменьшение ТС переход-корпус интегральных СВЧ-усилителей, что обусловлено выравниванием токораспределения в структуре ГБТ при нагреве.

Ключевые слова: интегральные СВЧ-усилители мощности, гетеробиполярные транзисторы, тепловые параметры, измерение, модуляционный метод

УДК 621.382.32

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда № 22-29-01134, <https://rscf.ru/project/22-29-01134/>.

Для цитирования: Сергеев В.А., Смирнов В.И., Гавриков А. А. Методы и особенности измерения теплового сопротивления интегральных СВЧ-усилителей на гетеропереходных биполярных транзисторах. РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии, 2023, 15(3):215-222. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.215.

Methods and features of measuring the thermal resistance of integrated microwave amplifiers on heterojunction bipolar transistors

¹Viacheslav A. Sergeev, ^{1,2}Vitaliy I. Smirnov, ¹Andrey A. Gavrikov

¹Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of RAS, Ulyanovsk Branch, <http://www.ulireran.ru/>
Ulyanovsk 432071, Russian Federation

²Ulyanovsk State Technical University, <https://www.ulstu.ru/>
Ulyanovsk 432027, Russian Federation

E-mail: sva@ulstu.ru, smirnov-vi@mail.ru, a.gavrikoff@gmail.com

Received May 9, 2023, peer-reviewed May 16, 2023, accepted May 23, 2023

Abstract: The method of measuring the thermal resistance (TR) of semiconductor devices (SD) according to OST 11 0944-96 and the original modulation method implemented in the hardware and software package developed by the authors are described. In both methods, the SD is heated by pulsed power, and the temperature of its active region (transition) is determined by a change in the temperature-sensitive parameter (TSP) - the voltage at the SD at a low current passed through the SD in the pauses between the pulses of the heating current. The measurement error of the vehicle by the standard method strongly depends on the choice of the duration of the heating current pulses and the delay time when measuring the voltage at the SD after switching off the heating current. In the modulation method, the duration of the heating current pulses is changed according to the harmonic law, and according to the results of measuring the voltage at the SD during the passage of the heating and measuring current, the modulus of the thermal impedance of the SD is determined as the ratio of the first harmonic of the transition temperature to the first harmonic of the heating power. According to the frequency dependence of the thermal impedance module, the components of the vehicle of the object are determined, while the requirements for maintaining the temperature of the device body are significantly reduced and, as a result, the measurement error of the vehicle is reduced. The results of comparative measurements of the TR of integrated microwave amplifiers (amplifying cascades) on InGaP/GaP HBT by the standard and modulation method at different values of the amplitude of the heating current are presented. It is shown that the results of measuring the TR of integrated microwave amplifiers by both methods are in good agreement with each other. It is established that with an increase in the amplitude of the heating current, the TR junction-case of integrated microwave amplifiers decreases, which is due to the alignment of current distribution in the structure of the GBT during heating.

Keywords: integrated microwave power amplifiers, heterobipolar transistors, thermal parameters, measurement, modulation method

UDC 621.382.32

Acknowledgments: The work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 22-29-01134).

For citation: Vyacheslav A. Sergeev, Vitaliy I. Smirnov, Andrey A. Gavrikov. Methods and features of measuring the thermal resistance of integrated microwave amplifiers on heterojunction bipolar transistors. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information Technologies*, 2023, 15(3):215-222e. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.215.

СОДЕРЖАНИЕ

- | | |
|---|---|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. ВВЕДЕНИЕ (217) 2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛООВОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СВЧ-УСИЛИТЕЛЕЙ (217) 3. АППАРАТНО-ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛООВОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ (218) | <ol style="list-style-type: none"> 4. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛООВОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ СВЧ-УСИЛИТЕЛЯ СТАНДАРТНЫМ МЕТОДОМ (219) 5. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛООВОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ МОДУЛЯЦИОННЫМ МЕТОДОМ (220) 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (221) <p>ЛИТЕРАТУРА (221)</p> |
|---|---|

1. ВВЕДЕНИЕ

СВЧ-усилители мощности на гетеробиполярных транзисторах (ГБТ) находят широкое применение в различных радиоэлектронных системах, работающих в S - и L -диапазонах [1,2]. Одной из ключевых проблем для этого класса приборов является отвод тепла от кристаллов, поскольку коэффициент полезного действия СВЧ-усилителей мощности существенно меньше единицы [1,2]. При этом реальные тепловые параметры модулей СВЧ-усилители мощности могут существенно отличаться от расчетных, поэтому необходим контроль их тепловых параметров как на предприятиях-изготовителях, так и на входном контроле предприятий-производителей радиоэлектронной аппаратуры с использованием таких устройств.

Для контроля тепловых параметров СВЧ-усилители мощности используют методы ИК-термометрии [3,4], рамановской термометрии [5], или спектроскопии фотопроводимости [6]. Эти методы имеют невысокую точность, и очевидно, непригодны для полностью готовых изделий в закрытых корпусах.

Цель данной работы заключалась в апробации методов косвенного измерения тепловых параметров интегральных СВЧ-усилителей мощности на ГБТ стандартным и модуляционным методом при различных токах и в анализе полученных зависимостей.

2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛООВОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СВЧ-УСИЛИТЕЛЕЙ

Тепловые свойства полупроводниковых приборов принято характеризовать тепловым сопротивлением (ТС) "переход-корпус" R_{Tjc} , определяемым как отношение приращения температуры ΔT_j p - n -перехода ГБТ к рассеиваемой в нем тепловой мощности:

$$R_{Tjc} = \frac{T_j - T_c}{P} = \frac{\Delta T_j}{P},$$

где T_j – температура p - n -перехода транзистора, входящего в состав усилителя; T_c – фиксированная температура корпуса; P – мощность, рассеиваемая в усилителе.

Согласно ОСТ 11 0944-96 [7] для БТ и ГБТ используют импульсный режим разогрева

объекта измерения, включенного по схеме с общей базой. Температура перехода T_j определяется в паузах между импульсами греющего тока I_{heat} путем измерения температурочувствительного параметра (ТЧП), линейно зависящего от температуры перехода T_j . В качестве ТЧП для БТ и ГБТ используют прямое напряжение U_{cb} на эмиттерном переходе при протекании через него малого фиксированного измерительного тока. Погрешность измерения ТС данным методом по оценкам [7] составляет более 12% с доверительной вероятностью 0.95. Одной из причин этого является переходный электрический процесс, возникающий при переключении БТ или ГБТ из режима разогрева в режим измерения ТЧП [8]. Другой причиной является неопределенность задания длительности греющих импульсов, которая согласно стандарту [7] должна в 3-5 раз превышать тепловую постоянную "переход-корпус" τ_{Tjc} , но методики измерения τ_{Tjc} в стандарте не представлено.

Эти недостатки отсутствуют в модуляционном методе с нагревом объекта импульсами греющего тока, длительность которых изменяют по гармоническому закону [9]:

$$\tau(t) = \tau_{av} (1 + a \sin 2\pi f t),$$

где τ_{av} – средняя длительность импульсов; a , f – коэффициент и частота модуляции греющей мощности. Модуляция греющей мощности вызывает синусоидальные колебания средней за период температуры перехода T_j , со сдвигом φ по фазе относительно переменной мощности:

$$T_j(t) = T_{j0} + T_m \sin(2\pi f t - \varphi),$$

где T_{j0} – постоянная составляющая температуры перехода; T_m – амплитуда переменной составляющей температуры перехода на частоте модуляции f .

Тепловой импеданс определяется как отношение амплитуд переменных составляющих температуры перехода и греющей мощности. Зависимость теплового импеданса от частоты модуляции греющей мощности имеет особенности в виде пологих участков и точек перегиба, определяемых компонентами ТС объекта [10]. Модуляционный метод по сравнению со стандартным методом имеет

ряд преимуществ [11]: он позволяет измерять компоненты ТС, и в этом методе существенно снижены требования по поддержанию температуры корпуса объекта постоянной. Оба метода реализованы в аппаратно-программном комплексе, включающем в себя микропроцессорный измеритель теплового сопротивления, компьютер и специализированное программное обеспечение [11].

3. АППАРАТНО-ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛООВОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

Модуляционный метод измерения ТС реализован в аппаратно-программном комплексе (АПК), функциональная схема которого представлена на **Рис. 1**. АПК работает следующим образом. Оператор вводит данные о режимах и параметрах измерения, которые посредством USB-интерфейса передаются в измеритель микроконтроллеру. Микроконтроллер совместно с цифровым потенциометром (ЦП) и источником греющего тока I_{heat} формирует импульсы с установленными оператором амплитудой, периодом следования и частотой широтно-импульсной модуляции. Импульсы греющего тока, проходящие по цепи коллектор-эмиттер транзистора, нагревают объекта измерения мощностью, изменяющейся по гармоническому закону. Определение амплитуды переменной составляющей мощности производится на основе установленной оператором амплитуды импульсов греющего тока и измеренного напряжения на объекте, которое через дифференциальный усилитель (ДУ) поступает на вход встроенного в микроконтроллер аналого-цифрового преобразователя (АЦП).

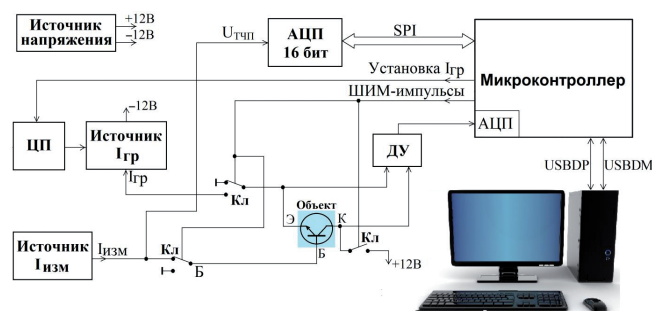


Рис. 1. Функциональная схема аппаратно-программного комплекса.

Воздействие на объект переменной мощности, изменяющейся по гармоническому закону, вызывает изменение температуры активной области кристалла транзистора ($p-n$ -перехода) по такому же закону, но со сдвигом по фазе относительно греющей мощности. Измерение температуры перехода осуществляется косвенным способом на основе измерения температурочувствительного параметра (ТЧП), в качестве которого используется прямое напряжение U_{eb} между эмиттером и базой транзистора при протекании через эмиттерный переход фиксированного измерительного тока I_{meas} . Температура перехода измеряется в паузах между греющими импульсами с временной задержкой относительно их заднего фронта, необходимого для завершения переходных электрических процессов. Измерение температуры перехода производится 16-разрядным АЦП, взаимодействующим с микроконтроллером посредством последовательного периферийного интерфейса SPI (Serial Peripheral Interface). Чтобы обеспечить протекание импульсов греющего тока через транзистор по цепи "коллектор-эмиттер", а в паузах между импульсами – по цепи "база-эмиттер", используются электронные переключатели Кл на полевых транзисторах, управляемые микроконтроллером.

С помощью АПК можно производить измерения ТС не только модуляционным методом, но и стандартным методом по ОСТ 11 0944-96, использующим нагрев объекта серией импульсов греющего тока с постоянной длительностью. Поскольку длительность греющих импульсов должна быть такой, чтобы кристалл успевал выходить в стационарный температурный режим, а температура корпуса оставалась бы при этом неизменной, то в АПК для определения этой оптимальной длительности предусмотрен специальный режим. Он основан на измерении и анализе переходной тепловой характеристики (ПТХ), то есть зависимости $Z_t(\tau)$ переходного ТС от длительности τ импульсов греющего тока и включает в себя пропускание через объект греющих импульсов с увеличивающейся по логарифмическому закону длительностью. При этом пауза между импульсами в 4-5 раз

превышает длительность импульсов, что вполне достаточно для того, чтобы температура кристалла после каждого импульса возвращалась к исходному значению. После каждого греющего импульса с некоторой временной задержкой производится измерение отклика на это воздействие – изменение температуры перехода. Для определения оптимальной длительности импульсов применяется сглаживание и дифференцирование измеренной ПТХ.

4. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛООВОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ СВЧ-УСИЛИТЕЛЯ СТАНДАРТНЫМ МЕТОДОМ

Объектами исследования являлись интегральные СВЧ усилители на основе InGaP/GaP ГБТ типа MMG3014NT1 с предельной частотой 4 ГГц и максимальным рабочим током 300 мА [12]. При измерениях объект подключался к источнику греющих импульсов по схеме с общей базой. Разогрев осуществлялся серией импульсов греющего тока, протекающих по цепи "коллектор-эмиттер". Напряжение U_{cb} , используемое в качестве ТЧП, измерялось с временной задержкой 40 мкс относительно окончания каждого импульса греющего тока. Температурный коэффициент прямого падения напряжения измерялся стандартным методом и для ГБТ MMG3014 равен -1.78 мВ/К.

Для определения оптимальной длительности импульсов греющего тока вначале измерялась переходная тепловая характеристика (ПТХ) путем пропускания импульсов греющего тока, с изменением длительности τ от 0.1 до 300 мс с постоянным по логарифмической шкале шагом 50 импульсов на декаду. Результаты измерения ПТХ представлены в верхнем окне на Рис. 2. Выявление особенностей ПТХ производилось путем вычисления $[dZ_T/d\tau]^{-1}$ как функции длительности импульсов τ . Результат такой обработки ПТХ представлен в нижнем окне на Рис. 2. Максимум графика в нижнем окне соответствует оптимальной длительности импульса, значение которой для исследуемого ГБТ MMG3014 оказалось равно 5.5 мс. При определенной таким образом длительности импульсов и проводились измерения стандартным методом. Тепловое сопротивление R_{Tjc} определялось на основе

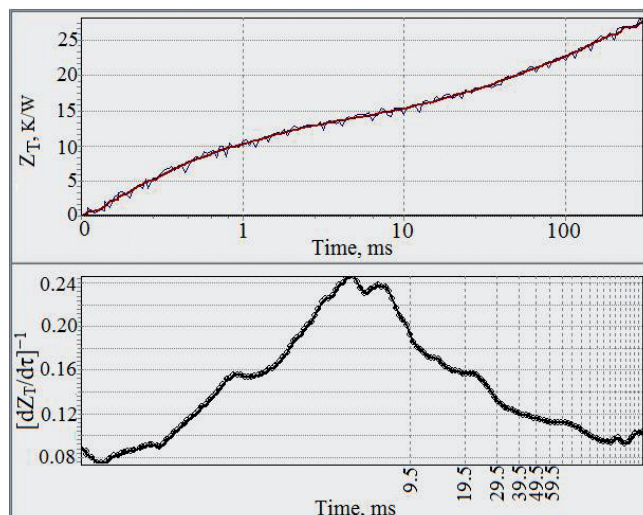


Рис. 2. Переходная тепловая характеристика (вверху) и результат ее обработки (внизу).

вычисления разности температур кристалла до и после греющего импульса с последующим усреднением по всем импульсам. Для устранения влияния на результаты измерения времени задержки использовалась экстраполяция значений ТЧП к моменту окончания каждого греющего импульса; при этом предполагалось, что процесс остывания кристалла объекта описывается корневой зависимостью [8].

Результат измерения ТС СВЧ-усилителя MMG3014 при $I_{heat} = 200$ мА представлен на Рис. 3. Вне зависимости от установленной длительности импульсов напряжение на вершине импульсов измерялось 10 раз с последующим усреднением. Для определения изменения температуры перехода, вызванного воздействием греющего импульса, значение ТЧП измерялось 10 раз до каждого греющего импульса и 130 раз после него. Интервал между соседними измерениями ТЧП составлял 13 мкс,

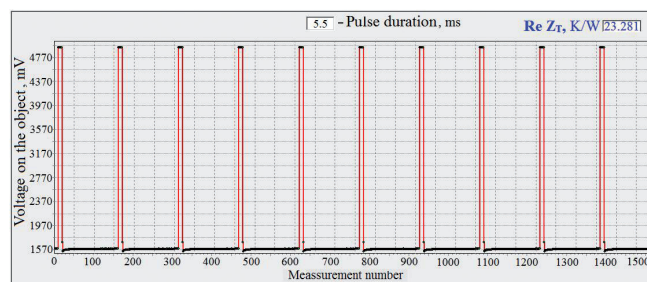


Рис. 3. Форма напряжения на объекте при измерении ТС СВЧ-усилителя MMG3014 стандартным методом при $I_{heat} = 200$ мА.

что определялось возможностями внешнего АЦП и SPI-интерфейса. Измеренное значение ТС при $I_{\text{heat}} = 200 \text{ мА}$ получилось равным 23.28 К/Вт . Измерения ТС при различных значения I_{heat} показали, что с ростом амплитуды I_{heat} значение R_{Tjc} существенно уменьшается.

5. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛООВОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ МОДУЛЯЦИОННЫМ МЕТОДОМ

В этом методе объект разогревается последовательностью импульсов греющего тока с заданным периодом следования и изменяющейся по гармоническому закону длительностью. Для определения R_{Tjc} измерялась зависимость вещественной части $\text{Re } Z_T(f)$ теплового импеданса от частоты модуляции греющей мощности f (верхнее окно на Рис. 4). Точка перегиба на зависимости $\text{Re } Z_T(f)$ определяется тепловым сопротивлением "переход-корпус" R_{Tjc} . Для определения этой компоненты строился график зависимости обратной производной $\text{Re } Z_T(f)$ по частоте от $\text{Re } Z_T$ (нижнее окно на Рис. 4). Максимум на графике соответствует компоненте ТС R_{Tjc} .

Для оценки неоднородности распределения греющего тока по структуре кристалла

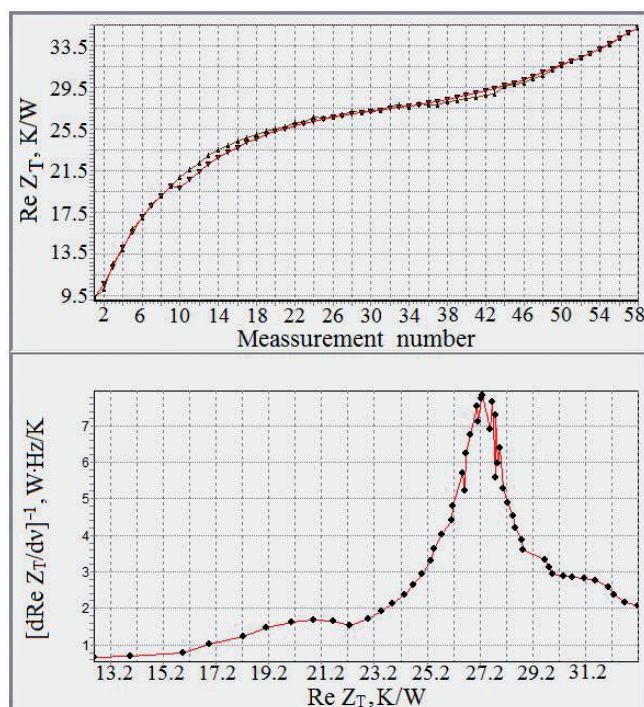


Рис. 4. Частотная зависимость вещественной части $\text{Re } Z_T(f)$ теплового импеданса СВЧ-усилителя ММГ3014.

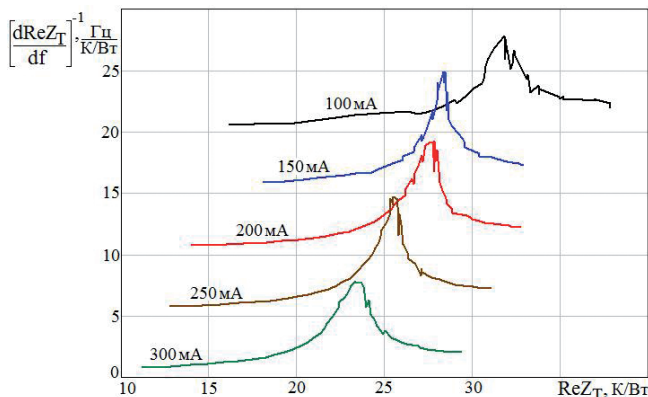


Рис. 5. Зависимость $(d\text{Re } Z_T/df)^{-1}$ от вещественной части теплового импеданса $\text{Re } Z_T$ СВЧ-усилителя ММГ3014 при различных амплитудах I_{heat} .

СВЧ-усилителя ММГ3014 были произведены измерения зависимости $\text{Re } Z_T(f)$ при различных значениях амплитуды импульсов греющего тока. Результаты обработки полученных зависимостей представлены на Рис. 5. Для удобства восприятия графиков все они сдвинуты относительно друг друга по оси ординат на 5 единиц. Видно, что с увеличением I_{heat} от 100 до 300 мА максимумы, положение которых относительно оси $\text{Re } Z_T$ определяет тепловое сопротивление R_{Tjc} , сдвигаются к началу оси абсцисс. Это указывает на то, что с ростом амплитуды импульсов греющего тока значения теплового сопротивления R_{Tjc} СВЧ-усилителя мощности на ГБТ существенно уменьшаются.

Результаты измерений R_{Tjc} при разных значениях I_{heat} , полученные модуляционным методом, приведены на Рис. 6. Сплошной линией 1 показан результат обработки значений R_{Tjc} , полученных модуляционным методом, по методу наименьших квадратов. Линией 2 показан результат обработки значений R_{Tjc} , полученных стандартным методом. Видно, что характер зависимости R_{Tjc} от I_{heat} для обоих методов одинаков, но между измеренными значениями R_{Tjc} имеется существенное различие. Причиной такого различия является то, что усилитель мощности кроме кристалла, в котором сформирован ГБТ, имеют согласующие элементы, обладающие активным и емкостным сопротивлением. При использовании модуляционного метода объект нагревается последовательностью

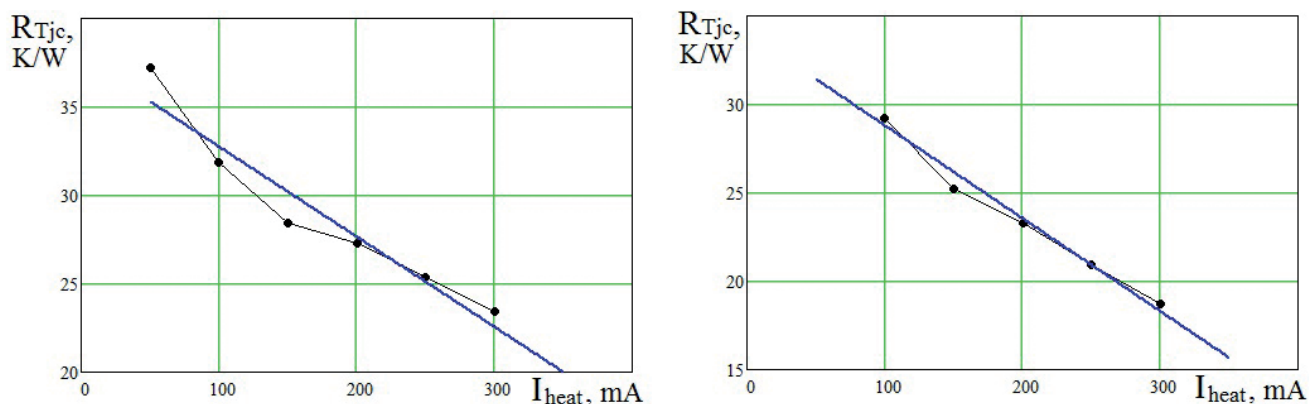


Рис. 6. Зависимость теплового сопротивления СВЧ-усилителя MMG3014, измеренного различными методами, от амплитуды импульсов греющего тока: 1 – стандартный метод; 2 – модуляционный метод.

импульсов с периодом следования около 100 мкс, а при использовании стандартного метода – одиночными импульсами длительностью несколько миллисекунд. Из-за различного характера протекания тока через согласующие емкостные элементы кристалл ГБТ серий коротких импульсов тока нагревается сильнее, чем при нагреве одиночными импульсами.

Кроме того из таблицы видно, что тепловое сопротивление R_{Tjc} СВЧ-усилителя на ГБТ MMG3014 заметно уменьшается с увеличением амплитуды греющего тока. Одним из наиболее вероятных механизмов такого уменьшения является выравнивание токораспределения в гребенчатой структуре ГБТ при нагреве [13,14]. Одной из основных причин неоднородного токораспределения в гребенчатых структурах БТ и ГБТ в активном режиме работы является падение напряжения на сопротивлении токоведущих эмиттерных дорожек металлизации в соотношении с тепловым потенциалом [14]. С увеличением температуры структуры и теплового потенциала влияние падения напряжения на сопротивлении металлизации снижается и неоднородность плотности тока в структуре уменьшается. Таким образом, крутизна токовой зависимости R_{Tjc} может служить косвенным диагностическим параметром сопротивления токоведущей металлизации и неоднородности токораспределения в структуре ГБТ.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены результаты сравнительных измерений ТС переход-корпус интегральных СВЧ-усилителей (усилительных каскадов) на

InGaP/GaP ГБТ стандартным и модуляционным методом при различных значениях амплитуды греющего тока. Показано, что результаты измерения ТС переход-корпус интегральных СВЧ-усилителей обоими методами хорошо согласуются между собой. Установлено что с ростом амплитуды греющего тока происходит уменьшение ТС переход-корпус интегральных СВЧ-усилителей, что вероятно обусловлено выравниванием токораспределения в структуре ГБТ при нагреве.

Таким образом, крутизна токовой зависимости R_{Tjc} может служить косвенным диагностическим параметром неоднородности токораспределения в структуре ГБТ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сечи Ф, Буджатти М. *Мощные твердотельные СВЧ-усилители*. Москва, Техносфера, 2015, 416 с.
2. Ретнюк В. Выбор технологии СВЧ-транзисторов для использования в усилителях мощности. *СВЧ-электроника*, 2018, 2:4-6.
3. Сергеев ВА, Ходаков АМ, Тарасов РГ. Расчет и измерение тепловых параметров монолитных интегральных схем СВЧ-усилителей в составе выходных усилителей мощности X-диапазона. *Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]*, 2019, № 8.
4. Mahalingam M, Mares E. Infrared temperature characterization of high power RF devices. *IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest*, 2001, 3:2199-2202.

5. He J, Mehrotra V, Shaw MC. Ultra-high resolution temperature measurement and thermal management of RF power devices using heat pipes. *Proceedings 11th International Symposium on Power Semiconductor Devices and ICs (ISPSD'99)*, 1999:145-148.
6. Cinà L, Di Carlo A, Reale A. Thermal Model of High-Power Amplifiers Based on Time-Dependent Temperature Profiles Measured by Photoconductance. *IEEE Transactions on Electron Device*, 2018, 65(5):1739-1744.
7. ОСТ 11 0944-96 ОСТ 11 0944-96. *Микросхемы интегральные и приборы полупроводниковые. Методы расчета, измерения и контроля теплового сопротивления*. Москва, ГУП НПП Пульсар, 1997, 110 с.
8. Blackburn DL, Oettinger FF. Transient Thermal Response Measurements of Power Transistors. *IEEE Transactions on Industrial Electronics. Control Instruments*, 1976, 2:134-142.
9. Smirnov VI, Sergeev VA, Gavrikov AA, Shorin AM. Modulation method for measuring thermal impedance components of semiconductor devices. *Microelectronics Reliability*, 2018, 80:205-212.
10. Смирнов ВИ, Гавриков АА, Шорин АМ. Метод измерения компонент теплового сопротивления полупроводниковых приборов и его практическая реализация. *Автоматизация процессов управления*, 2017, 2(48):98-105.
11. Смирнов ВИ, Сергеев ВА, Гавриков АА, Тарасов РГ. Сравнительный анализ методов измерения тепловых параметров интегральных СВЧ-усилителей мощности на биполярных транзисторах. *Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]*, 2022, №8. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/aug22/11/text.pdf>.
12. Freescale Semiconductor Technical Data: Document Number: MMG3014NT1 Rev. 5, 3/2016.
13. Sergeev VA, Khodakov AM. Two-Section Model of the Current Distribution in Strip Layouts of Bipolar and Hetero-Bipolar Microwave Transistors. *Journal of Communications Technology and Electronics*, 2022, 67(11):1400-1405.
14. Sergeev VA, Hodakov AM. Thermoelectric model of a heterojunction bipolar transistor taking into account the voltage drop on the current-carrying metallization. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information technologies*, 2022, 14(2):103-110e. DOI: 10.17725/rensit.2022.14.103.

Сергеев Вячеслав Андреевич

д.т.н., проф., член-корр. РАЕН

УФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

48/2, ул. Гончарова, Ульяновск 432071, Россия

E-mail: sva@ulstu.ru

Смирнов Виталий Иванович

д.т.н., проф.

УФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

48/2, ул. Гончарова, Ульяновск 432071, Россия

E-mail: smirnov-vi@mail.ru

Гавриков Андрей Анатольевич

к.т.н., с.н.с.

УФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

48/2, ул. Гончарова, Ульяновск 432071, Россия

E-mail: a.gavrikoff@gmail.com

DOI: 10.17725/rensit.2023.15.223

Особенности функционирования СВЧ-радиометров в условиях внешних помех

Сидоров И.А., Гудков А.Г., Чижиков С.В., Леушин В.Ю.

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, <https://bmstu.ru/>
Москва 105005, Российская Федерация

E-mail: igorasidorov@yandex.ru, profgudkov@gmail.com, chizikov95@mail.ru, ra3bu@yandex.ru

Поступила 27.05.2023, рецензирована 05.06.2023, принята 13.06. 2023

Представлена действительным членом РАЕН В.В. Колесовым

Аннотация: Рассматривается влияние внешних помех на чувствительность и динамический диапазон СВЧ-радиометра. Приводятся результаты экспериментального исследования помеховой обстановки в диапазоне до 3 ГГц. Анализируется диаграмма спектральной плотности помех, примыкающих к радиоастрономическим окнам. Исследуются особенности реальных наблюдаемых помех. Приводится классификация возможных помех по их характеристикам. Рассмотрены алгоритмы дискриминации различных видов помех. Оценивается чувствительность и динамический диапазон СВЧ-радиометра при использовании алгоритма подавления импульсных помех.

Ключевые слова: СВЧ-радиотермограф, импульсные помехи, узкополосные помехи, чувствительность радиометра, динамический диапазон

УДК 612.087

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского Научного фонда (проект №19-19-00349П).

Для цитирования: Сидоров И.А., Гудков А.Г., Чижиков С.В., Леушин В.Ю. Особенности функционирования СВЧ-радиометров в условиях внешних помех. *РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*, 2023, 15(3):223-234. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.223.

Specific of microwave radiometers operation on the external distortions conditions

Igor A. Sidorov, Alexander G. Gudkov, Sergey V. Chizhikov, Vitaly Yu. Leushin

Bauman Moscow State Technical University, <https://bmstu.ru/>
Moscow 105005, Russian Federation

E-mail: igorasidorov@yandex.ru, profgudkov@gmail.com, chizikov95@mail.ru, ra3bu@yandex.ru

Received May 27, 2023, peer-reviewed June 5, 2023, accepted June 13. 2023

Abstract: The influence of external disturbances on the sensitivity and dynamic range of the microwave radiothermograph is considered. The results of an experimental study of the interference situation in the range up to 3 GHz are presented. The diagram of the spectral density of interference adjacent to radio astronomy windows is analyzed. The features of real observed disturbances are investigated. The classification of possible disturbances according to their characteristics is given. Algorithms for discrimination of various types of interference are considered. The sensitivity and dynamic range of the microwave radiometer are evaluated using the pulse noise suppression algorithm.

Keywords: microwave radiothermography, pulse interference, narrowband interference, radiometer sensitivity, dynamic range

UDC 612.087

Acknowledgments: The study was carried out with a grant from the Russian Science Foundation (project No. 19-19-00349P).

For citation: Igor A. Sidorov, Alexander G. Gudkov, Sergey V. Chizhikov, Vitaly Yu. Leushin. Specific of microwave radiometers operation on the external distortions conditions. *RENSIT: Radioelectronics, Nanosystems, Information Technologies*, 2023, 15(3):223-234e. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.223.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (224)
2. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ПОМЕХ НА ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ СВЧ-РАДИОМЕТРА (225)
3. АЛГОРИТМ ДИСКРИМИНАЦИИ ВНЕШНИХ ИМПУЛЬСНЫХ ПОМЕХ (229)
4. ДИСКУССИЯ (232)
5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (233)

ЛИТЕРАТУРА (233)

1. ВВЕДЕНИЕ

СВЧ-радиометр – это высокочувствительный приемник собственного радиотеплового излучения различных физических тел, сред или космических объектов. СВЧ-радиометры применяются в основном в радиоастрономии [1], при дистанционном зондировании земной поверхности и атмосферы из космоса [2], с борта самолета или беспилотного летательного аппарата [3], а также с различных наземных носителей [4]. Особый интерес представляет применение СВЧ-радиометров в медицине, для неинвазивного измерения внутренней температуры тела человека с целью выявления злокачественных новообразований на ранних стадиях развития, когда их терапия особенно эффективна [5-9]. Зондирование СВЧ-радиометрами человеческого тела одновременно в нескольких частотных диапазонах позволяет визуализировать 3D распределение внутреннего теплового поля человека [10].

Входной сигнал СВЧ-радиометра представляет широкополосный шумовой сигнал – радиотепловое излучение,

спектральная плотность которого описывается известной формулой Планка и законом Планка для излучения абсолютно черного тела. Распределение амплитуд теплового шума подчиняется статистике Гаусса и в полосе приема СВЧ-радиометра имеет практически равномерную спектральную плотность, т.е. представляет белый шум. Для случая низких частот формула Планка сводится к формуле Рэлея-Джинса, согласно которой интенсивность теплового излучения прямо пропорциональна температуре тела. Поэтому интенсивность теплового излучения обычно выражают в единицах температуры – градусах по шкале Кельвина. В градусах Кельвина выражают как входной измеряемый сигнал СВЧ-радиометра, так и чувствительность радиометра, под которой понимается минимально обнаружимый сигнал.

Чувствительность или минимально обнаружимый сигнал идеального (без учета флуктуаций коэффициента усиления СВЧ-усилителя) радиометра полной мощности пропорциональна сумме шумовых температур антенны T_a и первого каскада СВЧ усилителя T_n и обратно пропорциональна радиометрическому выигрышу, представляющему корень квадратный из произведения эквивалентной ширины входной приемной полосы Δf на время накопления, или интегрирования протектированного сигнала τ [1].

$$\delta T = \frac{T_a + T_n}{\sqrt{\Delta f \cdot \tau}}. \quad (1)$$

Чувствительность является важнейшей характеристикой СВЧ-радиометра, наряду с динамическим диапазоном, под которым

понимается отношение максимального неискаженного измеряемого сигнала T_{\max} к величине минимально обнаружимого сигнала δT :

$$D_d = \frac{T_{\max}}{\delta T}. \quad (2)$$

Динамический диапазон D_d – безразмерная величина, которую обычно выражают в децибеллах:

$$D_d [dB] = 10 \lg(D_d). \quad (3)$$

Наличие искусственных или естественных помех в полосе приема СВЧ-радиометра ухудшает чувствительность и динамический диапазон радиометра.

Цель настоящей статьи – оценить влияние искусственных или естественных помех в полосе приема СВЧ-радиометра на чувствительность и динамический диапазон радиометра. А также оценить эти параметры при использовании алгоритмов дискриминации некоторых специальных видов помех, например, помех импульсных или узкополосных.

2. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ПОМЕХ НА ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ СВЧ-РАДИОМЕТРА

Под внешними помехами будем понимать любые сигналы естественного или искусственного происхождения, отличные от теплового излучения, попадающие в полосу приема радиометра. К помехам естественного происхождения относится электромагнитное излучение, возникающее при искровых разрядах в атмосфере – молниях. А также излучение, вызванное вспышками на солнце. Под искусственными помехами понимаются любые излучения искусственного происхождения при дуговых разрядах (электросварка), искровых разрядах, например от свечей работающего двигателя внутреннего сгорания, а также любого вида радиопередатчиков, Bluetooth и Wi-Fi устройств и других. Каждый активный или пассивный пользователь радиоэфира

работает в выделенной для него полосе частот. Распределения радиоэфира между пользователями регулируется национальными законодательствами с учетом международных соглашений. Так в Российской Федерации такое распределение определяется таблицей утвержденной Постановлением Правительства Российской Федерации от 18 сентября 2019 года № 1203-47 "Об утверждении Таблицы распределения полос радиочастот между радиослужбами Российской Федерации и признании утратившими силу некоторых постановлений Правительства Российской Федерации". В соответствии с Таблицей ряд частотных диапазонов выделен для работы пассивных средств, радиометров и радиотелескопов, поэтому эти диапазоны иногда называют "радиоастрономическими окнами". Работа любых активных излучателей в этих диапазонах запрещена. Но выделенные радиоастрономические окна достаточно узки, так в L -диапазоне для радиоастрономии выделены частоты от 1400 до 1427 МГц, то есть всего 27 МГц. Согласно формуле (1) чувствительность радиометра обратно пропорциональна корню квадратному из ширины полосы приема. Поэтому для повышения чувствительности у радиоастрономов есть только два пути повышения чувствительности – уменьшение шумов приемника за счет уменьшения температуры СВЧ-усилителя путем охлаждения до температуры жидкого гелия, путем применения специальной криогенной техники, или увеличения времени накопления. Для радиометров дистанционного зондирования земли с беспилотных летательных аппаратов применение криогенной техники и увеличение времени накопления неприемлемы. Остается расширять приемную полосу, но при этом неизбежно в полосу приема радиометра попадут помехи, созданные активными средствами. Кроме

того, выделенные радиоастрономические окна постоянно сужаются. Так в С-диапазоне совсем недавно было радиоастрономическое окно шириной более 200 МГц. Согласно последней редакции "Таблицы распределения полос радиочастот..." от 200 МГц осталось только 10 МГц от 4990 до 5000 МГц. Освободившиеся частоты отдали для тестирования средств связи по стандарту 5G. Так что радиометры, изготовленные до 2019 года для С-диапазона, теперь работают в условиях помех. Для медицинских радиометров – радиотермографов ситуация с внешними помехами еще хуже. Так для получения информации о тепловых полях тела человека на глубине до 7-10 см. необходимо работать в диапазоне 700 МГц с шириной полосы порядка 200 МГц. В данном диапазоне нет свободных от помех полос. Проблема решается при помощи пассивных средств защиты от помех либо применением специальных помехозащищенных антенн-аппликаторов, либо проведением анализов в специальных экранированных камерах со степенью экранировки более 60 дБ. Следует отметить, что стоимость экранированной камеры почти на порядок превышает стоимость самого радиотермографа. Кроме того, возникают проблемы при ее размещении, сборке и обслуживании, что ограничивает применимость метода. Но даже перечисленных средств бывает недостаточно, кроме того, применение экранированных камер неприемлемо как в радиоастрономии, так и при дистанционном радиометрическом зондировании. Поэтому весьма актуальной становится задача поиска алгоритмов и методик работы радиометров в условиях внешних помех.

Для поиска эффективных алгоритмов работы радиометров в условиях помех необходимо исследовать, с какими именно помехами имеем дело на практике. Для исследования распределения помех по частотам в радиоэфире в диапазоне до 4 ГГц

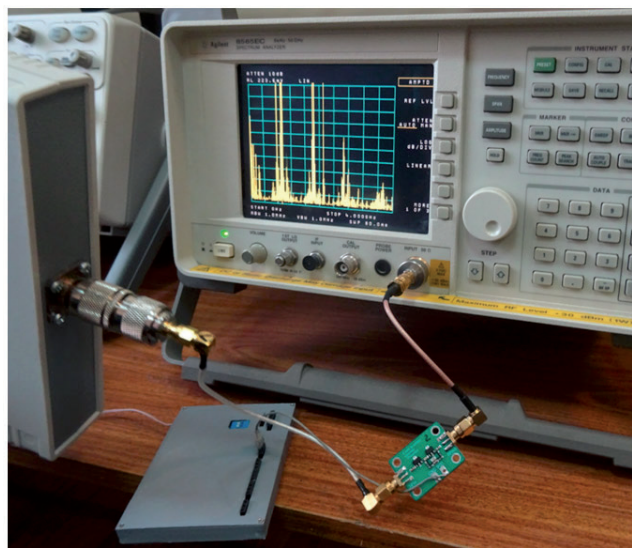


Рис.1. Регистрация спектра помех.

был проведен эксперимент, схема которого показана на Рис. 1.

Сигнал с широкополосной антенны усиливался на 40 дБ малошумящим широкополосным усилителем и подавался на анализатор спектра. Спектрограмма помех представлена на Рис. 2.

Анализ спектрограммы показывает, что весь эфир в диапазоне довольно плотно заполнен помехами (сигналами активных средств). Небольшое окно наблюдается в L-диапазоне и особенно сильные помехи в диапазонах 900 и 1800 МГц – помехи от

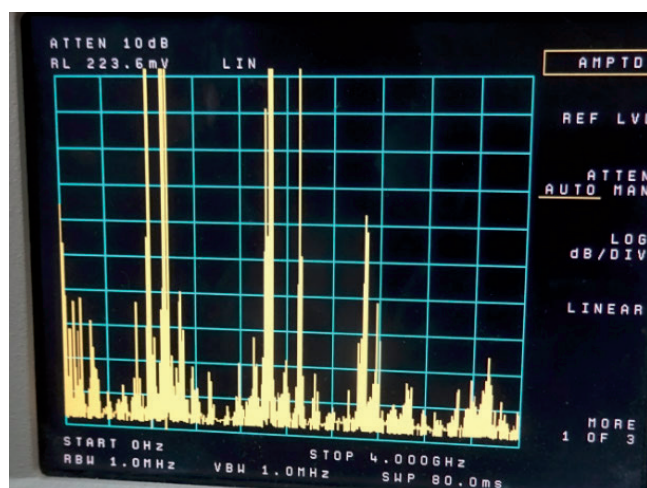


Рис. 2. Спектрограмма помех в диапазоне от 0 до 4 ГГц.

сотовых сетей GSM. Из-за того, что между помехами практически нет свободных промежутков, применение режекторных фильтров для фильтрации помех будет неэффективным. Применение известных алгоритмов подавления помех путем цифровой фильтрации помех также будет неэффективным.

Для исследования характеристик помех во временной области использовался СВЧ-радиометр с двухпорной модуляцией С-диапазона. Схема такого радиометра известна и опубликована [11]. Сигнал с выхода квадратичного детектора подавался на первый канал двухканального осциллографа, на второй канал подавался сигнал управления модуляцией, от которого осуществлялась синхронизация осциллографа. Антенна радиометра либо направлялась в небо для проверки наличия и записи помех, либо закрывалась поглощающим материалом для регистрации шумовой дорожки в отсутствие помех. Одновременно записывался выходной сигнал радиометра после синхронного фильтра и синхронного детектора при времени накопления в одну секунду.

Вид шумовой дорожки (осциллограммы шумового сигнала на выходе квадратичного детектора) в отсутствие внешних помех показан на Рис. 3. На фоне шумовой

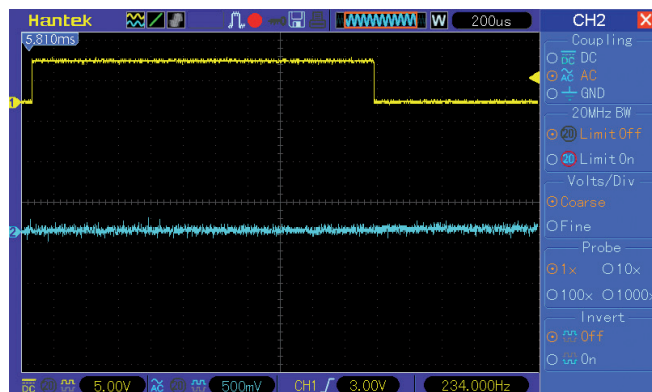


Рис. 3. Вид шумовой дорожки в отсутствие внешних помех.

дорожки показан сигнал управления модуляцией. Шумовой сигнал представляет нормально распределенный случайный процесс. Функция распределения случайного процесса описывается формулой Гаусса:

$$f(U) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(U-U_m)^2}{4\sigma^2}}, \quad (4)$$

где U_m – среднее значение сигнала или математическое ожидание, σ – среднеквадратичное отклонение или дисперсия.

Функция реализации сигнала U , представленная на Рис. 3, представляет зависимость напряжения от времени. Напряжение измеряется в единицах вольт, но может быть пересчитано с градусы по шкале Кельвина благодаря наличию в схеме радиометра двух внутренних эталонных нагрузок с различными и известными температурами. Известно, что 99.7% отсчетов нормально распределенного сигнала укладывается в диапазон $\pm 3\sigma$. Величину шумовой дорожки, представленной на Рис. 3, можно приблизительно оценить величиной в 200 мВ, что соответствует шумовой температуре приблизительно 600 К.

Вид соответствующего Рис. 3 выходного сигнала радиометра представлен копией экрана программы цифровой обработки, получен после интегрирования сигнала в течение одной секунды и представлен на Рис. 4.

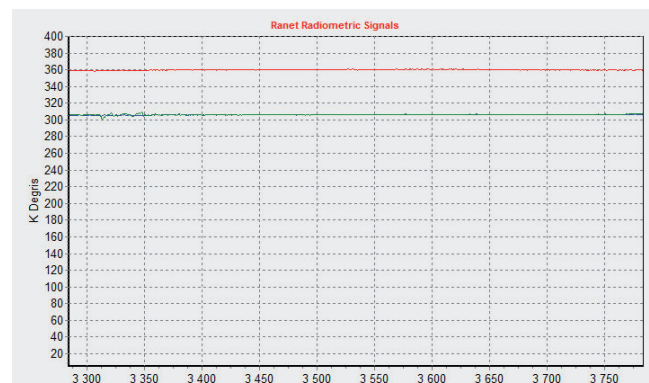


Рис. 4. Вид выходного сигнала радиометра после секундного накопления.

На Рис. 4 представлены графики трех величин. Верхняя прямая красного цвета представляет график значений "горячей" эталонной нагрузки, подогретой на 50 градусов по отношению к "холодной" нагрузке, которая имеет температуру, равную температуре окружающей среды. Температура "черного" тела, закрывавшего антенну от помех, равна температуре "холодной" нагрузки. Поэтому их графики на Рис.4 практически совпадают на уровне 305К. В масштабе графика флюктуации выходного сигнала незаметны, поскольку не превышают 1К.

Наличие внешних помех существенно меняют картину. Поскольку мощность естественных радиотепловых сигналов чрезвычайно мала (порядка -60 дБ), требуется малошумящий СВЧ-усилитель с большим коэффициентом усиления (порядка 80 дБ при полосе приема 50 МГц), чтобы усиленные шумы существенно превосходили бы собственные шумы детектора мощности. При таком усилении практически любой внешний искусственный сигнал превосходит по величине шумовую дорожку теплового излучения, представленную на Рис. 3. Сигнал внешней помехи в худшем случае может перегрузить усилитель первого каскада, когда амплитуда усиленного сигнала помехи достигнет максимального значения выходного сигнала усилителя. В

этом случае говорить о чувствительности радиометра нет смысла. Работать в условиях столь больших помех невозможно. Но на практике часто возникают ситуации, когда насыщение СВЧ-усилителя не наступает, хотя помеха превосходит по величине величину шумовой дорожки. Пример протектированного сигнала в таких условиях представлен на осциллограмме Рис. 5.

Вид выходного сигнала радиометра при наличии внешней помехи представлен на Рис. 6.

Диапазон флюктуаций выходного сигнала в условиях внешних помех превышает 300К. В этом случае минимально обнаружимый сигнал определяется не столько параметрами радиометра, сколько параметрами помехи.

Анализ сигнала, представленного на Рис. 5, показывает, что помеха – это не непрерывный сигнал, а непериодическая последовательности коротких импульсов различной амплитуды. Коротким будем считать импульс помехи, если его длительность меньше периода дискретизации протектированного сигнала. В этом случае помеха попадает только в один отсчет АЦП. Такого вида помехи характерны для некоторых цифровых видов связи и радиолокаторов различного назначения. Если импульсные помехи как на Рис. 5 принимаются непрерывно на протяжении

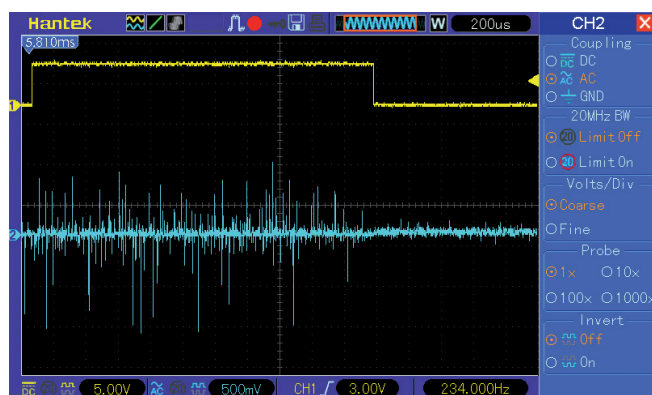


Рис. 5. Вид внешней помехи на выходе квадратичного детектора.

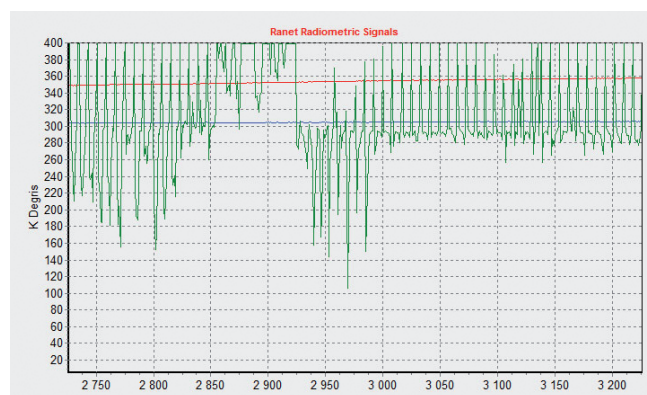


Рис. 6. Выходной сигнал радиометра в условиях внешних помех.

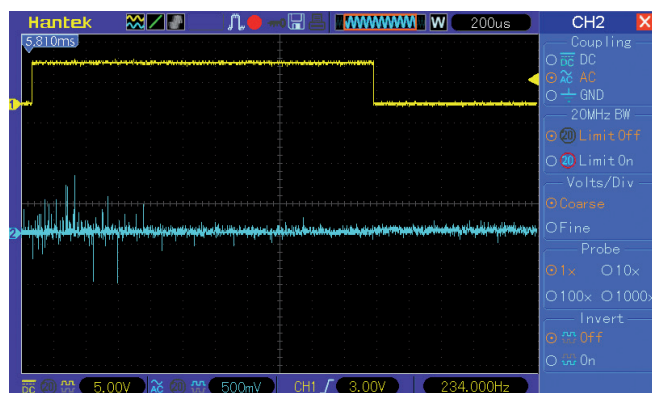


Рис. 7. Пример короткой импульсной помехи.

всего времени накопления сигнала, то учесть их влияние и по возможности устранить его весьма сложно. Возможно это тема будущих исследований. Если помеха принимается лишь часть времени накопления сигнала, то можно предложить алгоритмы выявления, учета и подавления помех данного типа. Пример короткой импульсной помехи представлен на Рис. 7.

Следует отметить, что на практике встречаются не только короткие импульсные помехи, но и более длительные, например как на Рис. 8. Такого типа помехи вероятно тоже можно учесть и подавить, но это тема отдельного исследования.

3. АЛГОРИТМ ДИСКРИМИНАЦИИ ВНЕШНИХ ИМПУЛЬСНЫХ ПОМЕХ

Как было отмечено выше поиск эффективных методов и алгоритмов работы СВЧ-радиометров в условиях внешних помех – актуальная задача. Ей посвящены диссертации и многочисленные статьи

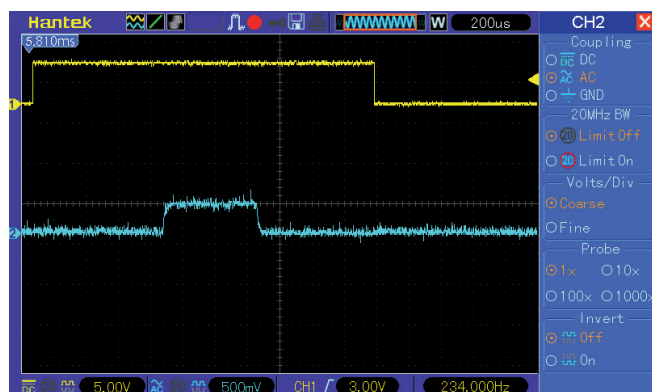


Рис. 8. Пример длинной импульсной помехи.

(например [12]). Но задача столь сложна и многогранна, что общего решения не найдено до сих пор. Ниже рассматривается алгоритм учета влияния внешних помех для частного случая импульсных не непрерывных внешних помех. Алгоритм предполагает выявление наличия внешней помехи, отсеивание отсчетов, содержащих импульсную помеху, дальнейшую обработку оставшихся отсчетов для вычисления антенной температуры. Следует отметить, что для применения алгоритма необходимо иметь зарегистрированные отсчеты сигнала с выхода детектора хотя бы в течение одной секунды. Реализация алгоритма возможна в двух вариантах: в псевдореальном масштабе времени и с постэкспериментальной обработкой зарегистрированного сигнала.

Последетекторная обработка сигнала радиометра предполагает интегрирование аналогового сигнала в течение достаточно длительного по сравнению с периодом модуляции времени или суммирование дискретных цифровых отсчетов после преобразования аналогового сигнала в цифровую форму. При суммировании N независимых отсчетов дисперсия нормального случайного процесса уменьшается в корень квадратный из N раз. Собственно радиометрический выигрыш, представленный знаменателем формулы (1) и есть корень квадратный из числа независимых отсчетов сигнала, в соответствии с теоремой В.А. Котельникова, с точностью до постоянного коэффициента 2.

После суммирования отсчетов невозможно выделить из суммы отсчеты, содержащие помеху. Поэтому алгоритм необходимо применить до интегрирования (суммирования) сигнала. Для этого надо запомнить все отсчеты за время накопления. Темп поступления отсчетов определяется полосой протектированного сигнала.

Обычно она не превышает 50 КГц. Тогда частота дискретизации составит 100 КГц (в соответствии с теоремой В.А. Котельникова), и период дискретизации 10 микросекунд. Модуляционный радиометр с меандровой модуляцией только половину времени периода модуляции принимает сигнал от антенны, а вторую половину сигналы от внутренних эталонов. Запоминать надо только отсчеты сигнала от антенны, поскольку сигналы эталонов не содержат внешних помех и могут накапливаться по известному алгоритму. Обычно развязка между антенным каналом и каналами эталонов определяется качеством СВЧ-модулятора и превосходит 20 дБ. Если же помеха столь велика, что проникает в каналы эталонов, то в канале антенны СВЧ-усилитель точно будет перегружен, и, как отмечалось выше, в этом случае алгоритмы подавления помех не эффективны.

Предлагаемый алгоритм дискриминации помехи на первом этапе предполагает определение параметров сигнала – среднего значения и дисперсии, за определенный небольшой период времени (до 0.1 периода модуляции) при отсутствии помехи. Наличие помехи определяется по присутствию отсчетов, величина которых отклоняется от среднего значения на величину утроенной дисперсии. Если это условие не выполняется, то берутся другие отсчеты за такой же промежуток времени. Если нужного "эталонного" промежутка не удалось обнаружить, то алгоритм неприменим в данной ситуации.

На втором этапе выявляются во всем промежутке накопления сигнала отсчеты, величина которых отклоняется от среднего значения на величину утроенной дисперсии и больше (среднее значение и дисперсия определены на первом этапе). Далее все выявленные отсчеты исключаются из массива данных.

На третьем этапе производится суммирование (усреднение) оставшихся в массиве отсчетов.

Следует отметить, что после применения алгоритма чувствительность радиометра (и соответственно динамический диапазон) несколько ухудшится вследствие уменьшения количества суммируемых за время накопления независимых отсчетов сигнала. Ухудшение тем больше, чем больше количество отсчетов с помехами (чем больше интенсивность помехи). Но это ухудшение все равно меньше, чем ухудшение чувствительности при наличии помехи и без применения алгоритма.

Блок схема алгоритма дискриминации внешней импульсной помехи представлена на **Рис. 9**.

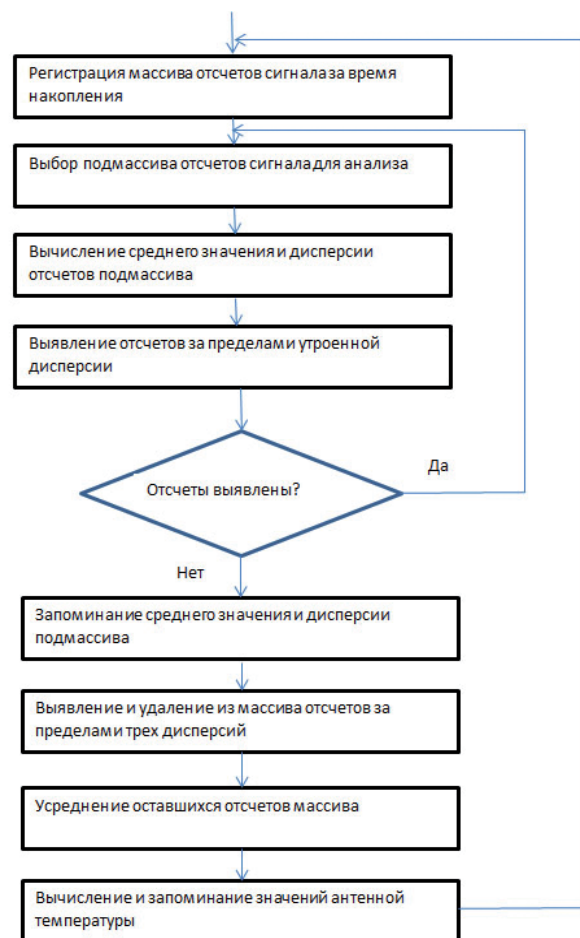


Рис. 9. Алгоритм дискриминации внешних импульсных помех.

В случае неприменимости данного алгоритма предложены два метода, работающие при постоянном наличии помехами.

Первый метод основан на итерационном подавлении помех. Для проверки эффективности алгоритма была разработана специальная программа и на ее основе проведено компьютерное моделирование процесса фильтрации помех. В качестве исходных данных использовался массив данных с параметрами, близкими к параметрам шумового сигнала на выходе квадратичного детектора радиометра с полосой частот около 50 кГц. Период модуляции состоит из четырех интервалов по 256 отсчетов. Период дискретизации 10 мкс. Среднее значение смоделированного сигнала бралось на уровне 300 градусов Кельвина, а дисперсия на уровне 10 градусов. К сгенерированному массиву данных подмешивался дополнительный шумовой процесс, имитирующий импульсную помеху с параметрами: среднее значение (математическое ожидание) на уровне 300 градусов Кельвина и дисперсия 100 градусов. Вводился параметр, характеризующий интенсивность помех, численно равный количеству импульсов помехи (отсчетов) на один период модуляции 256 отсчетов. Сгенерированные данные для параметра 50 импульсов помехи на период модуляции представлены на графике **Рис. 10**, которые похожи на реальные записанные данные, показанные на Рис. 7. Для вычисления



Рис. 10. Сгенерированные данные с импульсными помехами.

математического ожидания и дисперсии применялись разные алгоритмы. Наиболее эффективным оказался итерационный алгоритм, при котором:

1. Вычисляется среднее M и дисперсия D по 256 отсчетам.
2. Выявляются значения сигнала a_i , для которых $|a_i - M| > kD$ заменяются на M .
3. Проверка достижения D заданного значения.
4. Переход к шагу 1, если значение не достигнуто.

Расчеты показывают, что наилучший результат достигается при $k = 3$.

При добавлении импульсов шума к исходному сигналу изменяются значения математического ожидания и дисперсии шумового процесса. При вычислении итераций по представленному алгоритму после 3-4 итераций значения математического ожидания и дисперсии шумового процесса возвращаются к заданным значениям. Графики зависимости значения математического ожидания и дисперсии шумового процесса от числа итераций представлены на **Рис. 11**.

Как видно из графиков помеха почти полностью отфильтрована за пять итераций.

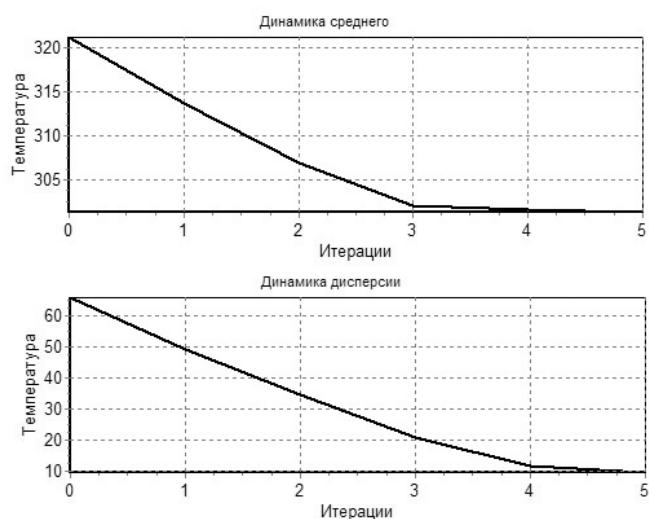


Рис. 11. Динамика изменения среднего значения и дисперсии.

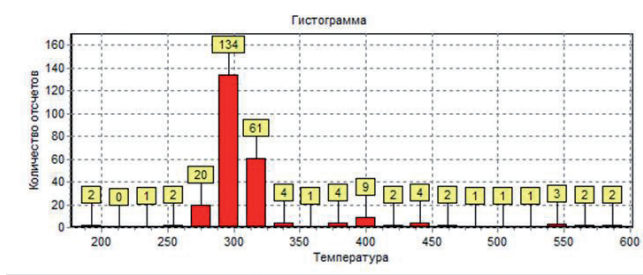


Рис. 12. Гистограмма данных.

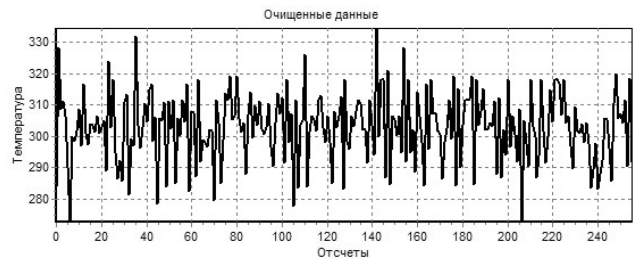


Рис. 13. Данные, очищенные от помех.

Конечно, количество необходимых итераций зависит от интенсивности помехи.

Другой алгоритм строится на основе анализа гистограммы выборки, что приводит к разделению данных с помехами и без помех.

1. Строится гистограмма данных. (Рис. 12)

Как и следовало ожидать, наибольшее число данных скопилось в ячейке, которая соответствует реальным данным без помех. Видно, что в этой ячейке скопилось 134 значения из 256.

- 2. Отбираются эти данные и рассчитывается среднее значение и дисперсия.
- 3. Этот набор дополняем теми данными a_i , для которых $|a_i - M| < kD$.

Из Таблицы 1 следует, что количество значений полезного сигнала выросло до 190. Если учесть, что по параметрам модели было заменено помехами только 50 точек, то можно сделать вывод, что эти точки были удалены. Их можно заменить средним значением.

Вид сигнала, с отфильтрованными помехами представлен на Рис. 13.

Секундная чувствительность – чувствительность радиометра при времени накопления сигнала в одну секунду, является одним из основных параметров радиометра определяющим точность

измерений и динамический диапазон. Для параметров сигнала в рассмотренной модели секундная чувствительность при условии отсутствия помех составила бы 0.3 градуса. А при наличии импульсной помехи с указанными выше параметрами чувствительность ухудшилась бы в 10 раз – до 3 градусов. Соответственно в 10 раз ухудшится и динамический диапазон. При использовании предложенных алгоритмов подавления помехи чувствительность улучшится, но не достигнет значения, полученного для сигнала без помехи. Ухудшение чувствительности в этом случае связано не с увеличением эквивалентной шумовой температуры сигнала, а с уменьшением количества независимых отсчетов сигнала, так как часть отсчетов была удалена или заменена константой в результате применения алгоритмов. В рассматриваемом случае чувствительность после фильтрации помех составит 0.37 градуса. Ухудшение составит 23% и это существенно лучше, чем, если бы помеха не отфильтровывалась. При этом динамический диапазон уменьшится с 43 дБ до 42 дБ. При наличии помехи и без применения алгоритмов подавления помехи динамический диапазон уменьшился бы до 33 дБ. Конечно, ухудшение чувствительности и динамического диапазона зависит от интенсивности помех.

Таблица 1

Полезный сигнал

Шаги	Количество	Среднее	Дисперсия
1	256	318.8793	58.2905
2	134	297.9854	5.7277
3	190	299.5555	8.3838

4. ДИСКУССИЯ

Полученные экспериментальные спектрограммы и осциллограммы сигнала

с импульсными помехами, а также результаты моделирования алгоритмов фильтрации помех позволяют надеяться на практическую возможность работы в условиях внешних импульсных помех. Представленные алгоритмы фильтрации помех требуют проверки на реальной аппаратуре в реальных условиях. Для решения этой задачи требуется преобразовать в цифровую форму аналоговый сигнал с выхода квадратичного детектора радиометра с частотой выборок порядка 100 кГц и сохранения данных в энергонезависимой памяти. Дальнейшая обработка проводится в персональном компьютере под управлением специализированной программы. В настоящей статье рассматриваются помехи, принимаемые специализированной аппаратурой медицинского радиотермографа, и в ней не рассматриваются классические методы борьбы с импульсными помехами (например, метод медиан).

В настоящее время проведенные исследования показали перспективность данных алгоритмов. Однако, использование алгоритмов требует проведения дополнительных исследований, в том числе экспериментальных, с последующим внедрением их в программы обработки данных аппаратной части радиотермографа. В случае успешного внедрения новых устройств и алгоритмов в аппаратуру медицинских радиотермографов появится возможность проведения медицинских анализов и процедур в обычном кабинете без использования специальной экранированной камеры, стоимость которой существенно превышает стоимость самого радиотермографа. Благодаря чему метод микроволновой радиотермографии станет более доступным и распространенным.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных экспериментальных исследований, расчётов и моделирования получены следующие новые результаты:

- получены осциллограммы реальных внешних импульсных помех СВЧ-радиометра в С-диапазоне;
- произведен анализ работы СВЧ-радиометра в условиях импульсных помех;
- произведена оценка влияния внешних импульсных помех на чувствительность и динамический диапазон СВЧ-радиометра;
- предложен алгоритм выявления, учета и дискриминации импульсных помех;
- произведена оценка чувствительности и динамического диапазона СВЧ-радиометра с учетом подавления внешних импульсных помех.

ЛИТЕРАТУРА

1. Есепкина НА, Корольков ДВ, Парийский ЮН. *Радиотелескопы и радиометры*. М., Наука, 1973, 416 с.
2. Kerr YH, Waldteufel P, Wigneron, J-P, Martinuzzi J-M, Font J, Berger M. Soil moisture retrieval from space: The soil moisture and ocean salinity (SMOS) mission. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, 2001, 39(8):1729-1735; doi: 10.1109/36.942551.
3. Вербя ВС, Гуляев ЮВ, Шутко АМ, Плющев ВА, Сидоров ИА, Никитов СА и др. (всего 45 авторов). *СВЧ-радиометрия земной и водной поверхностей: от теории к практике*. София, Акад. изд-во им. проф. Марина Дринова, 2013, 296 с. ISBN 978-954-322-708-2.
4. Сидоров ИА, Гудков АГ, Обливанцов ВВ, Ермолов ПП, Новичихин ЕП, Леушин ВЮ, Агандеев РВ. Радиометрическое дистанционное определение портретов влажности почвы на винограднике

- в Крыму. *Электромагнитные волны и электронные системы*, 2022, 27(5):65-70. DOI: 10.18127/j15604128-202205-09.
5. Новичихин ЕП, Сидоров ИА, Леушин ВЮ, Агасиева СВ, Чижиков СВ. Обнаружение локального источника тепла в глубине тела человека методом объемной радиотермографии. *РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*, 2020, 12(2):305-312. DOI: 10.17725/rensit.2020.12.305.
 6. Ahmed M Hassan, Magda El-Shenawee. Review of Electromagnetic Techniques for Breast Cancer Detection. *IEEE Reviews in biomedical engineering*, 2011, 4:103-118. DOI: 10.1109/RBME.2011.2169780.
 7. Vesnin S, Turnbull AK Dixon JM, Goryanin I. Modern Microwave Thermometry for Breast Cancer. *J. Mol. Imaging Dyn.*, 2017, 7(2):136-141. DOI: 10.4172/2155-9937.1000136.
 8. Gudkov AG; Leushin VY, Sidorov IA, Vesnin SG, Porokhov IO, Sedankin MK, Agasieva SV, Chizhikov SV, Gorlacheva EN, Lazarenko MI et al. Use of Multichannel Microwave Radiometry for Functional Diagnostics of the Brain. *Biomed. Eng.*, 2019, 53:108-111.
 9. Sedankin M, Chupina D, Vesnin S, Nelin I, Skuratov V. Development of a miniature microwave radiothermograph for monitoring the internal brain temperature. *East. Eur. J. Enterp. Technol.*, 2018, 3:26-36.
 10. Sidorov IA, Gudkov AG, Leushin VY, Gorlacheva EN, Novichikhin EP, Agasieva SV. Measurement and 3D Visualization of the Human Internal Heat Field by Means of Microwave Radiometry. *Sensors*, 2021, 21:4005, doi: 10.3390/s21124005.
 11. Sidorov IA, Gudkov AG, Agasieva SV, Khokhlov NF, Chernikov AS, Vagapov Y. A portable microwave radiometer for proximal measurement of soil permittivity. *Computers and Electronics in Agriculture*. 2022, 198(2):107076. DOI: 10.1016/j.compag.2022.107076.
 12. Федосеева ЕВ, Шукин ГГ, Ростокин ИН, Ростоккина ЕА. Компенсация помех в работе СВЧ радиометрических систем. *Радиотехнические и телекоммуникационные системы*. 2014, 1(13):50-62.

Сидоров Игорь Александрович

к.т.н., доцент

Моск. гос. техн. университет им. Н.Э. Баумана
2-я Бауманская ул., Москва 105005, Россия
igorasidorov@yandex.ru

Гудков Александр Григорьевич

д.т.н., профессор

Моск. гос. техн. университет им. Н.Э. Баумана
2-я Бауманская ул., Москва 105005, Россия
profgudkov@gmail.com

Чижиков Сергей Владимирович

аспирант

Моск. гос. техн. университет им. Н.Э. Баумана
2-я Бауманская ул., Москва 105005, Россия
chigikov95@mail.ru

Леушин Виталий Юрьевич

к.т.н.

Моск. гос. техн. университет им. Н.Э. Баумана
2-я Бауманская ул., Москва 105005, Россия
ra3bu@yandex.ru

DOI: 10.17725/rensit.2023.15.235

Расширенное ортогональное прекодирование с обратной связью для систем с пространственным мультиплексированием

¹Бакулин М.Г., ¹Крейнделин В.Б., ²Резнёв А.А.

¹Московский технический университет связи и информатики, <http://mtuci.ru/>

Москва 111024, Российская Федерация

²НТЦ "Атлас", <http://www.stcnet.ru/>

Москва 127018, Российская Федерация

E-mail: m.g.bakulin@gmail.com, vtkrend@gmail.com, andrey.reznev@gmail.com

Поступила 19.05.2023, рецензирована 26.05.2023, принята 02.06.2023

Представлена действительным членом РАЕН А.С. Дмитриевым

Аннотация: Рассмотрены различные методы формирования пространственно-временных кодов и алгебраических структур для повышения помехозащищенности систем связи ММО с большим количеством передающих и приемных антенн. Показана возможность формирования ортогональной матрицы предварительного кодирования в системах ММО в зависимости от изменения условий приема в радиоканале с использованием обратной связи от передатчика к приемнику. Получено, что для передачи такой матрицы предварительного кодирования в ММО-системах с конфигурациями антенн 4×4 , 8×8 , 16×16 требуется обратная связь с возможностью передачи по обратной линии только 2 бит при выигрыше по энергии 1.5 дБ ... 2.5 дБ по сравнению к системе с открытым контуром. Полученные в статье матрицы предварительного кодирования и алгоритмы их формирования могут быть использованы при разработке новых систем мобильной связи ММО.

Ключевые слова: ММО, пространственное мультиплексирование, алгебраические коды, прекодирование, код Голден, максимальное правдоподобие, ML, MMSE

УДК 621.396

Для цитирования: Бакулин М.Г., Крейнделин В.Б., Резнёв А.А. Расширенное ортогональное прекодирование с обратной связью для систем с пространственным мультиплексированием. РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии, 2023, 15(3):235-242. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.235.

Extended orthogonal feedback precoding for spatial multiplexing systems

Mikhail G. Bakulin, Vitaly B. Kreyndelin

Moscow Technical University of Communications and Informatics, <http://mtuci.ru/>

Moscow 111024, Russian Federation

E-mail: m.g.bakulin@gmail.com, vtkrend@gmail.com

Andrey A. Reznev

Scientific-Technical Center "Atlas", <http://www.stcnet.ru/>

Moscow 127018, Russian Federation

E-mail: andrey.reznev@gmail.com

Received May 19, 2023, peer-reviewed May 26, 2023, accepted June 02, 2023

Abstract: Various methods of generating of space-time codes and algebraic structures for increasing noise immunity of MIMO communication systems with a large number of transmitting and receiving antennas are considered. The possibility of generation of an orthogonal precoding matrix in MIMO systems depending on changing reception conditions in a radio channel using feedback from a transmitter to a receiver is shown. It is obtained that to transmit such a precoding matrix in

MIMO systems with 4×4 , 8×8 , 16×16 antenna configurations, feedback is required with the ability to transmit only 2 bits on the reverse link at an energy gain of 1.5 dB ... 2.5 dB compared to an open loop system. The precoding matrices obtained in the article and their formation algorithms can be used in the development of new MIMO mobile communication systems.

Keywords: MIMO, spatial multiplexing, algebraic codes, precoding, Golden code, maximum likelihood, ML, MMSE

UDC 621.396

For citation: Mikhail G. Bakulin, Vitaly B. Kreyndelin, Andrey A. Reznov. Extended orthogonal feedback precoding for spatial multiplexing systems. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information Technologies*, 2023, 15(3):235-242e. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.235.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (236)
 2. МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ (237)
 3. ОРТОГОНАЛЬНОЕ ПРЕКОДИРОВАНИЕ ДЛЯ НЕПОЛНОГО РАСШИРЕННОГО ВЕКТОРА (238)
 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ (239)
 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (240)
- ЛИТЕРАТУРА (241)

1. ВВЕДЕНИЕ

Модификация формулы Шеннона для многоантенных систем MIMO, используемых в современных системах подвижной связи, предполагает увеличенную пропускную способность таких систем, связанную с числом независимых каналов связи между антеннами [1]. Пропускная способность системы пропорциональна $\min(N_{tx}, N_{rx})$ [1, 2], где N_{tx} , N_{rx} – числа передающих и приемных антенн.

Свойства систем MIMO, связанные с разнесением на передаче и приеме, а также с когерентной обработкой сигналов, позволяют значительно увеличить помехоустойчивость, за счет увеличения числа независимых каналов связи с некоррелированными замираниями [1,3,4].

Следует отметить, что число независимых каналов связи в системе MIMO равно $N_{tx} \cdot N_{rx}$, однако число путей, по которым передается один символ, равно N_{rx} , поэтому разные символы принимаются с разным качеством [1,5].

В системах MIMO используется пространственное мультиплексирование, при котором за отсчет через каждую антенну передается отдельный символ. Для повышения помехоустойчивости применяются пространственные конструкции – алгебраические

коды, представляемые в матричном виде [6,7]. Одним из известных алгебраических кодов, является т.н. матрица Голден [8,9]. Для системы с двумя передающими и двумя приемными антеннами энергетический выигрыш при использовании кода Голден составляет 1.5-2 дБ [8,10,11]. Важным фактором, ограничивающим широкое использование алгебраических кодов в системах MIMO с большим числом передающих антенн, является высокая сложность оптимального демодулятора [10,12]. При использовании метода максимального правдоподобия в сочетании с алгебраическими кодами, вычислительная сложность демодулятора растет пропорционально $2^{k_b N_{rx}^2}$, где k_b – число битов, передаваемых одним модулированным символом.

В работах [13,14,15] для реализации приема с полным разнесением в канале MIMO было предложено использование расширенного ортогонального прекодирования с помощью специальных ортогональных матриц размером $(N_{tx}^2 \times N_{tx}^2)$. Там было показано, что предложенные матрицы обеспечивают оптимальность по критерию минимума максимальной дисперсии оценивания символов КАМ [16] при использовании линейных алгоритмов приема.

Другое направление, позволяющее повысить энергетическую эффективность, заключается в использовании прекодирования с учетом информации о канале на передающей стороне, так называемое прекодирование с закрытой петлей управления, или прекодирование с обратной связью [1,17,18]. Эффективность этих методов зависит от точности информации о

параметрах канала ММО и требует наличия обратного канала с большой пропускной способностью [17,19,20].

В настоящей статье предлагается комбинирование метода ортогонального прекодирования и использование информации о состоянии канала для выбора прекодирующей матрицы. Как будет показано далее, объём передаваемой информации в этом случае составляет единицы бит. Например, для ММО канала с конфигурацией (8×8), для выбора прекодирующей матрицы необходимо передать всего 3 бита.

2. МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ

Модель наблюдения для системы ММО с пространственным мультиплексированием имеет вид [1,2]:

$$\mathbf{y}_n = \mathbf{H}\mathbf{x}_n + \boldsymbol{\eta}_n, \quad (1)$$

где $\mathbf{y}_n = [\mathbf{y}_n^{(1)} \ \mathbf{y}_n^{(2)} \ \dots \ \mathbf{y}_n^{(N_{rx})}]^T$ – $(N_{rx} \times 1)$ -мерный вектор наблюдений; \mathbf{H} – $(N_{rx} \times N_{tx})$ -мерная матрица коэффициентов ММО-канала $h^{(i,j)}$, являющихся некоррелированными гауссовскими случайными величинами с нулевыми средними и дисперсиями $E\{|h^{(i,j)}|^2\} = \frac{1}{N_{rx}}$, для всех $i = \overline{1, N_{rx}}$ и $j = \overline{1, N_{tx}}$, что соответствует независимым релеевским замираниям; $\boldsymbol{\eta}_n$ – $(N_{rx} \times 1)$ -мерный гауссовский вектор шума с корреляционной матрицей $\mathbf{R}_\eta = E\{\boldsymbol{\eta}_n \boldsymbol{\eta}_n^H\}$, которая в большинстве практических случаев является диагональной [1].

В такой системе ММО с N_{tx} передающими и N_{rx} приемными антеннами поток комплексных модулированных символов s_p , $i = 1, 2, \dots$, делится на последовательности векторов $\mathbf{x}_n = [x_n^{(1)} \ x_n^{(2)} \ \dots \ x_n^{(N_{tx})}]^T$, размером $(N_{tx} \times 1)$ каждый, где m -ый элемент n -ого вектора $x_n^{(m)} = s_{(n-1)N_{tx}+m}$, $m = \overline{1, N_{tx}}$, $n = 1, 2, \dots$. Каждый модулированный символ имеет нулевое математическое ожидание и единичную мощность, т.е. $E\{s_i\} = 0$, $E\{|s_i|^2\} = 1$.

Пусть по аналогии с методом ортогонального прекодирования, рассмотренным в [13,14,15], используется передача расширенного вектора модулированных символов $\tilde{\mathbf{x}} \triangleq [\mathbf{x}_1^T \ \mathbf{x}_2^T \ \dots \ \mathbf{x}_L^T]^T$, который объединяет блок из L векторов в один вектор размером $(LN_{tx} \times 1)$. Для данного

вектора можно записать расширенную модель наблюдения

$$\tilde{\mathbf{y}} = \tilde{\mathbf{H}}\tilde{\mathbf{x}} + \tilde{\boldsymbol{\eta}}, \quad (2)$$

где

$$\tilde{\mathbf{y}} \triangleq [\mathbf{y}_1^T \ \mathbf{y}_2^T \ \dots \ \mathbf{y}_L^T]^T,$$

$$\tilde{\boldsymbol{\eta}} \triangleq [\boldsymbol{\eta}_1^T \ \boldsymbol{\eta}_2^T \ \dots \ \boldsymbol{\eta}_L^T]^T,$$

$$\tilde{\mathbf{H}} \triangleq \begin{bmatrix} \mathbf{H} & \mathbf{O} & \dots & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & \mathbf{H} & \dots & \mathbf{O} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{O} & \mathbf{O} & \dots & \mathbf{H} \end{bmatrix}$$

– блочно-диагональная матрица расширенного канала, размером $(LN_{rx} \times LN_{tx})$.

Введём матрицу ортогонального преобразования $\tilde{\mathbf{F}}$, размером $(LN_{rx} \times LN_{rx})$ и используем её для прекодирования расширенного вектора $\tilde{\mathbf{x}}$, т.е. имеем следующее преобразование $\mathbf{z} = \tilde{\mathbf{F}}\tilde{\mathbf{x}}$. Модель наблюдения для этого случая может быть записана следующим образом:

$$\tilde{\mathbf{y}} = \tilde{\mathbf{H}}\tilde{\mathbf{F}}\tilde{\mathbf{x}} + \tilde{\boldsymbol{\eta}}. \quad (3)$$

Вектор оценок МСКО и соответствующая корреляционная матрица ошибок оценивания будут описываться следующими выражениями:

$$\tilde{\mathbf{x}} = \left(\tilde{\mathbf{F}}'\tilde{\mathbf{H}}'\tilde{\mathbf{H}}\tilde{\mathbf{F}} + \frac{1}{\rho} \mathbf{I}_{LN_{rx}} \right)^{-1} \tilde{\mathbf{F}}'\tilde{\mathbf{H}}'\tilde{\mathbf{y}} \quad (4)$$

$$\tilde{\mathbf{V}} = \left(\rho \tilde{\mathbf{F}}'\tilde{\mathbf{H}}'\tilde{\mathbf{H}}\tilde{\mathbf{F}} + \mathbf{I}_{LN_{rx}} \right)^{-1}.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{x}} &= \left(\tilde{\mathbf{F}}'\tilde{\mathbf{H}}'\tilde{\mathbf{H}}\tilde{\mathbf{F}} + \frac{1}{\rho} \mathbf{I}_{LN_{rx}} \right)^{-1} \tilde{\mathbf{F}}'\tilde{\mathbf{H}}'\tilde{\mathbf{y}} = \\ &= \tilde{\mathbf{F}}' \left(\tilde{\mathbf{H}}'\tilde{\mathbf{H}} + \frac{1}{\rho} \mathbf{I}_{LN_{rx}} \right)^{-1} \tilde{\mathbf{H}}'\tilde{\mathbf{y}} = \tilde{\mathbf{F}}'\hat{\mathbf{z}}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\tilde{\mathbf{V}} = \tilde{\mathbf{F}}' \left(\rho \tilde{\mathbf{H}}'\tilde{\mathbf{H}} + \mathbf{I}_{LN_{rx}} \right)^{-1} \tilde{\mathbf{F}} = \tilde{\mathbf{F}}'\tilde{\mathbf{V}}_z\tilde{\mathbf{F}},$$

где $\hat{\mathbf{z}} = \left(\tilde{\mathbf{H}}'\tilde{\mathbf{H}} + \frac{1}{\rho} \mathbf{I}_{LN_{rx}} \right)^{-1} \tilde{\mathbf{H}}'\tilde{\mathbf{y}}$ – оценка МСКО вектора преобразованных символов \mathbf{z} , $\tilde{\mathbf{V}}_z = \left(\rho \tilde{\mathbf{H}}'\tilde{\mathbf{H}} + \mathbf{I}_{LN_{rx}} \right)^{-1}$ – корреляционная матрица ошибок оценивания вектора преобразованных символов.

В таком случае корреляционная матрица ошибок оценивания вектора преобразованных символов является блочной

$$\tilde{\mathbf{V}}_z = \begin{bmatrix} \mathbf{V}_{MMSE} & \mathbf{O} & \cdots & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & \mathbf{V}_{MMSE} & \cdots & \mathbf{O} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{O} & \mathbf{O} & \cdots & \mathbf{V}_{MMSE} \end{bmatrix}, \quad (6)$$

$$\mathbf{V}_{MMSE} = (\rho \mathbf{H}' \mathbf{H} + \mathbf{I}_{N_{rx}})^{-1}, \quad (7)$$

где \mathbf{V}_{MMSE} – корреляционная матрица ошибок оценивания МСКО размера $(N_{rx} \times N_{rx})$ для вектора символов в системе с простым пространственным мультиплексированием, согласно модели (1).

3. ОРТОГОНАЛЬНОЕ ПРЕКОДИРОВАНИЕ ДЛЯ НЕПОЛНОГО РАСШИРЕННОГО ВЕКТОРА

Как было показано в [13], ортогональное преобразование передаваемых символов не изменяет след матрицы ошибок оценивания, т.е. среднее значение отношения сигнал/шум после линейного демодулятора при использовании ортогонального прекодирования не изменяется, но при этом изменяется распределение самих значений дисперсий, что, согласно критерию минимума максимальной дисперсии ошибки оценивания [16], должно приводить к улучшению характеристики. Так же в [13] было показано, что выбором специальных ортогональных матриц можно уменьшить разброс значений между максимальной и минимальной дисперсиями ошибок оценивания, что приводит к уменьшению средней вероятности ошибки. При использовании расширенного вектора полной размерности (при $L = N_{rx}$) разброс этих значений уменьшается до нуля, и все дисперсии становятся равными среднему значению. Однако, такой подход требует операций над векторами и матрицами большой размерности. Поэтому представляет интерес использование для передачи расширенных векторов небольшой размерности, например, использование всего двух исходных векторов размерностью $(N_{rx} \times 1)$, т.е. расширенный вектор будет иметь размерность $(2N_{rx} \times 1)$, а сама ортогональная матрица прекодирования будет иметь размерность $(2N_{rx} \times 2N_{rx})$.

Рассмотрим систему с $N_{rx} = 4$ и $L = 2$. В качестве прекодирующей матрицы используем матрицу следующего вида:

$$\tilde{\mathbf{F}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \mathbf{I}_4 & e^{-j\varphi} \mathbf{P}_4' \\ -e^{j\varphi} \mathbf{P}_4 & \mathbf{I}_4 \end{bmatrix}, \quad (8)$$

где φ – угол поворота созвездия, \mathbf{P}_4 – матрица перестановки размером (4×4) , у которой в каждой строке все символы равны нулю, кроме одного, который равен 1. Матрица $\tilde{\mathbf{F}}$ является ортогональной матрицей.

Для получения выигрыша от разнесения для каждого символа на главной диагонали матрицы все элементы должны быть равны 0. В этом случае каждый символ будет передаваться двумя разными антеннами.

Рассмотрим матрицу ошибок оценивания для рассматриваемого случая. Согласно, выражениям (5-7), корреляционная матрица будет иметь следующий вид

$$\tilde{\mathbf{V}} = \tilde{\mathbf{F}}' \tilde{\mathbf{V}}_z \tilde{\mathbf{F}} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \mathbf{V}_{MMSE} + \mathbf{P}_4' \mathbf{V}_{MMSE} \mathbf{P}_4 & & \ddots \\ & \ddots & \\ & & \mathbf{V}_{MMSE} + \mathbf{P}_4' \mathbf{V}_{MMSE} \mathbf{P}_4 \end{bmatrix}. \quad (9)$$

Поскольку нас интересуют только дисперсии ошибок оценивания, то в этом выражении не раскрываются боковые блочные матрицы (их места обозначены как \ddots). Учитывая, что матрица \mathbf{P}_4 является матрицей перестановки, то вектор диагональных элементов матрицы $\tilde{\mathbf{V}}$ будет определяться следующим образом:

$$\tilde{\mathbf{v}} \triangleq \text{diag}(\tilde{\mathbf{V}}) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \mathbf{v}_{MMSE} + \mathbf{P}_4 \mathbf{v}_{MMSE} \\ \mathbf{v}_{MMSE} + \mathbf{P}_4 \mathbf{v}_{MMSE} \end{bmatrix}, \quad (10)$$

где $\text{diag}(\mathbf{A})$ – оператор выделения диагональных элементов матрицы \mathbf{A} и записи их в виде вектора-столбца, $\mathbf{v}_{MMSE} \triangleq \text{diag}(\mathbf{V}_{MMSE})$ – N_{rx} -мерный вектор диагональных элементов корреляционной матрицы ошибок оценивания алгоритма MMSE.

Рассмотрим в качестве примера использование матрицы перестановки следующего вида:

$$\mathbf{P}_4^{(1)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (11)$$

В этом случае для первой половины вектора диагональных элементов $\tilde{\mathbf{v}}$ можно записать

$$\begin{aligned}\tilde{v}_1 &= \frac{1}{2}(v_{MMSE,1} + v_{MMSE,4}) \\ \tilde{v}_2 &= \frac{1}{2}(v_{MMSE,2} + v_{MMSE,3}) \\ \tilde{v}_3 &= \frac{1}{2}(v_{MMSE,3} + v_{MMSE,2}) \\ \tilde{v}_4 &= \frac{1}{2}(v_{MMSE,4} + v_{MMSE,1}).\end{aligned}\quad (12)$$

Вторая половина вектора диагональных элементов $\tilde{\mathbf{v}}$ будет в точности повторять первую половину.

Как видно из выражения (12), из 4-х разных значений дисперсий алгоритма MMSE в результате ортогонального прекодирования получили вектор дисперсий с двумя значениями, причём можно показать, что максимальное значение этих новых дисперсий будет гарантировано меньше максимального значения исходных дисперсий. Но выбранная матрица перестановок не гарантирует, что максимальное значение новых дисперсий будет минимально возможным, так как не все сочетания двух символов здесь имеются.

Можно использовать и другие матрицы перестановок, например матрицы следующего вида:

$$\mathbf{P}_4^{(2)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \mathbf{P}_4^{(3)} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}. \quad (13)$$

Для этих матриц получим следующие значения дисперсий ошибок оценивания с использованием ортогонального прекодирования

$$\begin{aligned}\tilde{v}_1^{(2)} &= \frac{1}{2}(v_{MMSE,1} + v_{MMSE,3}) & \tilde{v}_1^{(3)} &= \frac{1}{2}(v_{MMSE,1} + v_{MMSE,2}) \\ \tilde{v}_2^{(2)} &= \frac{1}{2}(v_{MMSE,2} + v_{MMSE,4}) & \tilde{v}_2^{(3)} &= \frac{1}{2}(v_{MMSE,2} + v_{MMSE,1}) \\ \tilde{v}_3^{(2)} &= \frac{1}{2}(v_{MMSE,3} + v_{MMSE,1}) & \tilde{v}_3^{(3)} &= \frac{1}{2}(v_{MMSE,3} + v_{MMSE,4}) \\ \tilde{v}_4^{(2)} &= \frac{1}{2}(v_{MMSE,4} + v_{MMSE,2}) & \tilde{v}_4^{(3)} &= \frac{1}{2}(v_{MMSE,4} + v_{MMSE,3}).\end{aligned}\quad (14)$$

Следует отметить, что в данном случае три набора матриц $\mathbf{P}_4^{(1)}$, $\mathbf{P}_4^{(2)}$, $\mathbf{P}_4^{(3)}$ обеспечивают перебор всех сочетаний двух символов.

Следовательно, для выбора прекодирующей матрицы достаточно использовать три варианта, и выбрать вариант с наименьшей максимальной дисперсией. Информацию о выбранной матрице необходимо передать на передающую сторону. В данном случае при конфигурации с $N_{tx} = 4$ необходимо передать всего 2 бита.

Для конфигураций с большим числом антенн можно использовать матрицы аналогичного вида (см. (11), (13)), при этом число таких матриц, обеспечивающих полный перебор всех возможных сочетаний пар символов, будет равно $(N_{tx} - 1)$, при условии, что $N_{tx} = 2^m$. Объём передаваемой на передающую станцию информации при этом будет равен m битам.

Такая система связи с выбором ортогональной прекодирующей матрицы относится к системам с передачей информации по обратному каналу или системам с закрытой петлёй управления.

4. МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для проверки эффективности предложенного метода ортогонального прекодирования с выбором прекодирующей матрицы было проведено моделирование системы связи для разной конфигурации.

Условия моделирования:

- ММО-канал с независимыми релеевскими замираниями;
- модуляция QPSK;
- демодулятор на основе алгоритма МСКО (MMSE).

На **Рис. 1** приведены зависимости вероятности битовой ошибки от отношения

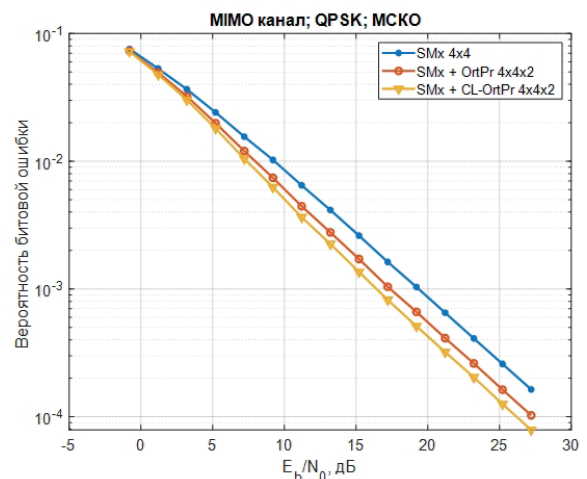


Рис. 1. Зависимости вероятности битовой ошибки от отношения сигнал/шум на бит для ММО-системы с конфигурацией 4x4.

сигнал/шум на бит для ММО-системы с конфигурацией 4×4 для следующих вариантов:

- SMx – обычное пространственное мультиплексирование (SMx);
- SMx + OrtPr – пространственное мультиплексирование с расширением на два такта (два вектора);
- SMx + CL-OrtPr – пространственное мультиплексирование с предложенным методом ортогонального прекодирования с расширением на два такта (два вектора) закрытой петлей управления (Close Loop Orthogonal Precoding).

Из этих зависимостей видно, что предложенный метод ортогонального прекодирования с закрытой петлей управления позволяет повысить помехоустойчивость на 2-3 дБ при вероятности ошибки в диапазоне 0.01-0.001 по сравнению с системой с обычным пространственным мультиплексированием. По сравнению с ММО-системой, использующей ортогональное прекодирование без обратной связи (без управления) предложенный метод обеспечивает выигрыш ~ 1 дБ.

На Рис. 2 приведены аналогичные кривые для конфигурации канала ММО 8×8 . Для этой конфигурации выигрыш по сравнению с обычным мультиплексированием составляет 1.6-4.1 дБ, а по сравнению ортогональным прекодированием без обратной связи выигрыш составляет и 0.5-1.5 дБ.

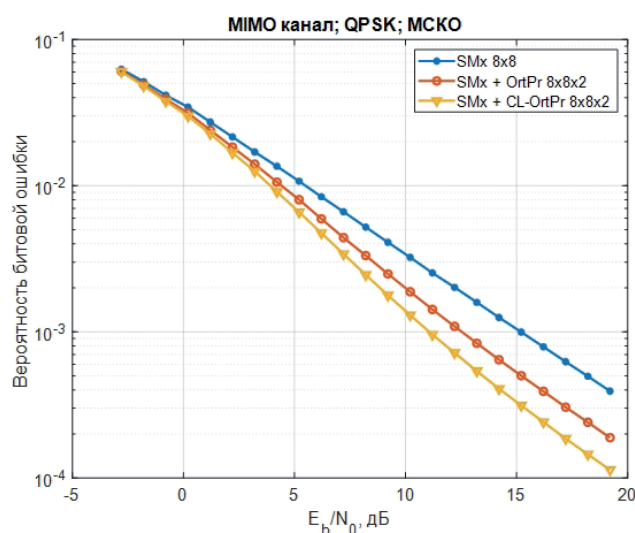


Рис. 2. Зависимости вероятности битовой ошибки для ММО-системы с конфигурацией 8×8 .

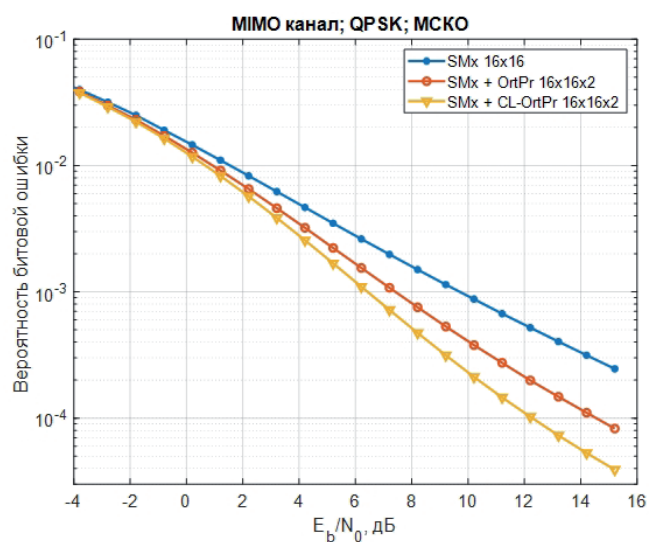


Рис. 3. Зависимости вероятности битовой ошибки для ММО-системы с конфигурацией 16×16 .

Такие же характеристики для конфигурации канала ММО 16×16 приведены на Рис. 3. Здесь имеем выигрыш 0.9–3.3 дБ и 0.3-1.0 дБ по сравнению с системами с обычным пространственным мультиплексированием и системой с ортогональным прекодированием без управления, соответственно.

Следует отметить, что для всех конфигураций выигрыш увеличивается с ростом отношения сигнал/шум

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный метод ортогонального прекодирования, который использует для выбора прекодирующей матрицы закрытую петлю управления по обратному каналу, позволяет улучшить характеристики многоантенной системы связи ММО за счет увеличения порядка разнесения.

Алгоритм прекодирования использует свойства критерия оптимальности минимума максимальных значений дисперсии ошибок оценивания, расположенных на главной диагонали корреляционной матрицы ошибок оценивания в линейном алгоритме демодуляции MMSE.

Использование обратной связи для передачи информации о выбранной матрице прекодирования позволяет получить выигрыш от разнесения даже при неполном расширенном векторе модулированных символов. При этом

объём передаваемой информации по обратному каналу составляет всего два бита.

Благодаря применению ортогонального преобразования с сильно разреженной матрицей и неполному расширению вектора символов, сложность обработки сигнала как на передающей, так и на приемной стороне, увеличивается незначительно.

Результаты имитационного моделирования системы связи ММО с использованием предложенного алгоритма прекодирования и закрытой петли управления по обратному каналу демонстрируют достигнутый энергетический выигрыш (1 – 4) дБ в зависимости от размерности системы и требуемой вероятности ошибки.

При увеличении отношения сигнал/шум выигрыш от использования предлагаемого метода ортогонального прекодирования с закрытой петлей управления возрастает.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бакулин МГ, Варукина ЛА, Крейнделин ВБ. *Технология ММО: принципы и алгоритмы*. М., Горячая линия-Телеком, 2014, 244 с.
2. Sibille A, Oestges C, Zanella A. *MIMO From Theory to Implementation*, 2011, Elsevier, USA, p. 350.
3. Durgarao T, Naga Lakshmi TJ. Wireless-Powered Relaying Communication based on MIMO-OFDM: A Comprehensive Survey. *5th Intern. Conf. on Smart Systems and Inventive Technology (ICSSIT)*, Tirunelveli, India, 2023, pp. 1-8, doi: 10.1109/ICSSIT55814.2023.10060888.
4. Hori Y, Nakajima A, Higashinaka M, Aruga H. A New Transmit Diversity Technique for FSK Exploiting its Orthogonality. *IEEE Communications Letters*, 2021, 25(9):3094-3098, doi: 10.1109/LCOMM.2021.3089709.
5. Pankratov DY, Stepanova AG. Nonlinear Iterative Chebyshev Based Demodulation Algorithm With Eigenvalues Estimates Of The Channel Matrix For Massive MIMO Systems. *Systems of Signal Synchronization, Generating and Processing in Telecommunications (SYNCHROINFO)*, Russia, Svetlogorsk, 2020, pp. 1-5, doi: 10.1109/SYNCHROINFO49631.2020.9166003.
6. Dayal P, Varanasi MK. Algebraic space-time codes with full diversity and low peak-to-mean power ratio. *IEEE Global Telecommunications Conference* (IEEE Cat. No. 03CH37489), 2003, 4:1946-1951, doi: 10.1109/GLOCOM.2003.1258577.
7. Damen MO, Abed-Meraim K, Belfiore J. Diagonal algebraic space-time block codes. *IEEE Transactions on Information Theory*, 2002, 48(3):628-636, doi: 10.1109/18.985979.
8. Belfiore J, Rekaya G, Viterbo E. The golden code: a 2x2 full-rate space-time code with non-vanishing determinants. *Proc. International Symposium on Information Theory*, 2004, pp. 310-310, doi: 10.1109/ISIT.2004.1365347.
9. Viterbo E, Hong Y. Applications of the Golden Code. *Information Theory and Applications Workshop*, USA, CA, La Jolla, 2007, pp. 393-400, doi: 10.1109/ITA.2007.4357609.
10. Xu H, Pillay N. An Alternative Encoding of the Golden Code and its Low Complexity Detection. *IEEE Access*, 2022, 10:30147-30156, doi: 10.1109/ACCESS.2022.3159682.
11. Lee SJ et al. A Space-Time Code with full Diversity and Rate 2 for 2 Transmit Antenna Transmission. *IEEE C 802.16e – 04/434r2*. WWW.IEEE802.ORG/16.
12. Imamura T, Sanada Y. Low Complexity Belief Propagation based MIMO Detection with MMSE Pre-cancellation for Overloaded MIMO systems. *IEEE 92nd Vehicular Technology Conference (VTC2020-Fall)*, Canada, Victoria, BC, 2020, pp. 1-5, doi: 10.1109/VTC2020-Fall49728.2020.9348702.
13. Bakulin MG, Kreindelina VB, Rezneva AA. Orthogonal Precoding for Systems with Spatial Multiplexing with a Linear Receiver. *Journal of Communications Technology and Electronics*, 2021, 66(12):1346-1353. DOI 10.1134/S1064226921120020.
14. Kreindelina VB, Bakulin MG, Rezneva AA. Improved Space Time Codes through Orthogonal Transformation. *Systems of Signals Generating and Processing in the Field of on Board Communications*, 2022, pp. 1-5, doi: 10.1109/IEEECONF53456.2022.9744302.
15. Deng T, Zhang L, Feng Y, Jiang Y. A Double Full Diversity Unitary Space Time Precoded V2V MIMO Communication System. *IEEE/CIC International Conference on Communications in China (ICCC)*, China, Sanshui, Foshan, 2022, pp. 99-104, doi: 10.1109/ICCC55456.2022.9880809.

16. Резнев АА, Крейнделин ВБ. Новый критерий оптимальности пространственно-временных матриц. *Электросвязь*, 2020, 2:59-62.
17. Zia MU, Xiang W, Vitetta GM, Huang T. Deep Learning for Parametric Channel Estimation in Massive MIMO Systems. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, doi: 10.1109/TVT.2022.3223896.
18. Jianchi Zhu, Jingxiu Liu, Xiaoming She and Lan Chen. Investigation on precoding techniques in E-UTRA and proposed adaptive precoding scheme for MIMO systems. *14th Asia-Pacific Conference on Communications*, Japan, Akihabara, 2008, pp. 1-5.
19. Prata A, Sveshtarov J, Pires SC, Oliveira ASR, Carvalho NB. Optimized DPD Feedback Loop for m-MIMO sub-6GHz Systems. *IEEE/MTT-S International Microwave Symposium*, USA, PA, Philadelphia, 2018, pp. 485-488, doi: 10.1109/MWSYM.2018.8439268.
20. Krishnamoorthya A, Schober R. Downlink Massive MU-MIMO With Successively-Regularized Zero Forcing Precoding. *IEEE Wireless Communications Letters*, 2023, 12(1):114-118, doi: 10.1109/LWC.2022.3218597.

Бакулин Михаил Германович

к.т.н., доцент

Московский технический ун-т связи и информатики

8а, ул. Авиамоторная, Москва 111024, Россия

E-mail: m.g.bakulin@gmail.com

Крейнделин Виталий Борисович

д.т.н., проф.

Московский технический ун-т связи и информатики

8а, ул. Авиамоторная, Москва 111024, Россия

E-mail: vitkrend@gmail.com

Резнёв Андрей Алексеевич

к.т.н.

Научно-технический центр "Атлас"

38, ул. Образцова, Москва 127018, Россия

E-mail: andrey.reznev@gmail.com.

DOI: 10.17725/rensit.2023.15.243

Формирование трехмерного изображения рельефа земной поверхности в режиме синтезирования апертуры при вращении фазового центра приёмной антенны и разнесении приемо-передающего модуля

¹Татарский Б.Г., ²Панас А.И., ¹Нажжар Таммам

¹Московский авиационный институт, <http://www.mai.ru/>
Москва 125993, Российская Федерация

²НПП "Исток" им. А.И. Шокина, <http://www.istokmw.ru/>
Фрязино 141190, Московская обл., Российская Федерация

E-mail: boris-tatarsky@inbox.ru, aipanas@istokmw.ru, tnajjar23551@gmail.com

Поступила 05.06.2023, рецензирована 12.06.2023, принята 19.06.2023

Аннотация: Рассмотрены особенности формирования трехмерных радиолокационных изображений при синтезе искусственной апертуры за счет вращения фазового центра приёмной антенны и стационарном разнесённом местоположении приемо-передающего модуля при интерферометрической интерпретации поступающих данных. Приведены основные математические соотношения, связанные с определением высоты рельефа, представлены алгоритм обработки траекторного сигнала на основе интерферометрического подхода, а также результаты оценки работоспособности предложенного алгоритма, полученные путем компьютерного моделирования.

Ключевые слова: радиолокационная система, синтезирование апертуры антенны, фазовый центр антенны, база интерферометра, интерферометрическая обработка, радиолокационное изображение, точечная цель, вращение фазового центра антенны, приемо-передающий модуль, приемный модуль, распределенная радиолокационная система

УДК 621.396.9

Для цитирования: Татарский Б.Г., Панас А.И., Нажжар Таммам. Формирование трехмерного изображения рельефа земной поверхности в режиме синтезирования апертуры при вращении фазового центра приёмной антенны и разнесении приемо-передающего модуля. РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии, 2023, 15(3):243-252. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.243.

3D image formation of the earth surface relief in the aperture synthesis mode when rotating the receiving antenna phase center and the transceiver module diversion

Boris G. Tatarsky, Nazhzhazh Tammam

Moscow Aviation Institute, <http://www.mai.ru/>
Moscow 125993, Russian Federation

E-mail: boris-tatarsky@inbox.ru, tnajjar23551@gmail.com

Andrey I. Panas

Shokin Research and Production Center "Istok", <http://www.istokmw.ru/>
Fryazino 141190, Moscow region, Russian Federation

E-mail: aipanas@istokmw.ru

Received June 05, 2023, peer-reviewed June 12, 2023, accepted June 19, 2023

Abstract: The features of 3D radar image formation during the synthesis of an artificial aperture due to rotation of the phase center of the receiving antenna and stationary diversified transceiver module have been considered during the interferometric interpretation of incoming data. The main mathematical relations, associated with determination of the relief height are given, the algorithm for processing the trajectory signal based on the interferometric approach, as well as the results of evaluating the efficiency of the proposed algorithm, obtained by computer simulation, are presented.

Keywords: radar system, antenna aperture synthesis, antenna phase center, interferometer base, interferometric processing, radar image, point target, antenna phase center rotation, transceiving module, receiving module, distributed radar system

UDC 621.396.9

For citation: Boris G. Tatarsky, Andrey I. Panas, Nazhzhar Tammmam. 3D image formation of the earth surface relief in the aperture synthesis mode when rotating the receiving antenna phase center and the transceiver module diversion. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information Technologies*, 2023, 15(3):243-252e. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.243.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (244)
2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ (244)
3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫСОТЫ ОБЪЕКТА РАДИОЛОКАЦИОННОГО НАБЛЮДЕНИЯ (245)
4. УСЛОВИЯ ОДНОЗНАЧНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫСОТЫ ОБЪЕКТА НАБЛЮДЕНИЯ (247)
5. АЛГОРИТМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫСОТЫ РЕЛЬЕФА НАБЛЮДАЕМОЙ ЗЕМНОЙ ПОВЕРХНОСТИ (249)
6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (251)

ЛИТЕРАТУРА (251)

1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие теоретических основ и технических возможностей по созданию радиолокационных систем с синтезированной апертурой (РСА) позволяет получать радиолокационные изображения (РЛИ) наблюдаемых объектов с разрешением порядка единиц метров и менее [1-4]. В то же время при решении ряда практических задач от бортовых РАС требуются большие информационные возможности, которые могут быть обеспечены только при получении трёхмерных РЛИ. В частности, полученные трёхмерные РЛИ наблюдаемой поверхности позволяют уменьшить ошибки в определении координат наблюдаемых наземных объектов, обусловленные их высотой, а, следовательно, повысить точность определения местоположения носителя РАС относительно наземных радиолокационно-контрастных ориентиров при использовании данных изображений. Кроме того, формирование трёхмерных РЛИ

позволяет получить информацию о рельефе наблюдаемой местности в любых метеоусловиях и времени суток, что позволяет носителю РАС решать задачи следования рельефу местности в условиях плохой оптической видимости. Вопросы формирования трёхмерных РЛИ ранее рассматривались в научно-технической литературе [5-6]. Так в [5] рассмотрение формирования трёхмерных РЛИ ведётся при поступательном движении носителя (фазового центра антенны (ФЦА) РАС), а в [6] показана возможность формирования трёхмерных РЛИ при вращении ФЦА приемо-передающего модуля РАС.

Целью статьи является рассмотрение особенностей формирования трёхмерных РЛИ в распределенной радиолокационной системе, состоящей из приемного (RM – receiving module) модуля, фазовый центр антенны (ФЦА) которого вращается по окружности, и стационарного приемо-передающего (RTM – receiving-transmitting module) модуля.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Пусть имеется распределенная РАС, в которой фазовые центры антенн RM и RTM модулей разнесены в пространстве. Фазовый центр (phase center PC) антенны RTM модуля РАС находится в точке А (**Рис. 1**) и имеет координаты $x_{pc} = 0$, $y_{pc} = 0$, $z_{pc} = H$. А PC антенны приемного модуля находится в точке В, который вращается строго по окружности радиусом r с постоянной угловой скоростью ω_r в плоскости (M, X', Y') относительно

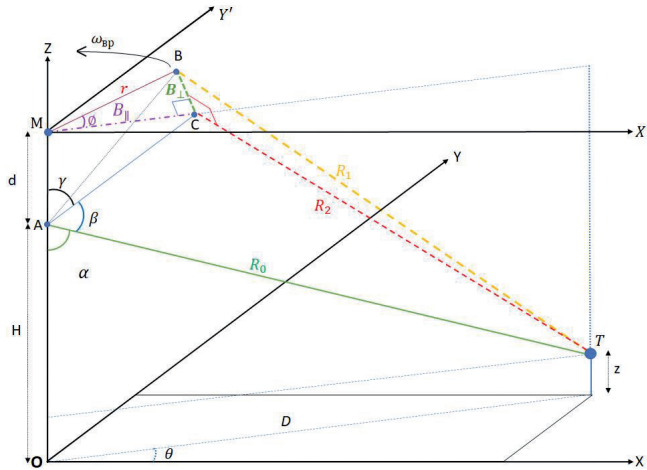


Рис. 1. Геометрия расположения РС антенны и цели в 3-х мерном пространстве.

центра вращения (р.М). Плоскость вращения (М, X', Y') параллельна горизонтальной плоскости (О, X, Y). В результате координаты РС антенны RM модуля можно представить в виде

$$x_{rrm}(t) = r \cos(\omega_r t + \varphi_0), \quad (1)$$

$$y_{rrm}(t) = r \sin(\omega_r t + \varphi_0), \quad (2)$$

$$z_{rrm} = H + d, \quad (3)$$

где φ_0 – начальная фаза вращения РС приемной антенны, $\Omega_r(t) = \omega_r t + \varphi_0$ – текущий угол вращения РС относительно оси X', d – расстояние между РС приёмно-передающего модуля и центром вращения РС антенны приёмного модуля в вертикальной плоскости модуля (Рис. 1).

Изучение зондирующего сигнала осуществляется RTM модулем (р. А), а прием как RTM модулем (р. А), так и RM модулем (р. В). Обработка траекторного сигнала осуществляется совместно в р. А и В, реализуя интерферометрическую систему обработки. В данных условиях база интерферометра $\|AB\|$, которую обозначим как I , не меняется при изменении угла $\Omega_r(t)$ и может быть представлена как

$$I(t) = \sqrt{(x_{pc}(t) - x_{rrm}(t))^2 + (y_{pc}(t) - y_{rrm}(t))^2 + d^2}, \quad (4)$$

$$I = \sqrt{(r \cos(\Omega_r(t)))^2 + (r \sin(\Omega_r(t)))^2 + d^2} = \sqrt{r^2 + d^2}. \quad (5)$$

Известно [6], что при интерферометрической обработке сигналов в процессе синтеза апертуры за счет вращения РС антенн РСА, возможно формирование трехмерных РАИ. Опираясь на описанную ситуацию, проведем рассмотрение процесса формирования трехмерных РАИ при

вращении РС антенны приемного модуля и разнесенном в пространстве, но стационарном местоположении РС антенны RTM модуля. Первоначально рассмотрим основные математические соотношения, определяющие возможность индикации высоты наблюдаемого объекта на примере точечной цели (Рис. 1).

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫСОТЫ ОБЪЕКТА РАДИОЛОКАЦИОННОГО НАБЛЮДЕНИЯ

Отсчет будем вести относительно точки нахождения ФЦА RTM модуля (р. А). Тогда высоту цели Z_t можно представить как

$$Z_t = H - R_0 \cos(\alpha), \quad (6)$$

где H – расстояние между горизонтальной плоскостью OXY и точкой нахождения РС антенны приёмно-передающего модуля (высота); R_0 – дальность от РС антенны RTM модуля до точечной цели (точка Т); α – угол визирования цели.

Рассмотрим на Рис. 1 плоскость MOT, включающую ось OZ и точку нахождения цели (р. Т). С учетом данного рассмотрения выражение (6) можно записать в виде

$$Z_t = H + R_0 \cos(\beta + \gamma), \quad (7)$$

где β – угол между R_0 и вектором \overline{AC} , определяющим точку нахождения РСА RM модуля относительно направления R_0 , а γ – угол между вектором \overline{AC} и осью OZ. В общем случае р. С определяет положение проекции РСА RM модуля на плоскости MOT. Оба угла $\beta(t)$, $\gamma(t)$ являются функциями времени, так как местоположение РС антенны RM модуля меняется во времени и соответственно меняется его проекция на плоскость (MOT). Но в то же время, сумма данных углов не зависит от времени, и, соответственно, угол α – угол визирования цели – не изменяется при наблюдении одиночной точечной цели (PT).

Для определения высоты PT Z_t необходимо знание следующей информации: значение фазы сигнала на выходе интерферометра $\psi_1(t)$, образованного RTM и RM модулями; наклонной дальности до цели R_0 ; величины радиуса вращения r РС антенны RM модуля; расстояния d между РС антенны RTM модуля и плоскостью вращения антенны RM модуля; угла визирования цели θ в азимутальной плоскости;

углового положения Ω РС приемной антенны относительно оси X .

Исходя из геометрии на Рис. 1, фазу $\psi_z(t)$ сигнала на выходе интерферометра можно представить в виде:

$$\psi_z(t) = \frac{2\pi}{\lambda}(R_1(t) - R_0), \quad (8)$$

где $R_1(t)$ – расстояние от ФЦА антенны RM модуля до РС, λ – длина волны зондирующего колебания, R_0 – дальность от РТ до РС приёмно-передающей антенны.

Опираясь на $\Delta T AC$ (см. Рис. 1), можно записать

$$(R_2(t))^2 = R_0^2 + (\|AC\|(t))^2 - 2R_0\|AC\|(t)\cos(\beta(t)). \quad (9)$$

Из уравнения (9), следует, что угол β можно представить как

$$\beta(t) = \arccos\left(\frac{R_0^2 + \|AC\|^2(t) - R_2(t)^2}{2R_0\|AC\|(t)}\right). \quad (10)$$

Тогда из прямоугольного треугольника ΔBCM получим

$$\begin{aligned} R_2(t)^2 &= R_1(t)^2 - B_{\perp}(t)^2 = \\ &= \left(\frac{\lambda\psi_z(t)}{2\pi} + R_0\right)^2 - B_{\perp}(t)^2, \end{aligned} \quad (11)$$

где $B_{\perp} = \|\overline{CB}\|$ – расстояние от ФЦА RM модуля до плоскости MOT . Поскольку $\|AC\|^2 = d^2 + B_{\parallel}^2$, $I^2 = B_{\perp}(t)^2 + \|AC\|^2(t)$, можно записать

$$\beta(t) = \arccos\left(\frac{I^2 - \left(\left(\frac{\lambda\psi_z(t)}{2\pi}\right)^2 + \frac{\lambda\psi_z(t)}{\pi}R_0\right)}{2R_0\sqrt{d^2 + B_{\parallel}(t)^2}}\right), \quad (12)$$

где $B_{\parallel} = \|\overline{MC}\|$ – проекция точки местоположения ФЦА RM модуля на плоскость MOT , равная

$$B_{\parallel}(t) = r \cos(\phi(t)), \quad (13)$$

$\phi(t)$ – угол между направлениями \overline{MB} и \overline{MC} , который можно представить в виде

$$\phi(t) = \omega_r t - \theta. \quad (14)$$

Тогда, учитывая выражение (14) и (13), можно записать

$$B_{\parallel} = r \cos(\omega_r t - \theta). \quad (15)$$

Из выражения (15) следует, что значение угла β можно определить как

$$\beta(t) = \arccos\left(\frac{I^2 - \left(\left(\frac{\lambda\psi_z(t)}{2\pi}\right)^2 + \frac{\lambda\psi_z(t)}{\pi}R_0\right)}{2R_0\sqrt{d^2 + (r \cos(\omega_r t - \theta))^2}}\right). \quad (16)$$

В свою очередь, из Рис. 1 (см. ΔMAC) следует, что угол γ равен

$$\gamma(t) = \arctan\left(\frac{B_{\parallel}(t)}{d}\right) = \arctan\left(\frac{r \cos(\omega_r t - \theta)}{d}\right). \quad (17)$$

Опираясь на (16) и (17), выражение (7), определяющее высоту точечной цели Z_c , можно представить в виде:

$$\begin{aligned} Z_c &= H + R_0 \cos\left(\arccos\left(\frac{I^2 - \left(\left(\frac{\lambda\psi_z(t)}{2\pi}\right)^2 + \frac{\lambda\psi_z(t)}{\pi}R_0\right)}{2R_0\sqrt{d^2 + (r \cos(\omega_r t - \theta))^2}}\right)\right) + \\ &+ \arctan\left(\frac{r \cos(\omega_r t - \theta)}{d}\right). \end{aligned} \quad (18)$$

Выражение (18) позволяет определить высоту точечной цели при разных ее положениях, определяемых углом θ .

На Рис. 2 приведены результаты моделирования характера изменения углов α , β

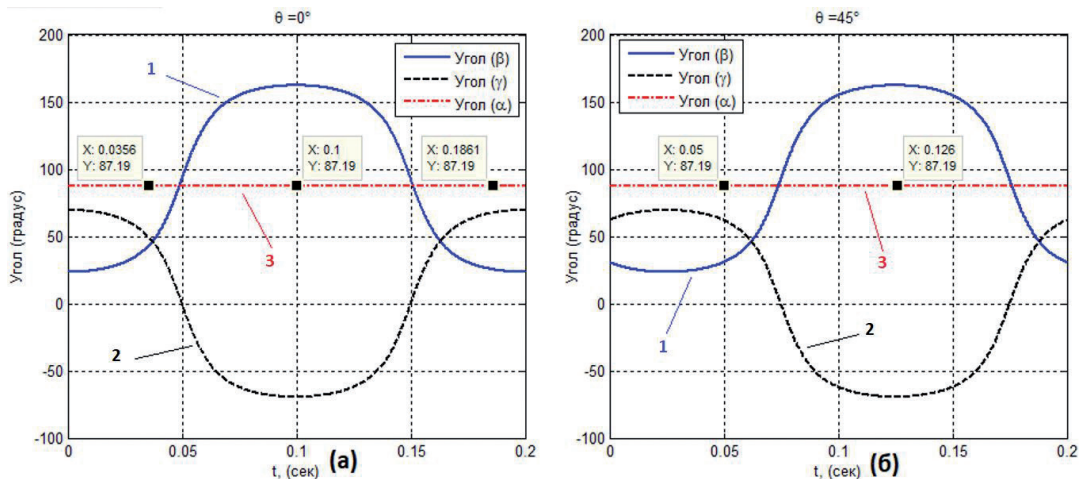


Рис. 2. Характер изменения углов β (кривая 1), γ (кривая 2) и α (кривая 3) при вращении ФЦА RM модуля.

и γ . Моделирование проводилось в следующих условиях: $d = 3$ м, $r = 8$ м, $\lambda = 3$ см, $D = 10$ км, $H = 500$ м, $\omega_r = 10 \pi$ рад/сек, $\varphi_0 = 0$, $Z_t = 10$ м, $\theta = 0^\circ$ (Рис. 2а); $\theta = 45^\circ$ (Рис. 2б).

Предоставленные результаты показывают, что углы β и γ меняются во времени при вращении РС реальной РМ антенны. В то же время угол визирования точечной цели α , равный $[\pi - (\beta + \gamma)]$, остается во времени неизменным. Также результаты показывают, что характер изменения углов β , γ не зависит от местоположения РТ и параметров d , r , λ , H и R_0 .

4. УСЛОВИЯ ОДНОЗНАЧНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫСОТЫ ОБЪЕКТА НАБЛЮДЕНИЯ

При использовании интерферометрической обработки для определения высоты рельефа возникает проблема неоднозначности, которая обусловлена тем, что фаза выходного сигнала фазового детектора, осуществляющего сравнения фаз принимаемых сигналов, изменяется в диапазоне от $-\pi$ до π : $\psi(t) \in [-\pi, \pi]$. Это обстоятельство необходимо учитывать при определении высоты цели, опираясь на изменение фазы выходного сигнала интерферометра.

Проведем определение условий, при которых будет обеспечиваться однозначность измерения высоты РТ. Для этого рассмотрим, как изменяется фаза $\psi(t)$ при заданном максимальном значении высоты $\psi_h(t)$ и при высоте, соответствующей нулевому уровню $\psi_0(t)$, и найдем их разность:

$$\psi_h(t) - \psi_0(t) = \frac{2\pi}{\lambda} (\Delta R_h(t) - \Delta R_0(t)), \quad (19)$$

где $\Delta R_0(t) = R_{1,0} - R_{2,0}(t)$; $\Delta R_h(t) = R_{1,h_{uniq}} - R_{2,h_{uniq}}(t)$; $R_{1,0}$ – расстояние от РТ приемно-передающей антенны до РТ₀, РТ₀ – точечная цель, высота которой считается равной нулю; $R_{2,0}$ – расстояние от РС приемной антенны до РТ₀; $R_{1,h_{uniq}}$ – расстояние от РС приемно-передающей антенны до РТ_{h_{uniq}}, РТ_{h_{uniq}} – точечная цель, высота которой задана в пределах диапазона однозначности измерения; $R_{2,h_{uniq}}$ – расстояние от РС приемной антенны до РС_{h_{uniq}} (см. Рис. 3). Выражение (19) можно переписать следующим образом

$$\Delta \psi_h(t) - \Delta \psi_0(t) = \frac{2\pi}{\lambda} \left[(R_{1,h_{uniq}} - R_{1,0}) + (R_{2,0}(t) - R_{2,h_{uniq}}(t)) \right]. \quad (20)$$

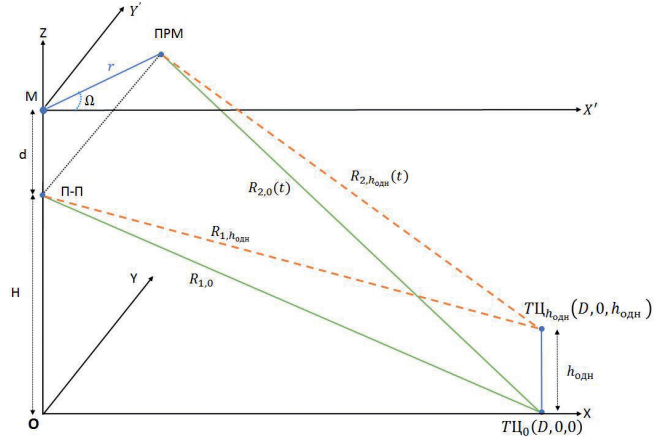


Рис. 3. Геометрические положения РС антенны и РТ с нулевой высотой и высотой, соответствующей максимальному значению в пределах однозначного измерения

Учитывая разложение $\sqrt{1+x} = 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 \dots$ [7] и то, что $H, d, r \ll D$; $\varphi_0 = 0^\circ$, а $R_{1,0} = \sqrt{D^2 + H^2}$, получим

$$R_{1,h_{uniq}} - R_{1,0} \cong \frac{h_{uniq}^2}{2R_{1,0}} - \frac{Hh_{uniq}}{R_{1,0}} - \frac{(h_{uniq}^2 - 2Hh_{uniq})^2}{8R_{1,0}^3}, \quad (21)$$

$$R_{2,0}(t) - R_{2,h_{uniq}}(t) \cong \frac{h_{uniq}^2 - 2(H+d)h_{uniq}}{2R_{1,0}} - \frac{r \cos(\omega_r t) [h_{uniq}^2 - 2(H+d)h_{uniq}] \sqrt{R_{1,0}^2 - H^2}}{2R_{1,0}^3}. \quad (22)$$

В то же время, учитывая, что $h_{uniq}^4 \ll 8R_{1,0}^3$ и опираясь на (20)-(22), выражение (19) можно представить в виде

$$\psi_h(t) - \psi_0(t) = \frac{2\pi}{\lambda} \left[\frac{dh_{uniq}}{R_{1,0}} + \frac{(H+d) \left(\sqrt{R_{1,0}^2 - H^2} \right) r \cos(\omega_r t) h_{uniq}}{R_{1,0}^3} \right]. \quad (23)$$

Для обеспечения однозначности измерения высоты, разность фаз выходного сигнала интерферометрической системы обработки должна удовлетворить условию $[\psi_h(t) - \psi_0(t)] \leq \pi$. При решении (23) получаем измеренное значение однозначной высоты наблюдаемой цели. Из выражения (23) следует, что однозначная измеренная высота связана с вращением РС приемной антенны. При этом однозначная высота зависит от переменных λ , r , H , d , ω_r и $R_{1,0}$ следующим образом

$$h_{uniq}(t) \cong \frac{\lambda R_{1,0}^3}{2 \left[dR_{1,0}^2 + r(H+d) \cos(\omega_r t) \sqrt{R_{1,0}^2 - H^2} \right]}. \quad (24)$$

Характер изменения $h_{\text{uniq}}(t)$ при варьировании переменных d, r, H приведен на Рис. 4-6.

Из результатов, представленных на Рис. 4-6 видно, что однозначная измеренная высота изменяется по периодическому закону. Причем наибольшее влияние на результат оценивания

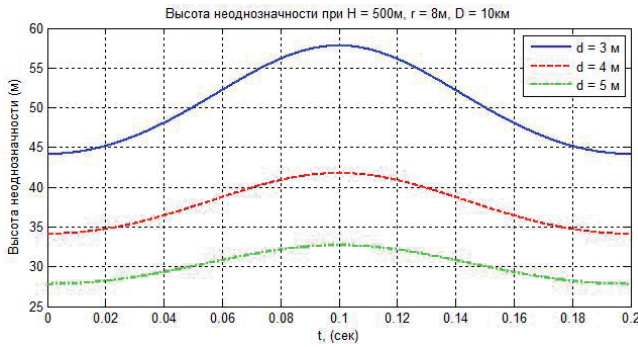


Рис. 4. Изменение однозначно измеряемой высоты в процессе вращения при $H = 500\text{ м}, r = 8\text{ м}, D = 10\text{ км}$ и варьировании вертикального расстояния между РС реальных антенн: $d = 3, 4, 5\text{ м}$.

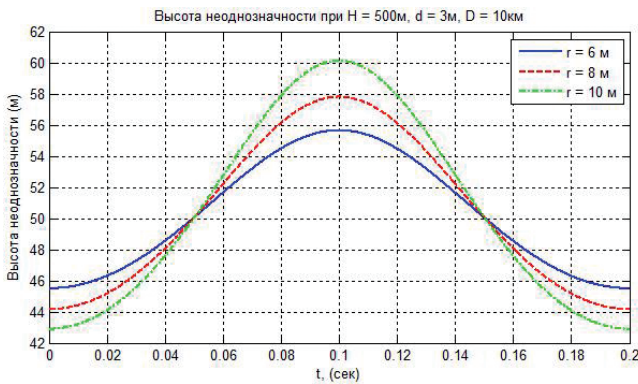


Рис. 5. Изменение однозначно измеряемой высоты в процессе вращения при $H = 500\text{ м}, d = 3\text{ м}, D = 10\text{ км}$ и варьировании величины радиуса вращения РС приемной антенны.

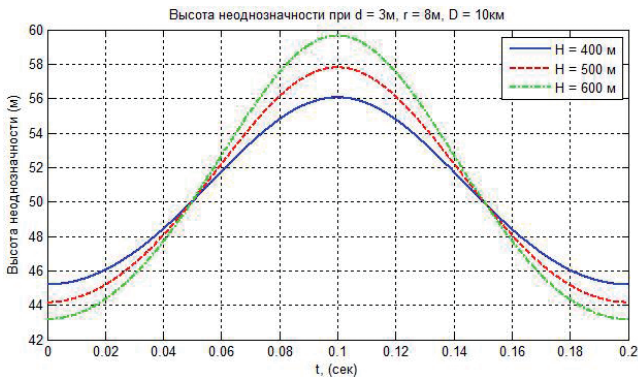


Рис. 6. Изменение однозначно измеряемой высоты в процессе вращения при $d = 3\text{ м}, r = 8\text{ м}, D = 10\text{ км}$ и варьировании высоты носителя РАС: $H = 400, 500, 600\text{ м}$.

высоты оказывает база интерферометра – вертикальное расстояние между РС реальных RM и RTM антенн. При этом максимальное значение величины $h_{\text{uniq}}(t)$ достигается при $t = 0.5 T$, где T – время, соответствующее одному обороту вращения ФЦА RM модуля, при котором угол между направлением на РС и положением приёмной антенны равен $\pi\text{ рад}$. В этой ситуации расстояние от РГ до РС RM антенны будет максимально возможным и, соответственно, разность $[\psi_h(t) - \psi_0(t)]$ – минимальной.

Так же из Рис. 5 и 6 видно, что максимальное значение $h_{\text{uniq}}(t)$ достигается при $t = 0.5 T$, когда $\omega_r t = \pi$. При значениях $\omega_r t = \pi/2$ и $\omega_r t = 3\pi/2$ (т.е. когда угол между РГ и RM антенной равен $\pi/2$ и $-\pi/2$ соответственно), высота однозначного измерения определяется одной и той же величиной, что позволяет констатировать: радиус вращения r и высота H носителя РАС не оказывают влияния на $h_{\text{uniq}}(t)$ при $t = 0.25 T$ и $0.75 T$.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что для устранения фазового набега, обусловленного вращением РС RM антенны, необходимо выбрать $t = 0.25 T$. В этом случае выражение (24) можно представить в виде

$$h_{\text{uniq}} \cong \frac{\lambda}{2d} R_{1,0}. \quad (25)$$

Выражение (25) показывает, что высота однозначного измерения обратно пропорционально величине d – вертикальному расстоянию между РС реальных антенн и прямо пропорционально длине волны зондирующего сигнала λ и дальности до цели $R_{1,0}$. В частности, при $\lambda = 3\text{ см}, d = 3\text{ м}, D = 10\text{ км}, H = 500\text{ м}$ получим $h_{\text{uniq}} \approx 50\text{ м}$.

В дальнейшем будем полагать, что отчет высоты ведется при $t = 0.25 T$ или $\omega_r t = \pi/2\text{ рад}$. В этом случае выражение (18) можно переписать в виде

$$Z_c = H - \frac{\left(\left(\frac{\lambda \psi_z(T_1)}{2\pi} \right)^2 + \frac{\lambda \psi_z(T_1)}{\pi} R_0 \right) - I^2}{2d}, \quad (26)$$

где $T_1 = 0.25 T$. Из выражения (26) непосредственно следует: какой информацией необходимо обладать для того, чтобы можно было определить высоту наземного объекта наблюдения.

5. АЛГОРИТМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫСОТЫ РЕЛЬЕФА НАБЛЮДАЕМОЙ ЗЕМНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Из полученных результатов, следует, что для определения высоты H рельефа наблюдаемой поверхности необходимо выполнить следующие шаги:

1. Определить разность фаз $\psi_h(m, n)$ принятых сигналов от наблюдаемого объекта (рельефа) на выходе системы обработки (на выходе фазового детектора (PD)) в каждом элементе разрешения по азимуту и дальности, где m, n – текущие номера элементов разрешения по дальности и азимуту, соответственно. Поскольку $\psi_h(m, n) = \varphi \pm 2\pi N$ является периодической, что необходимо определить количество целых периодов обращения фазы N .
2. Определить разность фаз $\psi_0(m, n)$ сигналов на выходе, соответствующую нулевой высоте для каждого элемента разрешения.

$$\psi_0(m, n) = \frac{2\pi}{\lambda} (R_{1,0}(m, n) - R_{2,0}(m, n)).$$

В виду того, что расстояние $R_{1,0}(m, n)$ на практике неизвестно, проводим его вычисления, используя $R_{1,h}(m, n)$, в результате получаем

$$\psi_0(m, n) \cong \frac{\pi}{\lambda} \left(\frac{I^2 + 2dH}{R_{1,h}(m, n)} \right), \quad (27)$$

где I – база интерферометра. Данная фаза также является периодической функцией, поэтому необходимо оценить количество целых периодов обращения фазы.

3. Определить высоту рельефа $h(m, n)$, опираясь на (26) в предположении, что $\omega_f t = \pi/2$ и $\theta = 0$ градусов, получим

$$h(m, n) = z_h(m, n) - z_0(m, n), \quad (28)$$

$$h(m, n) \cong \frac{\lambda^2}{8\pi^2 d} (\psi_0^2(m, n) - \psi_h^2(m, n)) + \frac{\lambda}{2\pi d} (\psi_0(m, n) - \psi_h(m, n)) R_{1,h}(m, n), \quad (29)$$

$$h(m, n) \cong \frac{\lambda}{2\pi d} (\psi_0(m, n) - \psi_h(m, n)) R_{1,h}(m, n). \quad (30)$$

Выражение (30) собственно и содержит всю информацию, необходимую для определения высоты рельефа при вращении РС приемной

антенны и разнесении антенны приемо-передающего модуля, а именно: дальность до цели $R_{1,h}(m, n)$, разность фаз $\psi_h(m, n)$ принимаемых сигналов на выходе системы обработки и параметры r, d, H, λ , определяющие условия наблюдения.

Определение однозначной фазы (раскрытие разности фаз) выполняется с помощью алгоритма, представленного в [8], суть которого сводится к интегрированию разницы фаз между двумя соседними элементами разрешения при условии, что данная разность не превосходит значение π , а также отсутствуют резкие перепады высот рельефа. В противном случае возникает большое число оборотов фазы. Более подробно с данным алгоритмом можно познакомиться в [9].

Проверка работоспособности алгоритма осуществлялась путем компьютерного моделирования. Первоначально в среде моделирования был сформирован рельеф участка земной поверхности, который представлен на **Рис. 7**. Рельеф имеет скачки высоты от 0 м до 50 м в пределах шкалы дальности от 10 км до 15 км с шагом по дальности 50 м. Диапазон измерения высоты соответствует половине однозначного ее измерения.

При моделировании полагалось, что $d = 3$ м, $H = 500$, $r = 8$ м, $\lambda = 3$ см, затем в соответствии с описанным ранее алгоритмом было проведено формирование РЛИ наблюдаемого рельефа.

На первом шаге алгоритма проводилось определение разности фаз $\psi_h(m, n)$ принимаемых сигналов в пределах каждого элемента разрешения (**Рис. 8а**), а затем выполнялось определение однозначной фазы с помощью

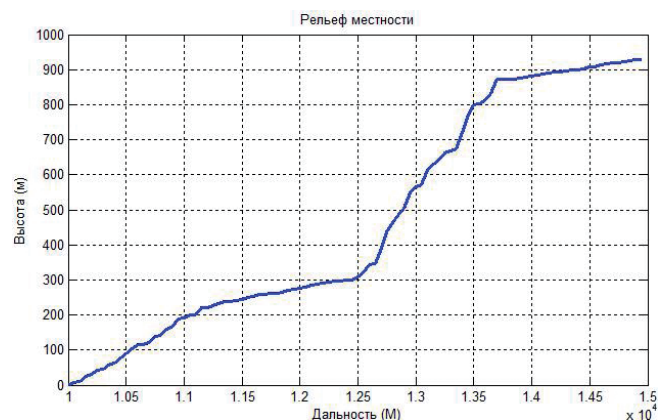


Рис. 7. Смоделированный рельеф земной поверхности.

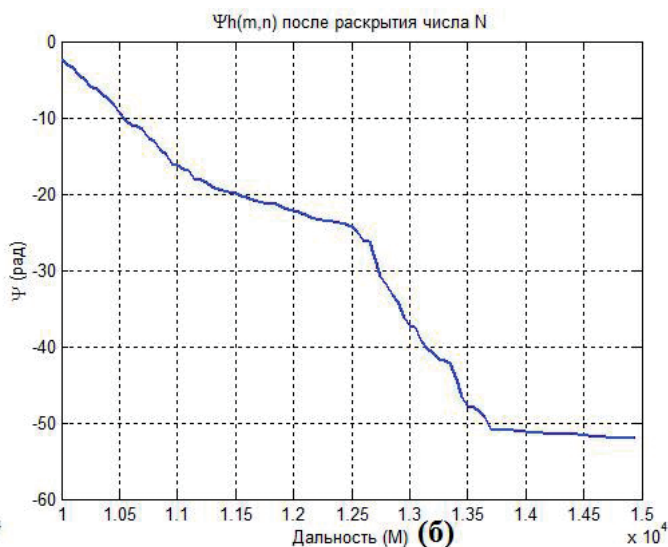
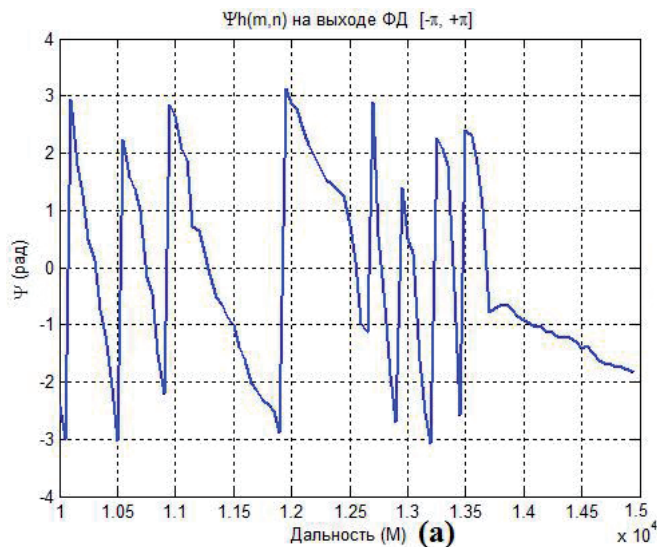


Рис. 8. Разность фаз $\psi_h(m,n)$ принимаемых сигналов на выходе PD до (а) и после(б) обработки.

алгоритма, представленного в [8]. Результаты обработки показаны на Рис 8б.

На втором шаге проводилось определение разности фаз для плоской поверхности Земли в каждом элементе разрешения на заданной дальности на основе выражения (27) и определение однозначной фазы $\psi_0(m,n)$. Результаты работы алгоритма на втором шаге проведены на Рис. 9.

На третьем шаге, опираясь на выражение (18), выполнялось определение высоты рельефа как разность высот $z_h(m,n)$ и $z_0(m,n)$ в пределах элементов разрешения по дальности и азимуту. При этом полагалась, что момент времени $t = 0.25 T$ (т.е. $\omega t = \pi/2$). В этом случае выражение для $z_h(m,n)$ и $z_0(m,n)$ можно представить в виде $z_h(m,n) =$

$$= H - \left(\frac{\left(\left(\frac{\lambda \psi_h(m,n)}{2\pi} \right)^2 + \frac{\lambda \psi_h(m,n)}{\pi} R_{1,h}(m,n) \right) - I^2}{2d} \right) \quad (31)$$

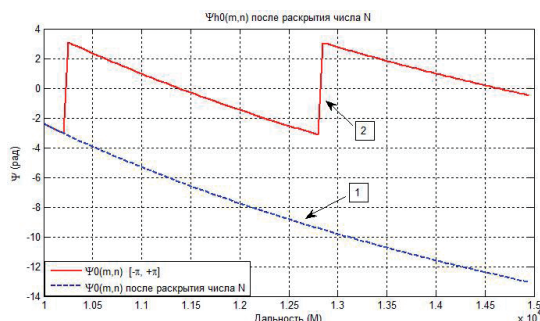


Рис. 9. Разность фаз $\psi_0(m,n)$ отраженных сигналов, соответствующая плоской поверхности Земли до (кривая 1) и после (кривая 2) обработки.

$$z_0(m,n) =$$

$$= H - \left(\frac{\left(\left(\frac{\lambda \psi_0(m,n)}{2\pi} \right)^2 + \frac{\lambda \psi_0(m,n)}{\pi} R_{1,h}(m,n) \right) - I^2}{2d} \right) \quad (32)$$

На Рис. 10 представлены результаты вычисления $z_h(m,n)$ (кривая 1) и $z_0(m,n)$ (кривая 2) в пределах фиксированного элемента разрешения по азимуту.

На Рис. 11 приведено 3-х мерное изображение наблюдаемого рельефа местности, сформированное в режиме синтеза апертур антенны при вращении приемной антенны и фиксированном положении ФЦ антенны RTM модуля при использовании рассмотренного алгоритма.

Для оценки точности формирования рельефа разработанным алгоритмом проводилось

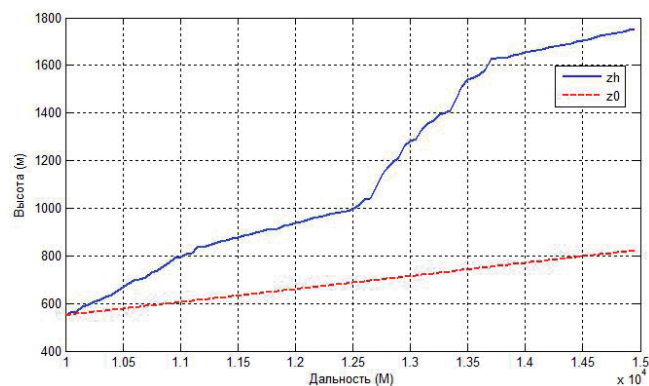


Рис. 10. Рельеф местности $z_h(m,n)$ (1) и составляющая $z_0(m,n)$, соответствующая нулевой высоте поверхности Земли (2), вдоль шкалы дальности от 10 км до 15 км для одного элемента разрешения по азимуту.

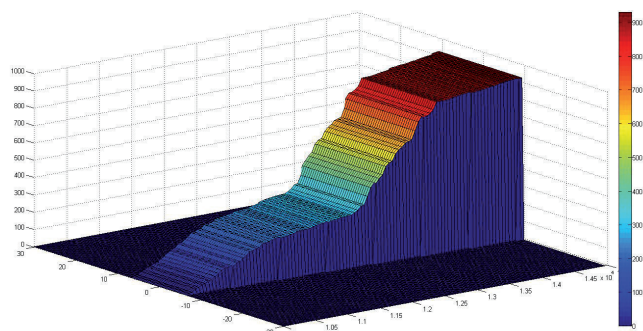


Рис. 11. Трехмерное изображение смоделированного рельефа местности.

определение погрешности в вычислении высоты рельефа по отношению к используемой его модели. Результаты определения погрешности формирования рельефа представлены на Рис. 12, на котором представлен характер изменения данной погрешности по шкале дальности в пределах вариации высоты модельного рельефа.

Из Рис. 12 видно, что погрешность восстановления высоты рельефа соответствует тысячным долям метра, что позволяет утверждать: разработанный алгоритм адекватно восстанавливает рельеф наблюдаемой поверхности. В тоже время необходимо отметить, что полученные результаты соответствуют ситуации, при которой не учитывались шумы наблюдения и возможные ошибки в определении параметров r , d и H .

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, представленные в статье результаты показывают, что при синтезировании апертуры антенны за счет вращения РС антенны приёмного модуля и разнесенном, но стационарном положении антенны RTM модуля, возможно формирование трехмерных

изображений наблюдаемой земной поверхности. Формирование трехмерных изображений обеспечивается за счет интерферометрической обработки принимаемых сигналов в двух разнесенных относительно друг друга точках приема. При этом ошибки в восстановлении рельефа соответствуют тысячным долям метра. Исследование влияния параметров r , H и d на однозначность измерения высоты, а также результаты моделирования показали, что наибольшее влияние на процесс восстановления рельефа наблюдаемой поверхности оказывает вертикальное расстояние d между РС приемопередающей антенны и плоскостью вращения РС приемной антенны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кондратенков ГС, Фролов АЮ. *Радиовидение. Радиолокационные системы дистанционного зондирования Земли*. М., Радиотехника, 2006, 368 с., ISBN 588070-071-2.
2. Антипов В Н, Викентьев Ф Ю, Колтышев ЕЕ, Кондратенков ГС, Лавров АА, Фролов АЮ, Янковский ВТ. *Авиационные системы радиовидения*. М., Радиотехника, 2015, 648 с., ISBN 978-5-93108-105-2.
3. Верба ВС, Татарский БГ, Майстренко ЕВ. Новые технологии радиолокационного мониторинга земной поверхности для носителей вертолетного типа. *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал], 2018, №2. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/feb18/4/text/pdf>.
4. Кошелев ВИ, Кирдяшкин ВВ, Сычев МИ, Ясенцев ДА. *Актуальные вопросы радиолокации*. М., МАИ, 2016, 215 с. ISBN 978-5-4316-0353-2.
5. Шимкин ПЕ. Однопроходный бортовой интерферометрический радиолокатор с синтезированной апертурой антенны переднебокового обзора для оценки рельефа подстилающей поверхности. *Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук*. М., НИУ МЭИ, 2018.
6. Верба ВС, Татарский БГ (eds.) *Комплексы с беспилотными летательными аппаратами в 2-х кн.: Кн. 1. Принципы построения и особенности применения комплексов с БЛА*. М., Радиотехника, 2016, 502 с. ISBN 978-5-93108-135-9.

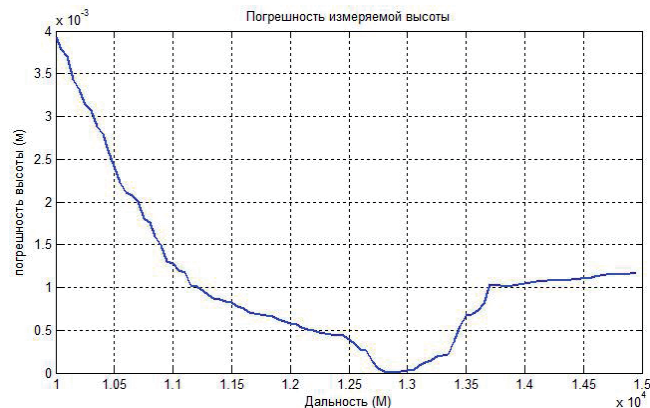


Рис. 12. Изменения погрешности формирования рельефа вдоль шкалы дальности от 10 км до 15 км.

7. Двайт ГБ. *Таблицы интегралов и другие математические формулы*. М., Наука, Физматлит, 1983, 228 с.
8. Goldstein RM, Zebker HA, Werner CL. Satellite radar interferometry: Two-Dimensional Phase Unwrapping. *Radio Science*, 1988, 23(4):713-720. DOI: 10.1029/RS023i004p00713.
9. Ian Herszterg, Marcus Poggi, Thibaut Vidal. Two-Dimensional Phase Unwrapping via Balanced Spanning Forests. *Infors Journal on Computing*, 2019, 31(3):527-543. DOI: 10.1287/ijoc.2018.0832.

Татарский Борис Григорьевич

д.т.н., проф.

Московский авиационный институт

4, Волоколамское ш., Москва 125993, Россия

E-mail: boris-tatarsky@inbox.ru

Панас Андрей Иванович

д.ф.м.н., проф.

НПП "Исток" им. А.И. Шокина

2а, ул. Вокзальная, Фрязино 141190, Московская обл., Россия

E-mail: aipanas@istokmw.ru

Нажжар Таммам

аспирант

Московский авиационный институт

4, Волоколамское ш., Москва 125993, Россия

E-mail: tnajjar23551@gmail.com.

DOI: 10.17725/rensit.2023.15.253

Алгоритм детектирования эпилептиформной активности ЭЭГ при отсроченной ишемии головного мозга

¹Обухов Ю.В., ¹Кершнер И.А., ²Окунева И.В., ²Синкин М.В.

¹Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, <http://www.cplire.ru/>

Москва 125009, Российская Федерация

²НИИ скорой помощи им. Н.В. Склифосовского, <https://sklif.mos.ru/>

Москва 129090, Российская Федерация

E-mail: yuvobukhov@mail.ru, ivan.kersbner@gmail.com, mvsinkin@gmail.com, okunevaiv@mail.ru

Поступила 15.08.2023, рецензирована 18.08.2023, принята 21.08.2023

Представлена действительным членом РАЕН А.С. Дмитриевым

Аннотация: Предложен и описан алгоритм автоматического детектирования эпилептиформной активности в данных мониторинга ЭЭГ при отсроченной ишемии после кровоизлияния в субарахноидальное пространство головного мозга. Алгоритм базируется на формализации визуальных характеристик эпилептиформной активности в виде паттерна пик-волнового разряда и анализе взаимной корреляции сигналов многоканальной ЭЭГ с выбранным паттерном. Фрагменты эпилептиформной активности в каждой паре биполярных электродов определялись из трех условий согласно с описанием пик-волновых разрядов эпилептиформной активности: 1) значение положительной взаимной корреляции в пике корреляционной функции должно быть больше 0.4; 2) следом за положительным пиком взаимной корреляции должен следовать пик с отрицательной корреляцией; 3) ширина пика отрицательной взаимной корреляции на полувысоте должна быть как минимум в 2 раза больше таковой у предшествующего положительного пика положительной взаимной корреляции. Как и при визуальном обнаружении эпилептиформной активности нейрофизиологом выбирались одновременные пик-волновые разряды в нескольких биполярных электродах. Приведены результаты тестирования алгоритма на часовой записи ЭЭГ пациентки в отсроченной ишемией. Фрагментов с эпилептиформной активностью за рассматриваемый час было выделено 17 в правом полушарии и 2 – в левом. Межполушарная асимметрия обусловлена правосторонней аневризмой у пациента. Время работы алгоритма на современном персональном компьютере составляет не более 5 минут для обработки 16 биполярных сигналов, поэтому он может быть использован для вычисления почасового количества эпилептиформной активности практически в реальном времени проявления этого показателя отсроченной ишемии после аневризматического субарахноидального кровоизлияния.

Ключевые слова: электроэнцефалограмма, длительный мониторинг, эпилептиформная активность, функция взаимной корреляции, отсроченная ишемия головного мозга

УДК 519.67, 612.1, 53.083, 519.24, 004.93

Благодарности: Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 22–69–00102, <https://rscf.ru/project/22-69-00102/>.

Для цитирования: Обухов Ю.В., Кершнер И.А., Окунева И.В., Синкин М.В. Алгоритм детектирования эпилептиформной активности ЭЭГ при отсроченной ишемии головного мозга. *РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*, 2023, 15(3):253-262. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.253.

Algorithm for detecting epileptiform EEG activity in delayed cerebral ischemia

Yuriy V. Obukhov, Ivan A. Kershner

Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, <http://www.cplire.ru/>

Moscow 125009, Russian Federation

E-mail: yvobukhov@mail.ru, ivan.kershner@gmail.com

Irina V. Okuneva, Mikhail V. Sinkin

N.V. Sklifosovsky Research Institute of Emergency Medicine, Department of Emergency Neurosurgery, <https://sklif.mos.ru/>

Moscow 129090, Russian Federation

E-mail: mvsinkin@gmail.com, okunevaiv@mail.ru

Received August 15, 2023, peer-reviewed August 18, 2023, accepted August 21, 2023

Abstract: An algorithm for automatic detection of epileptiform activity in EEG monitoring data with delayed ischemia after hemorrhage in the subarachnoid space of the brain is proposed and described. The algorithm is based on the formalization of the visual characteristics of epileptiform activity in the form of a peak-wave discharge pattern and analysis of the mutual correlation of multichannel EEG signals with the selected pattern. Fragments of epileptiform activity in each pair of bipolar electrodes were determined from three conditions according to the description of peak-wave discharges of epileptiform activity: 1) the value of positive mutual correlation at the peak of the correlation function should be greater than 0.4; 2) a positive peak of mutual correlation should be followed by a peak with a negative correlation; 3) the width of the peak of negative mutual correlation at half-altitude should be at least 2 times greater than that of the previous positive peak of positive mutual correlation. As with the visual detection of epileptiform activity, the neurophysiologist selected simultaneous peak-wave discharges in several bipolar electrodes. The results of testing the algorithm on an hour-long EEG recording of a patient with delayed ischemia are presented. Fragments with epileptiform activity during the hour under review were identified 17 in the right hemisphere and 2 in the left. Interhemispheric asymmetry is caused by a right-sided aneurysm in patient. The operating time of the algorithm on a modern personal computer is no more than 5 minutes to process 16 bipolar signals, so it can be used to calculate the hourly amount of epileptiform activity in almost real time of the manifestation of this indicator of delayed ischemia after aneurysmal subarachnoid hemorrhage.

Keywords: electroencephalogram, long-term monitoring, epileptiform activity, mutual correlation function, delayed cerebral ischemia

UDC 519.67, 612.1, 53.083, 519.24, 004.93

Acknowledgments: The study was funded by a grant from the Russian Science Foundation No. 22–69–00102, <https://rscf.ru/project/22-69-00102/>.

For citation: Yuriy V. Obukhov, Ivan A. Kershner, Irina V. Okuneva, Mikhail V. Sinkin. Algorithm for detecting epileptiform EEG activity in delayed cerebral ischemia. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information Technologies*, 2023, 15(3):253–262e. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.253.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (255)

2. АЛГОРИТМ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ
ЭПИЛЕПТИФОРМНОЙ АКТИВНОСТИ (258)

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ОБРАБОТКИ КЛИНИЧЕСКИХ
ЗАПИСЕЙ ЭЭГ (259)

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (261)

ЛИТЕРАТУРА (261)

1. ВВЕДЕНИЕ

Отсроченная ишемия головного мозга обычно возникает через 4–14 дней после начала нетравматического или травматического кровоизлияния в субарахноидальное пространство головного мозга. Задачами консервативного лечения больных с субарахноидальным кровоизлиянием (САК) являются стабилизация состояния больного, профилактика рецидива САК, профилактика и лечение сосудистого спазма и отсроченной ишемии мозга. Интенсивное лечение проводят в условиях мониторинга основных показателей, характеризующих состояние цереброваскулярной системы и жизненно важных функций. После поступления больного с подозрением на нетравматическое или травматическое САК в отделение реанимации нейрохирургического стационара, проводят детальный неврологический осмотр, оценку тяжести состояния, компьютерную томографию (КТ) и магнитно-резонансную (МРТ) томографию, транскраниальную и экстракраниальную доплерографию (ТКД) для оценки выраженности ангиоспазма, электроэнцефалографию для оценки выраженности изменений биоэлектрической активности головного мозга.

Клинический неврологический осмотр является "золотым стандартом" диагностики отсроченной ишемии головного мозга, однако он требует хорошего речевого контакта с пациентом, что невозможно в случае тяжелого течения САК, сопровождающегося угнетением бодрствования до комы. Методы нейровизуализации, к которым относят КТ и МРТ, остаются "золотым стандартом" инструментальной диагностики отсроченной ишемии, но их главным недостатком является необходимость транспортировки пациента к томографу, что делает невозможным их использование в мониторинговом режиме.

Электроэнцефалография (ЭЭГ) регистрирует биоэлектрическую активность головного мозга, поэтому любое изменение его функционального состояния немедленно отражается на показателях кривых. Изменения на ЭЭГ прямо связаны с показателями объемного кровотока [1]. Признаки (показатели) ишемии головного мозга проявляются на ЭЭГ в реальном времени, что делает этот метод незаменимым для интраоперационного мониторинга во время операций на брахиоцефальных артериях, и в отделении реанимации и интенсивной терапии для ранней диагностики отсроченной ишемии мозга после САК. В случае, если повреждение головного мозга вследствие кровоизлияния привело к угнетению бодрствования до комы и клинический неврологический осмотр затруднен, а КТ требуют транспортировки пациента к аппарату, непрерывный ЭЭГ мониторинг становится основным способом диагностики и прогнозирования развития отсроченной ишемии мозга. Альтернативным подходом является мониторинг ТКД. Этот метод позволяет точно диагностировать вазоспазм, однако сам факт сужения сосуда не всегда приводит к ишемии мозга, а техническая особенность ультразвукового измерения скорости кровотока позволяет определять его лишь в одной небольшой, не превышающей несколько миллиметров, точке, в то время как спазм может быть локализован в другом месте.

Единственным методом, с помощью которого в отделении реанимации можно осуществить непрерывный круглосуточный мониторинг функционального состояния головного мозга пациента с САК с целью диагностики и прогнозирования развития отсроченной ишемии мозга, является ЭЭГ мониторинг. В сочетании с периодическими исследованиями методами нейровизуализации, он позволяет осуществлять раннее выявление

и прогнозирование развития отсроченной ишемии, что дает возможность начать интенсивное лечение и купировать ее развитие. В принципе длительное мониторирование ЭЭГ в реальном времени проявления показателей позволяет диагностировать и прогнозировать развитие отсроченной ишемии и оценивать ее динамику еще до того, как разовьется его инфаркт, а в дальнейшем оценивать восстановление мозговой перфузии даже до клинического улучшения [2-4].

Существующие системы ЭЭГ мониторинга обеспечивают в реальном времени запись в дисковую память ЭЭГ в присутствии приборных артефактов и артефактов жизнедеятельности пациента и одновременно выводят на монитор многоканальные ЭЭГ для визуального наблюдения и анализа врачом. Для выделения интервалов времени с артефактами, обусловленными жизнедеятельностью пациента и обслуживанием его медперсоналом, целесообразно анализировать синхронные с ЭЭГ записи видео.

Обычно анализ результатов продолжительного видео-ЭЭГ мониторинга проводится ретроспективно в режиме офлайн путем просмотра многоканальных ЭЭГ и фрагментов видео. Методология анализа ЭЭГ отсроченной ишемии традиционно строится на визуальном анализе кривых, с выделением безартефактных участков записи и анализом её фоновой структуры, единичных особых графических паттернов, спектральной энергии в некотором интервале времени (как правило, 1 час) в различных частотных диапазонах альфа (8-13 Гц), бета (14-40 Гц), тета (4-8 Гц), дельта (0.5-3 Гц), и их отношение в диапазонах дельта/альфа и (дельта + тета)/(альфа + бета), обладающих специфичностью по отношению к различным клиническим состояниям. Этот анализ является чрезвычайно трудоемкой и

время-затратной работой нейрофизиологов высокой квалификации и, кроме того, объективность такой диагностики существенно варьируется между отдельными специалистами. Учитывая необходимую 10-14-дневную продолжительность мониторирования у пациентов с САК, использование общепринятого анализа графоэлементов визуально ЭЭГ в режиме офлайн практически невозможно и не позволяет оперативно принимать врачебные решения при неблагоприятном развитии отсроченной ишемии.

Поэтому для широкого использования количественной ЭЭГ необходимо разработать автоматизированную систему обнаружения показателей отсроченной ишемии в результате субарахноидального кровоизлияния, которая позволяет детектировать, классифицировать и прогнозировать показатели отсроченной ишемии в реальном времени их проявления [3]. Кроме того, из-за артефактов жизнедеятельности пациента и его обслуживания медицинским персоналом автоматизированный расчет диагностических показателей ЭЭГ без априорного выбора сегментов данных без артефактов или ручного обзора обученными нейрофизиологами является нерешенной задачей автоматических алгоритмов обнаружения отсроченной ишемии.

Многочисленные исследования позволили выделить ЭЭГ паттерны, которые в литературе иногда называют "злокачественными", поскольку они характерны для неблагоприятного прогноза выживания и восстановления сознания [2-4]. К ним относят устойчивое подавление амплитуды фоновой активности ниже 10 мкВ, нарушение непрерывности колебаний кривой ЭЭГ с развитием паттерна "вспышка-подавление", регистрацию генерализованных периодических разрядов с одинаковым межразрядным интервалом и мономорфными

графическими паттернами и др. Основными диагностическими и прогностическими показателями отсроченной ишемии при мониторинге ЭЭГ являются (1) фокальное и региональное замедление, снижение индекса и прекращение быстрой активности; (2) уменьшение вариабельности усредненной по диапазону частот и по отведениям ЭЭГ отдельно в левом и правом полушарии мощности альфа ритма; (3) снижение отношения усредненной мощности ритмов альфа/дельта; (4) эпилептиформные графические паттерны, включая спорадические эпилептиформные разряды, латерализованную ритмичную дельта активность, латерализованные периодические разряды или генерализованные периодические разряды. Латерализованные периодические разряды – это острые колебания, такие как спайки и острые волны, которые возникают более или менее периодически [5]. Недавние исследования эпилептиформных аномалий продемонстрировали их диагностический и прогностический потенциал при мониторинге отсроченной ишемии после САК [3,4].

В работе [6] были опубликованы результаты ретроспективного исследования значений почасового количества эпилептиформных разрядов, определяемых визуально, для прогноза развития отсроченной ишемии после САК. С помощью визуального офлайн-анализа графических паттернов ЭЭГ с применением системы поддержки анализа ЭЭГ Persyst (<https://www.persyst.com/>) было обнаружено, что у многих пациентов с САК почасовое количество эпилептиформных разрядов в час увеличивается в течение первых 3–10 дней после кровоизлияния в мозг – основной период риска для отсроченной ишемии. У пациентов с развивающейся отсроченной ишемией почасовая эпилептиформная активность в течение 3,5–6 дней значительно выше после САК

по сравнению с теми, у кого ишемия не развивается (площадь под ROC-кривой AUC = 0.72).

Наконец, отдельные тенденции динамики эпилептиформных разрядов с течением времени, оцениваемые с помощью группового анализа траектории почасовой нагрузки – количества эпилептиформных разрядов за час, также помогают стратифицировать риск отсроченной ишемии. Аналогичные результаты были получены в исследованиях крыс с фармакологическим провоцированием инсульта легкой, умеренной и тяжелой степени [7]. Максимальная AUC в течение 5 дней после САК составляет 0.61, а в течение 10 дней – 0.68. Эти результаты показали, что почасовое количество эпилептиформных разрядов является полезным параметром для выявления лиц с более высоким риском развития отсроченной ишемии головного мозга после САК. Эти исследования выполнялись нейрофизиологами ретроспективно «вручную» с помощью анализа диагностических показателей в режиме офлайн с применением, как правило, системы поддержки анализа ЭЭГ Persyst (https://www.persyst.com). Анализировались фрагменты многоканальных длительностью 5–15 секунд. Такой анализ, во-первых, является чрезвычайно затратным, во-вторых, зависит от квалификации неврологов [8] и, в-третьих, принципиально не может применяться в режиме реального времени изменения почасового количества эпилептиформных разрядов. В результате в обзоре работ 2022 г. [3] по диагностике отсроченной ишемии головного мозга был сделан вывод о необходимости разработки алгоритмов автоматического обнаружения показателей отсроченной ишемии головного мозга после САК.

В настоящей статье предложен и описан алгоритм автоматического детектирования временных фрагментов ЭЭГ с эпилептиформной активностью,

основанный на анализе функций взаимной корреляции ЭЭГ с характерным фрагментом эпилептиформной активности и результаты его тестирования на клинических данных ЭЭГ-мониторинга пациента после САК.

2. АЛГОРИТМ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ЭПИЛЕПТИФОРМНОЙ АКТИВНОСТИ

На **Рис. 1** приведена схема расположения электродов в соответствии с международным стандартом 10–20%. При длительном мониторинге ЭЭГ используется биполярный монтаж (дифференциальная схема записи) Fp1-F7, F7-T3, T3-T5, T5-O1, Fp1-F3, F3-C3, C3-P3, P3-O1 - левое полушарие и Fp2-F4, F4-C4, C4-P4, T5-O1, P4-O2, Fp2-F8, F8-T4, T4-T6, T6-O2 – правое полушарие. Биполярная запись ЭЭГ применяется с целью уменьшения трендов и других артефактов. Сигнал записан с частотой дискретизации 250 Гц. Фильтрация сигналов осуществлялась в среде программирования Matlab с помощью фильтров: режекторного (функция `iirnotch`) на частоте 50 Гц, полосового фильтра Баттерворта 8-го порядка (функция `butter`) в диапазоне частот 0.5-70 Гц, удаления линейного тренда (функция `detrend`).

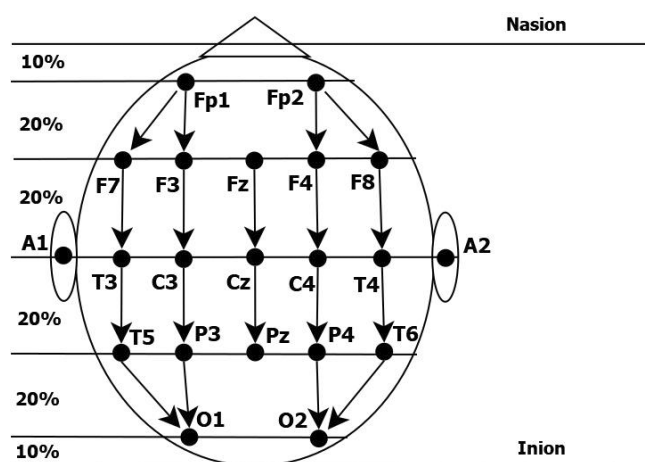


Рис. 1. Расположение электродов ЭЭГ на скальпе в соответствии с международной схемой 10–20%. Четные электроды – на правом полушарии, нечетные – на левом, A1 и A2 – референтные электроды. Стрелками указаны пары электродов при биполярной записи ЭЭГ.

На **Рис. 2** приведен пример 5-секундного фрагмента биполярной ЭЭГ пациента с отсроченной ишемией после САК в лобной части правого полушария, записанный 14.10.2022 г. Красным кругом выделен фрагмент с четко выраженными для эпилептиформной активности пик-волновыми разрядами в виде острого негативного пика, который связан с возбуждением нейронов, проявляющейся деполяризацией их мембраны с последующей за ним положительной волной, которая связана с реполяризацией и гиперполяризацией нейронов [9].

Из **Рис. 2** видно, что характерными особенностями графоэлемента эпилептиформной активности (см., например, запись в паре каналов C4-P4) является наличие высокоамплитудного (100 мкВ) острого отрицательного пика длительностью на полувысоте 90 мсек и следующей за ним волной большей, чем в 2 раза длительностью. Для детектирования фрагмента эпилептиформной активности мы использовали анализ взаимной корреляции функции (функция Matlab `xcorr`) записи ЭЭГ в каждой паре биполярных электродов с образцом отрицательного пика, в качестве которого выбирали отрицательный пик ЭЭГ в паре электродов C4-P4 в интервале времени около 3.5 сек. Зелеными точками отмечены максимальная и нулевые значения корреляции.

На **Рис. 3** приведена функция взаимной корреляции биполярного сигнала фрагмента ЭЭГ, представленного на Рис. 2, с выбранным образцом. Красным выделен фрагмент эпилептиформной активности, который определялся из трех условий согласно с описанием пик-волновых разрядов эпилептиформной активности:

1) значение положительной взаимной корреляции в пике корреляционной функции должно быть больше 0.4;

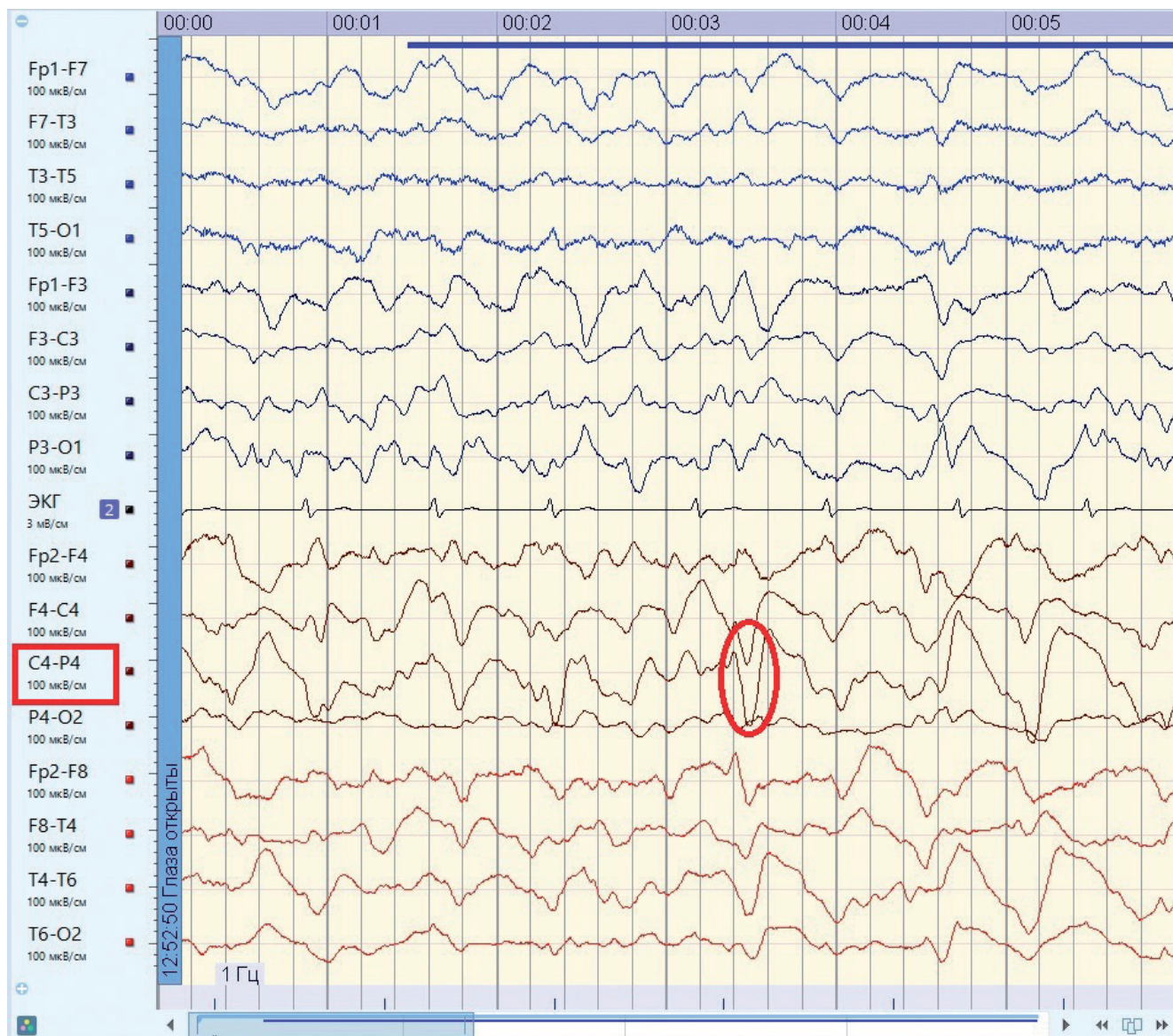


Рис. 2. 5-секундный фрагмент записи ЭЭГ с эпилептиформной активностью, обозначенной красным кругом.

2) следом за положительным пиком взаимной корреляции должен следовать пик с отрицательной корреляцией;

3) ширина пика отрицательной взаимной корреляции на полувисоте должна быть как минимум в 2 раза больше таковой у предшествующего положительного пика положительной взаимной корреляции.

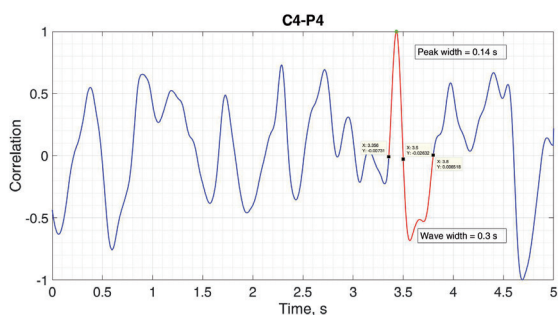


Рис. 3. Взаимная корреляция 5-секундного фрагмента ЭЭГ с отрицательным пиком ЭЭГ в паре электродов C4-P4 в интервале времени около 3,5-сек из Рис. 2.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ОБРАБОТКИ КЛИНИЧЕСКИХ ЗАПИСЕЙ ЭЭГ

Анализировалась часовая запись ЭЭГ на 3-часу суточной записи 12.10.2023 г. до КТ исследований у пациентки Д., у которой был разрыв аневризмы правой внутренней сонной артерии. На КТ 15.10.2023 г. обнаружена гематома в зоне операции в правой лобно-височно-теменной области.

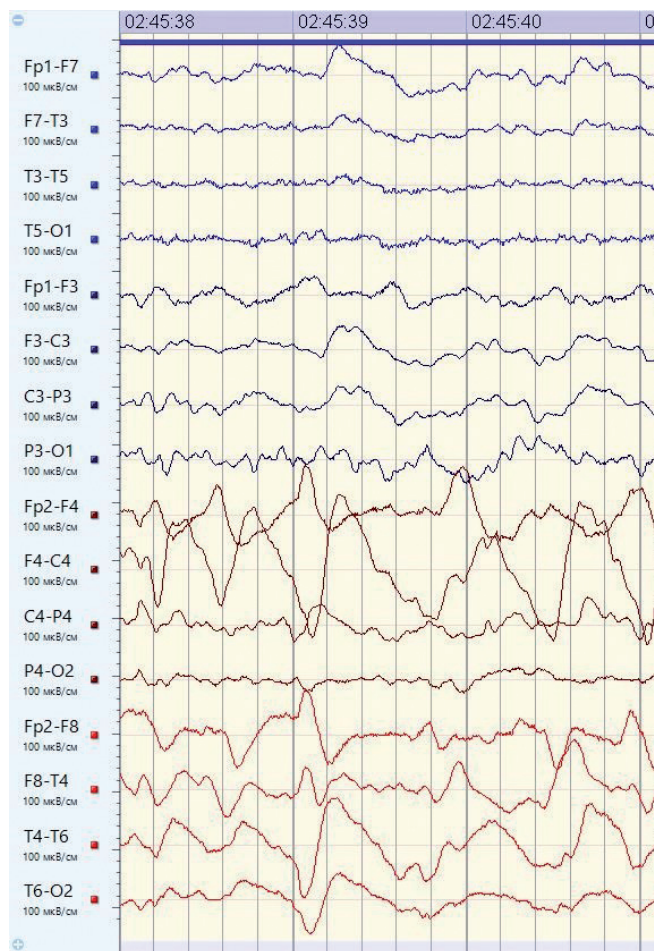


Рис. 4. Фрагмент ЭЭГ пациентки Д. в интервале времени 2 часа 45 минут 38 секунд – 2 часа 45 минут 41 секунда.

КТ от 18.10.2023 г. диагностирована ишемия в правой височной и затылочной долях части правого полушария. Следует отметить, что фрагмент ЭЭГ, в котором был выбран образец epileptiformной активности, представленный на Рис. 2, был записан в другой день ЭЭГ-мониторирования.

На **Рис. 4** в качестве примера представлен фрагмент ЭЭГ пациентки Д. в интервале времени 2 часа 45 минут 38 секунд – 2 часа 45 минут 41 секунда, котором визуально определяется epileptiformная активность. На **Рис. 5** приведены функции взаимной корреляции ЭЭГ с образцом, описанном в разделе 2. Красным выделены пики, соответствующие epileptiformной активности одновременно в 3-х биполярных

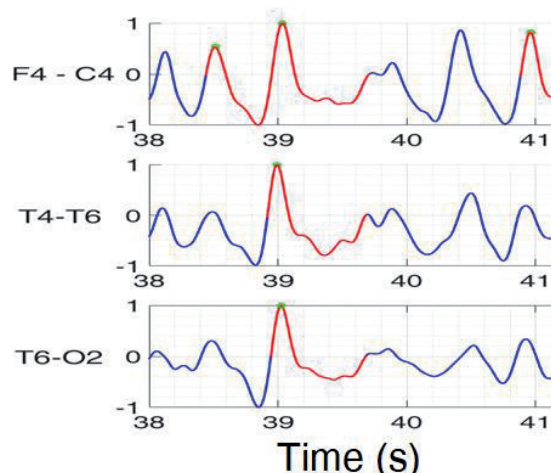


Рис. 5. Взаимная корреляция ЭЭГ, красным выделены пики, соответствующие epileptiformным разрядам. На графике время указано в секундах, отсчёт начинается с 2 часов 45 минут и 38-й секунды.

парах электродов F4-C4, T4-T6 и T6-O2 примерно на 39-секунде фрагмента и пик в одной биполярной паре электродов F4-C4 на 41-секунде.

При визуальном обнаружении epileptiformной активности нейрофизиолог выделяет одновременные пик-волновые разряды в нескольких электродах. Для исключения артефактного генеза разрядов с учётом явления объёмного распространения биоэлектрической активности, генерируемой церебральной корой, целесообразно выделять временные фрагменты с одновременными графоэлементами в 2-х и более близко расположенных биполярных парах электродов. Таких фрагментов за рассматриваемый час было выделено 17 в правом полушарии и 2 – в левом. Эта межполушарная асимметрия обусловлена правосторонней аневризмой у пациентки Д.

Время работы алгоритма на современном персональном компьютере составляет не более 5 минут для обработки 16 биполярных сигналов, поэтому он может быть использован для вычисления почасового количества epileptiformной активности

практически в реальном времени проявления этого показателя отсроченной ишемии после САК.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полезность количественной ЭЭГ в выявлении отсроченной ишемии головного мозга после аневризматического субарахноидального кровоизлияния. Она обеспечивает неинвазивную, непрерывную оценку активности мозга в режиме реального времени и требует относительно короткого времени для определения диагностических показателей отсроченной ишемии по сравнению с врачебной оценкой исходной ЭЭГ. С ростом доступности программного обеспечения, способного вычислять эти функции ЭЭГ в режиме реального времени, имеет большой клинический потенциал для своевременного лечения отсроченной ишемии. ЭЭГ может также использоваться в качестве инструмента скрининга пациентов с особенностями кЭЭГ для оценки высокого риска включения в клинические испытания, тестирующие новые методы лечения для смягчения и предотвращения отсроченной ишемии. Разработка многофункционального алгоритма, основанного на всех упомянутых выше функциях кЭЭГ, включая эпилептиформную активность, является следующим шагом в оптимизации алгоритма прогнозирования отсроченной ишемии, который может быть клинически реализован. В конечном счете, кЭЭГ является многообещающей модальностью, реализуемой в повседневной практике, позволяющей осуществлять неинвазивный мониторинг в режиме реального времени с глобальным охватом всего мозга. В то же время она имеет потенциальное преимущество в виде эффективности затрат и времени, особенно с учетом будущей разработки автоматизированных систем, которые могли бы способствовать оперативному

обнаружению и раннему вмешательству при отсроченной ишемии.

В настоящей статье описан предложенный нами алгоритм автоматического детектирования эпилептиформной активности ЭЭГ, основанный на формализации описания пик-волновых разрядов эпилептиформной активности и визуального ее обнаружения нейрофизиологами. Тестирование алгоритма на клинических данных показало его адекватность нейрофизиологическому описанию эпилептиформной активности при отсроченной ишемии после кровоизлияния в субарахноидальное пространство головного мозга.

Время работы алгоритма на современном персональном компьютере составляет не более 5 минут для обработки 16 биполярных сигналов, поэтому он может быть использован для вычисления почасового количества эпилептиформной активности практически в реальном времени проявления этого показателя отсроченной ишемии после аневризматического субарахноидального кровоизлияния. Поэтому мы полагаем, что применение разработанного алгоритма позволит решить проблему обнаружения эпилептиформной активности и оценки ее развития при отсроченной ишемии в реальном времени проявления этого показателя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Foreman B. et al. Intracortical electrophysiological correlates of blood flow after severe SAH: A multimodality monitoring study. *Journal of Cerebral Blood Flow & Metabolism*, 2018, 38(3):506-517.
2. Rosenthal Eric S. et al. Continuous Electroencephalography Predicts Delayed Cerebral Ischemia after Subarachnoid Hemorrhage: A Prospective Study of Diagnostic Accuracy. *ANN NEUROL*, 2018, 83:958-969.

3. Baang Hae Young et al. The Utility of Quantitative EEG in Detecting Delayed Cerebral Ischemia After Aneurysmal Subarachnoid Hemorrhage. *Journal of Clinical Neurophysiology*, 2022, 39(3):207-215.
4. Muniz CF et al. Clinical development and implementation of an institutional guideline for prospective EEG monitoring and reporting of delayed cerebral ischemia. *Journal of Clinical Neurophysiology*, 2016, 33(3):217-226.
5. Синкин МВ, Крылов ВВ. Ритмичные и периодические паттерны ЭЭГ. Классификация и клиническое значение. *Журнал неврологии и психиатрии им. С.С. Корсакова*, 2018, 118(10-2):9-20.
6. Kim JA et al. High epileptiform discharge burden predicts delayed cerebral ischemia after subarachnoid hemorrhage. *Clinical Neurophysiology*, 2022, 141:139-146.
7. Hyun-Joon Yoo et al. Quantification of stroke lesion volume using epidural EEG in a cerebral ischaemic rat model. *Scientific Reports*, 2021, 11:2308.
8. Mark L Scheuer, Anto Bagic, Scott B Wilson. Spike detection: Inter-reader agreement and a statistical Turing test on a large data set. *Clinical Neurophysiology*, 2017, 128(1):243-250.
9. Bazhenov M, Timofeev I, Fröhlich F, Sejnowski TJ. Cellular and network mechanisms of electrographic seizures. *Drug Discov Today Dis Models*, 2008, 5(1):45-57; doi: 10.1016/j.ddmod.2008.07.005.

Обухов Юрий Владимирович

д.ф.-м.н., г.н.с.

ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН
11/7, ул. Моховая, Москва 125009, Россия
yuvobukhov@mail.ru

Кершнер Иван Андреевич

м.н.с.

ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН
11/7, ул. Моховая, Москва 125009, Россия
ivan.kershner@gmail.com

Окунева Ирина Владимировна

н.с.

НИИ скорой помощи им. Н.В. Склифосовского,
Отделение неотложной нейрохирургии
3, Б. Сухаревская площадь, Москва 129090, Россия
okunevaiv@mail.ru

Синкин Михаил Владимирович

д.м.н., в.н.с.

НИИ скорой помощи им. Н.В. Склифосовского,
Отделение неотложной нейрохирургии
3, Б. Сухаревская площадь, Москва 129090, Россия
mvsinkin@gmail.com.

DOI: 10.17725/rensit.2023.15.263

Неотерический взгляд на sp^2 аморфный углерод

Шека Е.Ф.

Российский университет дружбы народов, <https://www.rudn.ru/>

Москва 117198, Российская Федерация

E-mail: sheka@icp.ac.ru

Поступила 26.03.2023, рецензирована 03.04.2023, принята 10.04.2023

Представлена действительным членом РАЕН С.П. Губиным

Аннотация: Представлен концентрированный краткий обзор возможностей эмпирической и виртуальной аналитики, применение которых дало совершенно новое видение аморфного sp^2 углерода. Исследование показало, что твердые тела представляют собой многоуровневые структуры, начинающиеся с базовых структурных единиц (БСЕ) первого уровня и завершающиеся макроскопическими агломератами глобулярных структур, состоящими, в свою очередь, из стопочных БСЕ. БСЕ представляют собой кольцеобразные молекулы графена, размер и форма которых определяются соответствующими графеновыми доменами, а химический состав в дополнение к основному углероду контролируется гетероатомами ожерелья. Это исследование показывает, что базовые структурные единицы и их стопки определяют ближний порядок твердых тел и являются основным предметом прикладной аналитики. Настоящий обзор состоит из двух частей, связанных с эмпирической и виртуальной аналитикой. Первая состоит из разделов, связанных с определением структуры, оценкой общего и атомарного химического состава и выявлением состава ковалентной связи. Во второй представлены новые аналитические подходы, основанные на концепции цифровых двойников и виртуальной колебательной спектроскопии. Синописис выполнен в виде атласа, состоящего из обобщенных изображений, сопровождаемых необходимыми пояснениями, которые подробно обсуждаются в расширенных ссылках.

Ключевые слова: sp^2 аморфные углероды, молекулярный ближний порядок, кольцеобразные молекулы графена, структурная и композиционная аналитика, виртуальная спектроскопическая аналитика

UDC 004.942, 547.022.1

Благодарности: Автор благодарен коллегам, без сотрудничества с которыми создание данного атласа было бы невозможно. Выражаю глубокую признательность И. Натканец, Н.Н. Рожковой, Е.А. Голубеву, покойному Б.С. Расбирину, Е.Н. Кабачкову, Е.Ю. Ипатовой, покойному К. Гольдерна-Натканец, К. Дружбицкому, Ю.М. Шульге, В.М. Мельникову, Д.К. Нельсон, А.Н. Старухину, В. Ткачеву, М.Ф. Будыка. Я высоко ценю плодотворные дискуссии с М.А. Террановой, С.П. Губиным, А.Таджер. Моя неоценимая благодарность Н.А. Поповой, В.А. Попову за помощь в расчетах и обработке результатов. Работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН.

Для цитирования: Шека Е.Ф. Неотерический взгляд на sp^2 аморфный углерод. РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии, 2023, 15(3):263-294. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.263.

A Neoteric View of sp^2 Amorphous Carbon

Elena F. Sheka

Peoples' Friendship University of Russia, <https://www.rudn.ru/>

Moscow 117198, Russian Federation

E-mail: sheka@icp.ac.ru

Received March 26, 2023, peer-reviewed April 03, 2023, accepted April 10, 2023

Abstract: Presented is a concentrated synopsis of facilities of empirical and virtual analytics that, once applied, have provided a fully new vision of sp^2 amorphous carbons. This study proved that the solids are multilevel structures, started with the first-level basic structural units (BSUs) and accomplished as macroscopic agglomerates of globular structures, consisting, in its turn,

of stacked BSUs. BSUs present necklaced graphene molecules, size, and shape of which are governed by the relevant graphene domains while chemical composition in addition to basic carbon is controlled with heteroatoms of the necklaces. This study shows that BSUs and stacks of BSUs determine the short-range order of the solids and are the main subject of the applied analytics. The synopsis consists of two parts related to empirical and virtual analytics. The former is composed of sections related to structural determination, total and atomic chemical content evaluation and elicitation of the covalent bond composition. The second presents new analytic approaches based on the Digital Twins concept and virtual vibrational spectrometry. The synopsis is configured as an atlas composed of generalized pictures accompanied with necessary explanations to be discussed in detail in the extended references.

Keywords: sp^2 amorphous carbons; molecular short-range order; necklaced graphene molecules; structural and compositional analytics; virtual spectrometry analytics

UDC 004.942, 547.022.1

Acknowledgments: The author is thankful to colleagues, without collaboration with whom this atlas presentation would not be possible. My deep gratitude to I. Natkaniec, N.N. Rozhkova, Ye.A. Golubev, the late B.S. Rasbirin, Ye.N. Kabachkov, Ye.U. Ipatova, the late K. Holderna-Natkaniec, K. Druzhbicky, Y.M. Shul'ga, V.M. Mel'nikov, D.K. Nelson, A.N. Starukhin, V. Tkachev. M.F. Budyka. I greatly appreciate fruitful discussions with M.L. Terranova, S.P. Gubin, and A.Tadger. My invaluable gratitude to N.A. Popova, V.A. Popova for assistance with calculations and results treatment. This paper has been supported by the RUDN University Strategic Academic Leadership Program.

For citation: Elena F. Sheka. A Neoteric View of sp^2 Amorphous Carbon. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information Technologies*, 2023, 15(3):263-294e. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.263.

CONTENT

1. A CONCISE HISTORICAL INTRODUCTION (264)
2. GENERAL CHARACTERISTICS OF THE CARBON AMORPHICITY (266)
3. STRUCTURE OF sp^2 AMORPHOUS CARBONS (269)
 - 3.1. SHORT FOREWORD (269)
 - 3.2. ELECTRON MICROSCOPY (270)
 - 3.3. X-RAY AND NEUTRON POWDER DIFFRACTION (271)
4. GENERAL ATOMIC CONTENT OF sp^2 AMORPHOUS CARBONS (272)
 - 4.1. SHORT FOREWORD (272)
 - 4.2. {CH} ANALYTICS (273)
 - 4.3. {CO} ANALYTICS (274)
 - 4.4. {CHO} ANALYTICS (275)
 - 4.4.1. XPS ANALYSIS (276)
 - 4.4.2. IINS ANALYSIS (277)
 - 4.4.3. IR ABSORPTION ANALYSIS (279)
 - 4.4.4. RAMAN SCATTERING ANALYSIS (280)
5. VIRTUAL ANALYTICS OF NECKLACED GRAPHENE MOLECULES (281)
 - 5.1. SHORT FOREWORD (281)
 - 5.2. MOLECULAR MODELS AND DIGITAL TWINS OF BSUs OF sp^2 AMORPHOUS CARBONS (282)
 - 5.3. VIRTUAL VIBRATIONAL ANALYTICS OF sp^2 AMORPHOUS CARBON (283)

5.3.1. IINS VIRTUAL ANALYTICS (284)

5.3.2. IR ABSORPTION VIRTUAL ANALYTICS (284)

5.3.3. RAMAN SCATTERING VIRTUAL ANALYTICS (287)

6. EXPRESS ANALYSIS OF sp^2 AMORPHOUS CARBONS BASED ON IR AND RAMAN SPECTRA (288)
 7. CONCLUSIVE REMARKS (288)
- REFERENCES (289)

1. A CONCISE HISTORICAL INTRODUCTION

The last two decades have seen a profound breakthrough in our understanding of sp^2 amorphous carbon (aC). First, this was due to the epoch-making development of graphenics – a new material science. The new scientific trend revived a huge interest in solid carbon in general, and gave rise to the first, and then subsequently more convincing guesses that the history of graphenics did not begin in 2010 but goes back centuries ago, and that it is precisely aC that shows the way. The second important circumstance, which stimulated a new interest in amorphous carbon, is the highly elevated level of research into the structure and chemical composition of materials. In the rays of these two illuminations, sp^2 aC began to play with

completely new facets. The purpose of this review is to introduce readers to a new vision of this old material.

My first personal encounter with sp^2 aC was in 2005. Being engaged in fullerenes at that time, I was puzzled by the search for evidence of the presence of this sp^2 nanocarbon in nature. Having heard about its possible observation in a natural mineral called shungite carbon, huge deposits of which are located within Russian Karelia, I went to sort it out on the spot. Scholars from the Institute of Geology of the Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, who worked on these deposits, told me many interesting things about this mineral, but its connection with fullerenes has not been confirmed. However, fairy tale-like stories about its outstanding properties, its belonging to the family of nanoscale solid carbons, and the high degree of carbonization reaching more than 98%, did not allow for forgetting this amazing substance. Throughout the formation and further development of the radical concept of sp^2 nanocarbons, which then included fullerenes, carbon nanotubes, and first new graphene materials, such as graphene oxide and reduced graphene oxide (rGO), my attention again and again turned to shungite carbon. After a deep analysis in collaboration with N.N. Rozhkova it was suggested that the mineral is of a complex multilevel structure based on molecular-like compositions, which are nanosize graphene domains framed along the perimeter by heteroatoms that provide complete and/or partial termination of dangling valence bonds of the domain edge atoms [1]. This assumption was in line with fundamentals of chemical processes in nanoscale systems presented in a conceptual article by R. Hofmann, Nobel Prize winner in chemistry [2]. Thus, the idea arose that the basic structural unit (BSU) of shungite carbon is a necklaced graphene molecule (NGM). Analyzing the available chemical content data, we assumed that hydrogen and oxygen are the main components of this BSU's heteroatom necklace.

At the same time, all geophysicists share common opinion that shungite carbon belongs to amorphous solids, i.e., is a member of the aC family. In turn, this body belongs to covalent solids, in which the short-range order [3] is evidently determined by a particular configuration of covalent sp^2 C–C bonds. Chemistry teaches us that covalent bonds are extremely persistent, are characterized with a well-defined

local topology, and tend to strongly resist changing their lengths and angles to ensure a stable chemical composition of substances. Therefore, it seems reasonable to assume that, within the limits of the short-range order space, sp^2 C–C bonds retain their standard topology, thereby separating the graphene domain limited in size from the total massif of an extended honeycomb structure. A further variation in the domain arrangement ensures the disorder of the solid. In this sense, shungite carbon is analogous to covalent molecular amorphics, in which the short-range order is determined with the basic standard molecules [4]. Accordingly, it is natural to assume that the NGMs, suggested to explain the structure of shungite carbon, can be considered as BSUs of sp^2 aC of any origin. Moreover, the well-studied multilevel structure of shungite carbon can be taken as the basis for all aCs of this type.

The first bridge, uniting shungite carbon with other sp^2 aCs was built when comparing vibrational spectra of shungite carbon and one of the synthetic rGOs [5]. It would seem that there was nothing to prevent the idea of NGMs as BSUs from being a fundamental concept for the entire class of sp^2 aCs. However, one day, on the desk of one of my colleagues, I saw two flasks filled with black powder, with manufacturer's labels pasted on, saying "C 100%", and with CB624 and CB632 inscriptions indicating SIGMA-ALDRICH MERCK as producers. Both products were synthetic sp^2 aC known as black carbon [6]. The indisputable authority of the manufacturer and the high price of the products did not leave a shadow of doubt about its quality, and none of my arguments based on the quantum nature of the matter and asserting the impossibility of the existence of C 100% nanoscale graphene domains were heard. The only way to solve the problem of the 100% nature of the carbons was to conduct a thorough study of a set of sp^2 aC using as many available analytical methods as possible. Seven samples listed in **Table 1** were selected. All of them were of the maximum carbonization [7–12]. The first three are natural sp^2 aCs, the next two are synthetic technical graphenes – rGOs [13] obtained in various ways, and the last two are the above-mentioned black carbons from the SAM. All samples were analyzed by the same set of methods under equal conditions. Three groups of analytic techniques were used: 1) structural one, 2) evaluating

Table 1

sp^2 Amorphous carbons selected for a joint study				
No	Samples	Abbreviation	Origin	References
1	Shungite carbon	ShC	Shun'ga deposit of Karelia, Russia	[7]
2	Anthraxolite	AnthX	Pavlovsk deposit of Novaya Zemlya, Russia	[8]
3	Anthracite	AnthC	Donetsk deposit, Russia	[9]
4	rGO	Ak-rGO	Institute of the Inorganic Chemistry, RAS, Moscow, Russia	[10]
5	rGO	TE-rGO	Institute of the Chemical Physics, RAS, Moscow, Russia	[11]
6	Black carbon	CB632	Sigma-Aldrich-Merk company, USA	[12]
7	Black carbon	CB624	Sigma-Aldrich-Merk company, USA	[12]

the overall atomic composition of the samples, and 3) determining the atomic composition of covalent C–A bonds (A = C, H, O).

The results obtained allowed us to solve the main problem and obtain indisputable evidence that BSUs of sp^2 aCs have a unified nature and are NGMs, the size of whose domains and atomic composition of the relevant necklaces are determined by the chemical history of the amorphics' origin. The next result showed that all the studied aCs have a multilevel structure based on zero-level BSUs with subsequent aggregation of the units into stacks, globules, and micro- and/or macroscopic agglomerates of higher levels. The third result is that, due to the structural and compositional complexity of sp^2 aCs, analytical testing of samples cannot be single-technique and requires the use of a set of methods. Last, when the multi-technique analytics of sp^2 aCs is mastered, quantum–chemical modeling of the structure, composition, and properties of their BSUs becomes possible. Thus obtained model BSUs open the way to new analytics of the sp^2 aCs that is a virtual one and is based on the Digital Twins concept [14].

The current review presents a consolidated view on these multi-technique analytics applied to a representative set of sp^2 aCs. Since discussed results are too numerous, an atlas-like format was chosen to facilitate the presentation. Although the results, obtained with the participation of the author, make the main contribution to the figures and tables presented below, those obtained in other groups were also taken into account when compiling the review. Nevertheless, the author apologizes in advance for the possible omission of other important results unknown to her and expresses her gratitude for the relevant indications.

2. GENERAL CHARACTERISTICS OF THE CARBON AMORPHICITY

As mentioned earlier, sp^2 aCs present only a part of aCs that form a large allotropic class of solids, both natural and synthetic. Many books and reviews are devoted to the issue, among which [15–31], but a few, allow the reader to create his/her own idea of the complexity and high science intensity of the touched issue. Natural amorphics are products of nature's laboratory for geological billion-million-year time. Geologists' examinations suggest a few classification schemes of carbon species [32–35]. One of which, presenting a continuous evolution of aC as increasing carbonization rank of pristine carbonaceous masses into ordered crystalline graphite thus exhibiting the main stream of carbon life in nature [36], is shown in **Fig 1a**. As seen in the figure, a general motion is split into two gloves, the left of which starts with plants and sediments, proceeds through sapropels to brown coals, and later to convenient coals and anthracite,

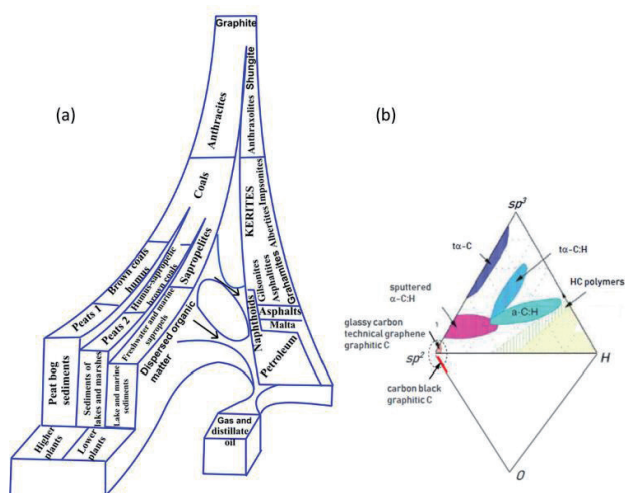


Fig. 1. General classification of amorphous carbon. (a) Carbon life path in nature according to the Uspenskiy's classification. (b) Rhombic diagram of synthetic amorphous carbon-hydrogen-oxygen system.

finishing with graphite. As for the right glove, it covers carbonization of pristine gas and distillate oil and proceeds through petroleum and naphthoids, to asphalts, and then to kerites, anthraxolites, and shungites. As in the previous case, graphite is the endpoint. This scheme is related to sp^2 aC that actually dominates in nature [36]. Natural sp^3 aC is not as largely distributed, due to which diamond-like amorphous solids have only recently become top issues of the carbon mineralogy [37,38].

The family of synthetic aCs is quite large, covering species different not only by the carbonization rank, but also by a mixture of sp^2 and sp^3 components. Analogously to natural species, synthetic amorphics were classified as well [36,39,40] and the relevant classification scheme is presented in Fig. 1*b*. Previously ternary, it was completed to a rhombic one to take into account oxygen as another important ingredient [36]. Comparing schemes presented for natural and synthetic aCs, it becomes evident that if natural aCs belong to sp^2 carbon family and are carbonization-rank characterized, synthetic aCs are mainly sp^3 -configured solid carbons. The sp^2 group of the synthetic species, characterized by the highest carbonization, takes only a small oval-mapped place. Because of the small amount of sp^3 solid aC in nature, special technologies to produce ta-C, ta-CH (t means tetragonal), and sputtered sp^2 & sp^3 mixed a-C:H products were developed. It is necessary to complement this part of carbon solids by graphite oxide (GO), which corresponds to sp^3 configured carbon with up to $\sim 40\%$ of oxygen in the case of complete oxygenation. As for sp^2 synthetic aCs, for a long time they were presented by multi-tonnage industrial production of glassy carbon, covering graphitic, black, activated, and other highly carbonized products [41]. However, the graphene era called to life a new high-tech material—technical graphenes, or rGOs [13], which are the final product of either oxidation-reduction [10,42] or oxidation-thermally-shocked exfoliation [11,43] of nanosize graphite. Two new members of this community are on the way—laser-induced graphene (LIG) manufactured by multiple lasing on cloth, paper, and food [44] and extreme quality flash graphene (FG) [45], closest in ordering to graphite.

Despite aCs having been the object of study and practical use for hundreds of years, only recently have they been considered from the general concept of

the solid-state physics [36] basing on fundamentals of the amorphicity of solids accumulated in monographs [3]. The first conceptual issue concerns a considerable degree of amorphous solid ordering that is subdivided into short-range (local) and medium-range ones, the boundary between which passes around a few nm. The second issue is related to the direct interconnection of the solids' properties and their local ordering due to which establishing a short-range structure has always been the main goal of study. The peak development of this topic of solid-state physics was reached in the third quarter of the previous century. Historically, the most attention has been given to monoatomic Si and Ge, which, it would seem, is quite conducive to our study, since carbon, silicon, and germanium form a common tetrel's family of the Mendeleev's table so that a similar behavior could be expected of all the members. As was found, tetrahedrally bonded sp^3 configured atoms form the short-range order of Si and Ge amorphous solids. However, in the case of carbon, as seen in Fig. 1*b*, similar amorphous compositions of carbon are concentrated only near sp^3 corner and are related to the ta-C phase. This internal protest of carbon atoms against the sp^3 hybridization of their electrons in the solid state is confirmed by extremely severe conditions for the formation of diamonds (40 GP and 960–2000°C) [46]. In contrast to Si and Ge, the main part of the pure C-solids is sp^2 -configured. A comprehensive discussion of this peculiarity related to the tetrel's family members is outside the topic of the current review and can be found in monograph [28]. Thus, monoatomic solid carbon has the unique ability to form amorphous (as well as crystalline) states of two types, characterized by fundamentally different short-range orders presented by either tetrahedral sp^3 groups of bonded atoms or an sp^2 honeycomb network of benzenoid units, graphene domains, thus strongly differentiating sp^3 and sp^2 aCs. Throughout this review, we will mainly talk about sp^2 aCs.

Recent comparative studies [47–50], taken together with a large pool of individual data, have shown that the general architecture of both natural and synthetic sp^2 aCs is common and can be characterized as a multilevel fractal structure [36,51,52], albeit differing in detail at each level. The structure of the first level is similar in all the cases and is presented by necklaced graphene BSUs

introduced earlier. The necklacing plays a decisive role, ensuring the formation and stability of short-range order, on the one hand, and preventing graphitization, on the other [1,2], thus allowing the attribution of the sp^2 aCs origination to the reaction amorphization [3]. The second-level structure is provided with nanometer-thick BSU stacks, which were confidently recorded by X-ray and neutron diffraction structural studies of sp^2 aCs of all types [48]. Once standard, BSU stack pattern forces us to expand the amorphics' short-range order, completing individual BSUs with their stacks and thus distinguishing sp^2 aCs from routine molecular amorphics [4,53,54]. The third-level structure of the amorphics reliably follows from the porous structure evidently observed experimentally [52,55]. It is constructed from the BSU stacks but the final compositions depend on the stacks' lateral dimension. When the latter is at the first nanometers level, the composition presents globules of ~ 10 nm in size, which well correlates with pores, the size of which is first nanometers as well [52,56]. Further aggregation of globules leads to the formation of micro-nanosize agglomerates with pores of tens nm and more [52]. Such a structure is typical to natural sp^2 aCs such as shungite carbon, anthraxolite, anthracite, as well as black carbon coating of diamonds [57], mixed carbon-silica spherical 'sweets' [58], black carbon in meteorites [59,60] and metamorphosed polymictic sandstones [61], biogenic carbon, originated from anaerobic oxidation of methane [62], and none of the exclusions have been known so far. **Fig. 2** presents the evolution of the structure of this kind of sp^2 aC from a single BSU to macroscopic rocks. A schematic structure of a globule, shown in the figure, is designed on the data related to shungite carbon. Molecule $C_{66}O_4H_6$ constitutes one of the possible models of the BSUs based on the graphene domain C_{66} [49]. The model is commensurate by size with real BSU and its heteroatom necklace is composed basing on chemical data of the species established in [48]. Combined into four-, five-, and six-layer stacks in accordance with empirical structural data [47–50], the molecules create a visible picture of the nanoscale globules, further agglomeration of which provides the final nanostructured view of the species presented by the 3D AFM image in the figure. In contrast to natural bodies, synthetic amorphics are characterized by a large dispersion of BSU size from

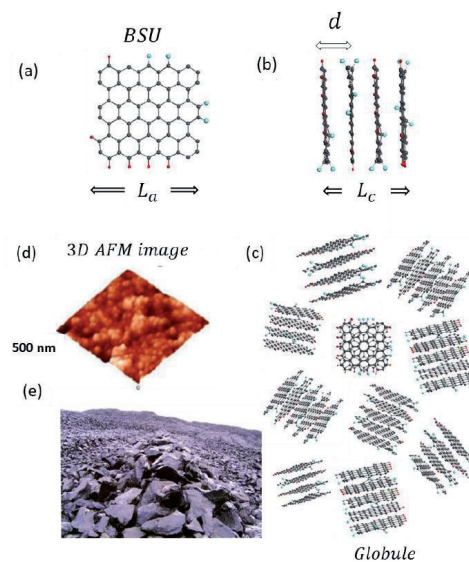


Fig. 2. Multi-level structure of sp^2 amorphous carbons, BSU size of which constitutes first nanometers. (a) Single necklaced-graphene BSU ($C_{66}O_4H_6$ for shungite carbon [36]). (b) Four-layer BSU stack. L_a and L_c are linear size of BSU and BSU stack thickness of 1.2 nm and 1.4 nm, respectively; d is interlayer distance of 0.35 nm. (c) Planar view on a model globule composed of different stacks, the latter consisting of BSU layers from 4 to 7, differently oriented to each other, with total linear dimensions of ~ 6 nm [1]. Gray, red and blue balls depict carbon, hydrogen, and oxygen atoms, respectively. (d) 3D AFM image of globular structure of shungite carbon powder [36]. (e). Karelian shungite carbon deposit [63]

units to tens and/or over first hundreds of nanometers. At the low-limit end of the dispersion, their structure is similar to that of natural species described above. At the high-limit end, the BSU size does not prevent from BSU packing in nanosize-thick stacks while the latter laterally extended are further packed in a paper-like structure. The above concept concerning sp^2 aCs structure is based on planar BSUs. The latter are indeed characteristic of real structures, evidence of which are numerous. However, from time-to-time images of natural solids exhibit bent fragments. The issue will be discussed in Section 3.2.

As mentioned earlier, sp^2 aCs do not match any of the known types of disorder that are characteristic for monoatomic covalent solids [3]. Considering this, the sp^2 carbon amorphization can be attributed to enforced fragmentation of graphite [36]. Obviously, fragmented product can be obtained

from both the top and bottom. In the first case, it means the disintegration of pristine graphite, while in the second case, it concerns stopping the graphitization of pristine graphene lamellas. There might be various reasons for fragmentation, including mechanical impact, chemical reaction, temperature shock, exposure to hard radiation, etc. However, each fragmentation act is completed with a chemical reaction providing stabilization of necklaces around fragmented graphene domains. Thus formed BSUs, mainly, and their stacks, additionally, ensure the short-range order of the sp^2 aCs. They are characterized by large variety with respect to not only different classes of aCs, but to the same class as well. The variety concerns the BSU size, shape, variation of necklace chemical content, and, most importantly, the local distribution of heteroatoms in the BSU necklaces at fixed atomic percentage on average. Thus, to complete empirical analytics of sp^2 aCs with a virtual one, a large family of NGMs should be associated with each real sample [64]. A single member of the family, shown on the top of Figure 2, is only 'one snapshot' of communities related to one of the possible permutations of hydrogen and oxygen atoms in the framing area.

Completing the introduction, a few words should be added about the radical nature of the sp^2 aCs BSUs. The latter is provided with chemical activity of valence uncompensated sp^2 carbon atoms, among which non-terminated edge atoms of graphene domains (these atoms of the NGM $C_{66}O_4H_6$ are clearly seen on the top of Figure 2) are the most active. In spite of this, the BSUs remain stable radicals due to the spin-delocalized character of the molecule radicalization provided by the conjugation of unpaired sp^2 electrons over the total number of carbon atoms, nearly degenerated spin-triplet energy gap E_{ST} , incorporation of heteroatoms (O, N, S) inside benzenoid units or outside the latter [65]. The sleeping activity of the bodies can be stimulated by the additional fragmentation [66], as is in the case of the sp^2 aCs catalytic application [67].

3. STRUCTURE OF sp^2 AMORPHOUS CARBONS

3.1. SHORT FOREWORD

Once started as classical continuous bulks, today's sp^2 aCs unhesitatingly take their place among nanotechnological materials. Their scientific

perception was developing alongside the growing material science, receiving at each turn of the progression a stimulating pulse of a deeper penetration into the understanding of their nature. This development, support, and stimulation would not have been possible without simultaneous progress of instrumental analytical technology. Such a coordinated movement clearly manifested itself to be applied to the structural studies of sp^2 aCs. A perfect historical review on the structure of carbon materials explored by local transmission electron microscopy and global powder diffraction probes [68] presents this growth in the best way. A set of modern techniques, suitable for studies of the structure of nanomaterials, includes atomic force microscopy (AFM), scanning electron (SEM), scanning transmission electron microscopy (STEM), high-resolved transmission electron microscopy (HRTEM), X-ray powder diffraction (XRPD), and thermal neutron powder diffraction (NPD). All these methods have their advantages and disadvantages, and none of them is sufficient to completely disclose the sp^2 aCs structure. The best success is achieved with the joint use of electron microscopy (EM) and powder diffraction (PD) [68]. It is this combination which will be the focus of this review as well.

Structural studies of sp^2 aCs are obviously complicated by the multilevel structure of a real object. Starting from the bottom, the amorphous structure gradually becomes more complex from individual BSUs to BSU stacks, then to globules of aggregated stacks, and finally to micro- and/or macro-scopic agglomerates. None of the analytical methods described above "sees" the structure of the matter in its entirety. Thus, individual BSUs, which are molecular entities, are not atomically seen by any of the methods. Only HRTEM makes it possible to detect the presence of individual BSUs of first nm in size as bar-like images of vertical projections of the areas occupied by carbon atoms. Simultaneously, HRTEM reveals the presence of BSUs' stack structure thus making possible to estimate the degree of turbostraticity in the latter [69,70]. If the corresponding microscope is equipped with a console that provides fixation of the electron beam diffraction on the sample, then it may determine the interlayer distance d inside the stacks of BSUs [13]. In the number of cases related to medium-resolution either TEMs or STEMs, it is possible

to reveal well-structured globules of 10–20 nm in size. Images obtained with submicron-resolution EM instruments, as well as with AFM, represent the samples under study in the form of microscopic agglomerates. It should be taken into account that all EM methods deal with a strictly limited part of the object under consideration. All the obtained results are local and may change, sometimes significantly, when passing to another place of the studied sample.

XRPD and NPD are powerful techniques related to samples as a whole. However, they concern the stack structure only, but allow determining not only interlayer distance d inside the stacks, but linear dimension L_a of BSUs, that constitute the stacks, as well as thickness of the latter L_c (see the description of the values in Fig. 2). Because of significant variability of the sample amorphous structure, the obtained data are statistically averaged and may differ from local ones, obtained microscopically.

Summarizing this short foreword in terms of amorphous state physics, we may state that the modern structural techniques can distinguish short- and middle-range order of solid sp^2 aCs, but in different way. Thus, HRTEM sees the former quite definitely, both as individual BSUs and as stacks of them, but quite locally with respect to the sample body. STEMs of high resolution may visualize the second one as globules of stacks, also locally. Both PD techniques visualize the short-range order in statistically averaged values of the interlayer distanced d in stacks, the stack thickness L_c , and linear dimension of BSUs L_a , composing the stacks [69]. In what follows, a representative set of sp^2 aCs will be presented in light of EM and PD techniques applied together. This investigation concerns a set of samples listed in Table 1.

3.2. ELECTRON MICROSCOPY

Fig. 3 presents a collection of EM results that demonstrate the analytics ability. A comparative view of the images presented in Fig. 3*a–c* allows seeing that microscopic particles of the solids have a common inner structure based on nanosize elements. At the same time, the structures themselves are quite different, apparently evidencing different characteristics of aggregation that precede the solidification. Evidently, the latter occurs differently in nature (cf. Fig. 3*a,b*) while being similar in nature and industry (cf. Fig. 3*a,c*), and again differently when going from industrial production of carbon

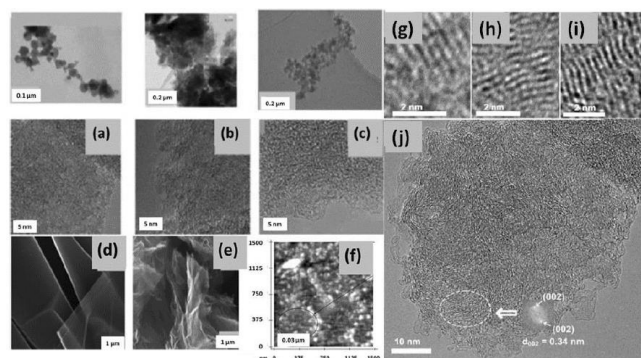


Fig. 3. Multilevel structure of sp^2 amorphous carbons in light of electron microscopy. (a–c) STEM (top) and HRTEM (bottom) images of ShC (a), AnthX (b), and CB of Sigma-Aldrich-Merk (c). (d) and (e) SEM images of paper-like technical graphenes Ak-rGO (d) and TE-rGO (e). Adapted from Ref. [49]. (f) SEM image of globules' aggregates [7]. (g–j) HRTEM images of the atomic structure of ShC: stacks of flat (g–h) and bent (i) BSU layers. General view of a ShC particle (j), for which Fourier diffraction pattern of the indicated area (see inset) was obtained. Adapted from Ref. [13]

black to chemically synthesized Ak-rGO and TE-rGO (cf. Fig. 3*c–e*). In the latter case, both GO and rGO often present paper-like solids [42]. At the same time, HRTEM studies of these solids reveal a picture similar to those shown in Fig. 3*a–c*.

When EM, used earlier to study shungite carbon [71,72] in particular, did not allow for establishing the multilevel structure of sp^2 aC unambiguously, today the possibility of using it with different magnifications makes it possible to reliably verify this. This can be traced when looking at Fig. 3*a,f*. As the resolution increases, the structure of microparticles (conditional fourth level of the ShC structure) in Fig. 3*a* is replaced by aggregation of globules with an average size of tens nm (third-level structure) in Fig. 3*f* and then by a set of elements of the first nanometers in size (second- and first-level structure) in Fig. 3*a*. Similar globular images were observed for anthraxolites as well [73,74].

Fig. 3*g–j* present a detailed view of the first two-level structure of shungite carbon [13]. Bars from several fractions of a nanometer to several nanometers long are clearly visible in these images. They are the projections of carbon atom planes oriented almost parallel to the electron beam. It is clearly visible that these structural fragments are grouped into stacks. The distance between fragment planes in the stacks was estimated using a tight connection between the

HRTEM image and diffraction of the electron beam providing Fourier diffraction patterns of the former [75]. Thus, the selected region in the HRTEM image in Fig. 3j has a Fourier diffraction spot pattern, which corresponds to the interlayer spacing ($d = 0.34$ nm) of a disordered graphite-like material [13].

The atomic planes grouped into stacks of 4–7 layers are clearly visible in Fig. 3g–i. As is seen, flat fragments are indeed characteristic of the real structure and are numerous. However, the images also contain bent fragments. Since interlayer spacing d for bent fragments is usually 0.34–0.38 nm, any chemical modification of BSUs within their basal planes, which might cause the bending, should be excluded. Accordingly, it was suggested to explain the bending of primary flat BSUs by the existence of various mineral inclusions outside the units. In fact, such impurities accompany ShC formation (from silica micro- and nanoparticles to metal nanoparticles [7]). Proving the suggestion has revealed a unique opportunity of HREELS to study the atomic structure and the elemental composition of the substance under study. The latter can be disclosed when EM is combined with point-like energy dispersive spectral (EDS) analysis. Fig. 4 presents an example of the ShC elemental composition mapping with respect to C, O, Si, and Fe constituents. It is seen that only carbon is uniformly distributed throughout the sample, whereas other elements are heterogeneously dispersed. The iron map attracts a

particular attention revealing cluster segregation of fractions of a nanometer in size. Similar clusters, containing other metals, are observed as well. Primary BSUs may willingly cover metal nanoparticles and bend, similarly to graphene sheet placed on a heap of gold nanoparticles [76].

3.3. X-RAY AND NEUTRON POWDER DIFFRACTION

X-Ray diffraction and elastic neutron scattering are widely applied to determine short-range order parameters of amorphous materials [77–79]. Fig. 5 presents a typical set of data that provide such structural data relating to sp^2 aCs that concern BSU stacks and BSUs themselves. As is known, diffractogram reflexes Gr ($00l$) are mainly sensitive to the interlayer distance in graphite-like bodies while Gr ($hkl0$) ones involve information related to graphite-like structure in the layer plane [68]. As seen in Figure 5a,b, all the plottings are similar and quite scarce, once expectedly concentrated around reflexes Gr (002). The abandon richness of NPD spectrograms is usually provided with numerous additional reflexes caused by neutron scattering in crystalline aluminum of a cryostat (see detailed comments in Ref. [80]). Gr (002) reflexes are located in the region of 3.3–3.5 Å, which determines interlayer distance d along c axis between the neighboring layers

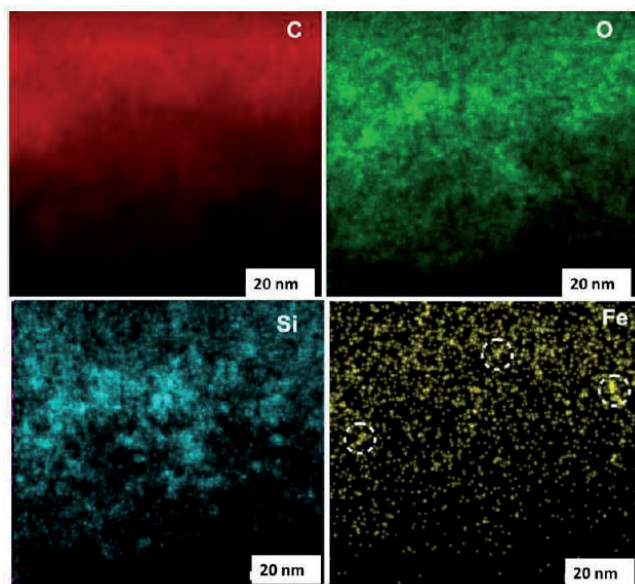


Fig. 4. HRTEM element mapping of sp^2 amorphous carbons. Shungite carbon in the light of C, O, Si, and Fe elements. The circles in the iron map indicate nanoclusters.

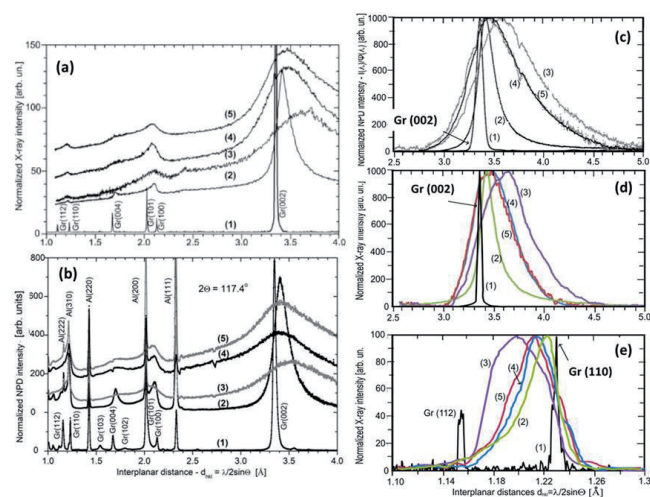


Fig. 5. Powder diffraction in the service of short-range structure determination of sp^2 amorphous carbons. (a) Panoramic views of XRPD plottings of sp^2 aCs and graphite. (b) The same related to NPD. (c) Normalized intensities of the NPD Gr (002) reflexes. (d) The same concerning XRPD. (e) Normalized intensities of the XRPD Gr (110) reflexes. (1)–(5) mark Gr, CB624, CB632, ShC, and AntX. See the sample nomination in Table 1 and plottings details in Ref. 48. Graphite of Botogol’sk deposit [81] was used as standard.

in graphite thus pointing to undoubted graphite-like stacking of the relevant BSUs. No less important are reflexes Gr (110), located in the region of 1.1–1.3 Å, which characterize the size of BSU stacks in lateral directions [69,70]. As seen in the figure, for all the studied sp^2 aCs Gr (002) and Gr (110), reflexes are shifted (up and down, respectively), as well as considerably broadened, pointing convincingly to a considerable size restriction for the relevant BSUs in both directions.

The broadening of diffraction reflexes is usually attributed to the narrowing of the coherent scattering region (CSR) of a scatterer in the relevant direction [82–84]. According to Scherrer's formula, the full width at half maximum (FWHM) of diffraction peak B and the CSR length L_{CSR} are inversely connected:

$$L_{CSR} = k\lambda/B\cos\Theta. \quad (1)$$

where λ and Θ are the neutron and/or X-ray wavelength and scattering angle while k is a factor depending on the reflex under study [82]. The factor determination is a permanent problem of a quantitative diffraction study of nanosize objects. However, when the study is performed for a set of samples under the same conditions, L_{CSR} can be addressed to the reference one as [80]:

$$L_{CSR} = (B_{ref} / B)(\lambda / \lambda_{ref})L_{CSR}^{ref}, \quad (2)$$

where, L_{CSR}^{ref} , evidently attributed to crystalline graphite, constitutes ~ 20 nm along both c and a directions [85].

A comparative view of Gr (002) and Gr (110) reflexes of sp^2 aCs is presented in Fig. 5*c–e*. As seen in Fig. 5*c,d*, NPD and XRPD reflexes Gr (002) are similar. Gr (110) reflexes are less intense and quite

noisy due to which the usual abandon richness of NPD seriously prevents accurate working in the place while XRPD reflections remain accessible. **Table 2** accumulates L_c and L_a data, determined by applying Equation (2) to the obtained data. As seen in the Table, maximum positions, d , of Gr (002) reflexes, provided by NPD and XRPD measurements of the studied aCs convincingly evidence that all the samples consist of stacks formed by graphene-like BSUs. The average interlayer distance in the stacks constitutes $d = 3.47 \pm 0.10$ Å, thus remarkably exceeding d in graphite crystals. This was to be expected, since the components of the BSU stacks are not flat one-atom-thick bare graphene domains, but NGMs. The van der Waals thickness of the necklace heteroatoms and their possible deviation from the domain plane is the main reason for the increase in this standard graphite parameter.

4. GENERAL ATOMIC CONTENT OF SP² AMORPHOUS CARBONS

4.1. SHORT FOREWORD

Since BSUs are responsible for the short-range order of sp^2 aCs, it is these bodies that govern the chemical content of the whole solid. Evidently, the presence of BSUs' necklaces determines the unavoidable heterogeneity of the latter. The necklace contribution into the total atomic content is structure-sensitive. It gradually decreases from a few at % to a negligible amount when the BSU size grows from the first nanometers to micrometers. As seen in **Table 2**, BSUs of the selected set of sp^2 aCs are nanosize to be proper for heterogeneous chemical analysis. Modern analytic techniques are usually specified for

Table 2

Parameters of the short-range structure of sp^2 amorphous carbons¹.

Samples	d (Å)	L_c nm	Number of BSU layers	L_a nm	Ref
ShC	3.47(n); 3.48(X)	2.5(n); 2.0(X)	7(n); 5–6(X)	2.1(X)	[48]
AnthX	3.47(n); 3.47(X)	2.5(n); 1.9(X)	7(n); 5–6(X)	1.6(X)	[48]
AnthC (Donetsk)	3.50(X)	2.2(X)	5–6(X)	2.1(X)	[49]
Ak-rGO	3.50(n)	2.4	7(n)	>20	[5]
TE-rGO	3.36(n)	2.9	8(n)	>20	[12]
CB632	3.57(n); 3.58(X)	2.2(n); 1.6(X)	6(n); 4–5(X)	1.4(X)	[48]
CB624	3.40(n); 3.45(X)	7.8(n); 4.1(X)	23(n); 12(X)	2.5(X)	[48]
μ ncr Gr	3.35	>20	~ 100	>20	[48]

¹Notations (n) and (X) indicate NPD and XRPD data, respectively; ²The definition "> 20 nm" marks the low limit of the dimension pointing that it is bigger than the CSR of crystalline graphite equal to ~ 20 nm along both a and c directions. Actual dimensions are of micrometer range.

the determination of particular sets of elements. Carbon, hydrogen, and oxygen are the main triad of organic chemistry, so that their dominant presence in the aCs is fully expected. Analyzing the available assortment of analytic techniques, one can make sure that practically all of them are able to fix carbon. As for hydrogen and oxygen, the techniques are distinctly divided into {C,H}, {C,O}, and {C,H,O} groups. Following this division, we subordinate further description to this grouping.

4.2. {CH} ANALYTICS

Analytic techniques are qualitative, quantitative, or mixed. The first are those based on chemical or physical properties that reveal a strong dependence on the chemical entity under study. In the case of *sp*² aCs, combustion and incoherent inelastic neutron scattering (IINS) of hydrocarbons are widely used for detecting hydrogen. The former lays the foundation of differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) [86], the latter, less popular, presents inelastic incoherent neutron scattering (IINS) vibrational spectra [87].

The DTA/DSC analysis mainly concerns the *brutto* content of sample carbon, so called *fixed carbon* following the equation

$$\% \text{ Fixed Carbon} = 100 - (\% \text{ Adsorbed Water} + \% \text{ Ash} + \% \text{ Volatile Matter}) \quad (3)$$

The fixed carbon is definitely not carbon-pure and must at least include hydrogen and oxygen components, which are highly combustible constituents in addition to carbon. As occurred, DSC thermograms of a set of *sp*² aCs, obtained at the same conditions, are quite different [48] while the carbonization of all the samples is over 90%.

Fig. 6a presents the data collection, which evidently reveals changes in the temperature of the process onset T_{ost} , from 370°C to 720°C. Thus, as seen in the figure, T_{ost} of graphite is the largest. In contrast, on the opposite side of the observed series of the DSC thermograms, there is one related to a lab-produced rGO [88], Tost for which constitutes 370°C. As is known, rGOs, both natural and synthetic, usually contain a few wt% of hydrogen. Accordingly, the presented DSC series may evidence a gradual depletion of hydrogen content in the *sp*² aCs series from ShC to CB624 and graphite. In this case, the T_{ost} below 720°C obviously indicates the hydrogen presence in the solid, therewith, the lower the T_{ost} .

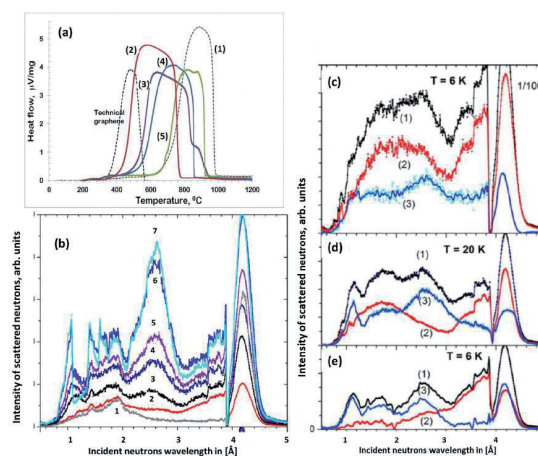


Fig 6. Hydrogen detection in *sp*² amorphous carbons. (a) DSC thermograms of as prepared solids: spectral Gr (1), ShC (2), AntX (3), CB632 (4), and CB624 (5) [48]. DSC curve of the lab rGO is reconstructed from experimental data presented in Ref. [88]. (b) Time-of-flight IINS spectra of water gradually added to CB632. 1, 2, 3 mark scattering from Al-cryostat, dry and as prepared samples, respectively. (4–6) Spectra of water loaded in 100g of as prepared CB632 sample in ml: 0.5 (4), 1.0 (5) and 2.0 (6). (7) 2.5 ml of water loaded in as prepared CB624 sample. (c)–(e) Normalized TOF IINS spectra of *sp*² amorphous carbons after subtracting the Al-cryostat background: AntX (c), ShC (d), CB632 (e). Digits mark spectra of as prepared (1) and dry (2) samples as well as adsorbed water (3), the latter obtained as the difference between spectra (1) and (2) (see details in [47]).

DTA/DSC are fully qualitative techniques. However, a comparative study of a set of samples under equal conditions allows for disclosing a solids' comparable series following the decrease in hydrogen content, such as the following:

$$\text{rGO} > \text{ShC} > \text{AntX} > \text{CB632} > \text{CB624} > \text{Gr.}$$

In its turn, protium is a peculiar hydrogen isotope of the largest cross-section for the IINS among all the elements, making the relevant techniques highly protium sensitive. The abundance of a real hydrogen isotope family with protium readdresses the statement to chemical hydrogen [87]. Thus, water is willingly adsorbed with both natural and synthetic *sp*² aCs, which is evidently caused by their porous structure and hydrophilic nature of the BSUs necklaces that cover inner walls of pores. Expectedly, Fig. 6b presents a strong reaction of IINS spectra on the gradual hydration of CB632. As shown in Fig. 6c–e, each as-prepared *sp*² aCs involves a large quantity of adsorbed water and must be freed from it before analysis for the hydrogen content. In their turn, dry

samples of the latter still remarkably scatter neutrons, thus exhibiting the hydrogen presence in the solids related to the necklaces of their BSUs. So far, none of IINS' quantitative analyzes for hydrogen in sp^2 aCs has been developed, leaving it mainly qualitative. However, when a study of a solids' set under equal conditions is possible, a comparative analysis of the obtained IINS spectra, as is in the case presented for dry samples in Figure 6c–e, allows a confident conclusion that the hydrogen content in the AntX and ShC BSUs is comparable, while that one for the CB632 is much lower. The relevant comparative series of samples looks like the following:

$$\text{ShC} \approx \text{AntX} > \text{CB632} > \text{Gr.}$$

This tendency is quite similar to the one followed from the DSC data in Figure 6a, while not identical. Apparently, it may be caused by the fact that DSC results were obtained for as-prepared samples that could not be fully freed from the adsorbed water.

In contrast to the above techniques, a combustion-based elemental analysis (EA) can provide a qualitative hydrogen analysis of sp^2 aCs. Standard CHNS EA involves determination of carbon and hydrogen contents supplemented with the detection of nitrogen and sulfur. It does not determine oxygen content directly and the relevant data are just residual content of 100 wt% samples mass after excluding all other contributions. The hydrogen data related to the solids listed in Table 1 are presented in Table 3. The comparative sample series looks as follows:

$$\begin{aligned} \text{AntC} > \text{AntX} > \text{TE-rGO} \approx \\ \approx \text{Ak-rGO} > \text{ShC} > \text{CB632} > \text{CB624.} \end{aligned}$$

There is much common and different in the triad of comparative series evidencing that obtaining exact values of hydrogen content even in the same samples of sp^2 aCs is hardly possible. None of the

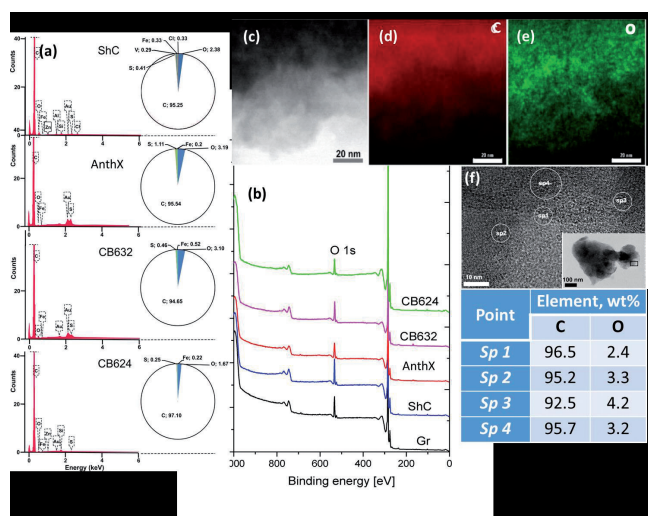


Fig. 7. Oxygen detection in sp^2 amorphous carbons. (a) EDS spectra and content diagrams of dry sp^2 amorphous carbons. Spherical diagrams visualize the samples chemical content, details of which are given in Ref. [48]. (b) XPS survey spectra of as prepared amorphous carbons and graphite GSM2 at room temperature [48]. (c)–(d) Dark-field HRTEM of an edge fragment of ShC particle (c) and its element EDS mapping for C (d) and O (e) elements. (f) Localization of EDS point elemental analysis of ShC, the data of which are listed in table below. The inset marks the region under study. Details are given in [13].

techniques are free from particular limitations related to both the performance and interpretation of the results obtained. However, all of them are highly important and useful.

4.3. {CO} ANALYTICS

Since CHNS EA does not provide the determination of the oxygen content, EDS and X-Rays photoelectron spectroscopy (XPS) take on the main role. Both techniques are qualitative and quantitative, thus detecting the oxygen presence in samples and determining its atomic percentage.

Table 3

Chemical content of BSUs of sp^2 amorphous carbons

Samples	Elemental analysis, wt%						XPS analysis, wt%			
	C	H	N	O	S	Ref.	C	O	Minor Impurities	Ref.
ShC	94.44	0.63	0.88	4.28	1.11	[48]	88.5	8.6	2.9	[48]
AnthX	94.01	1.11	0.86	2.66	1.36	[49]	89.5	7.7	2.8	[48]
AnthC	90.53	1.43	0.74	6.44	0.89	[49]	89.6	8.1	2.3	[49]
TE-rGO	84.51	1.0	0.01	13.5	1.0	[49]	82.3	14.8	2.9	[49]
AK-rGO	89.67	0.96	0.01	8.98	0.39	[49]	89.5	7.6	2.9	[49]
CB624	89.67	0.18	0	0.15	-	[48]	93.1	5.9	1.0	[48]
CB632	97.94	0.32	0.04	1.66	0.68	[48]	90.7	7.8	1.5	[48]

Fig. 7 presents a general view on these techniques' abilities. Qualitative EDS, known as EDS mapping, allows for registering of the distribution of a selected element over the sample by monitoring its monochromatic X-ray emission [89]. Typical EDS maps for ShC are presented in Fig. 7*c–e*. As seen in Fig. 7*e*, oxygen is largely presented in the solid. The quantitative EDS analysis (Fig. 7*a*) concerns a comparison of the intensity of element-wave-dependent X-ray emission with that of a standard reference element registered at identical conditions. A characteristic feature of EDS is the localized character of its data. The measurements are usually performed at inclusion-free sites controlled by EDS maps, similar to the O-map in Fig. 7*e*. The data should be averaged over those determined at several different places for each sample. As shown in Fig. 7*f*, the data related to different places of the sample scatter quite remarkably. Fig. 7*a* presents a collection of EDS spectra of a set of dry sp^2 aCs samples while partitioned chemical components are presented by spherical diagrams. As seen in the figure, the emission spectra are presented by main signals related to carbon, the amount of which covers the region of 95.05÷97.44 wt%, and oxygen of 1.7÷3.3 wt%. In addition, a variable set of minor impurities is usually obtained. EDS analysis confirms that sp^2 aCs are not carbon-pure but involve a few percentages of oxygen and ~1.5 wt% of minor impurities.

In contrast to EDS, XPS data are statistically space-averaged. A general panorama of the survey XPS spectra of a set of sp^2 aCs is presented in Fig. 7*b*. It is usually assumed that a high degree of vacuum provides the release of the studied samples from the adsorbed water. Quantification of atomic content is provided using sensitivity factors from the elemental library of CasaXPS [90]. The XPS spectra of the studied samples look quite similar, evidencing the C1s and O1s spectra of the main chemical components and allowing for the evaluation of atomic percentage of the observed elements by standard technique. The obtained data are given in Table 3. As seen in the table, all the studied sp^2 aCs contain a considerable amount of oxygen.

Concluding the chemical testing, is necessary to pay attention to the following: all the methods allow for the direct determination of carbon content. The dispersion of the latter occurs quite largely

and constitutes 95.2÷88.5 wt% for ShC, 95.6÷89.5 wt% for AntX, and 97.94÷90.7 wt% and 99.67÷93.1 wt% for CB632 and CB624, etc., respectively. This feature clearly evidences the multi-elemental character of the species, on the one hand, and the different sensitivity of the used analytical techniques to chemical elements that accompany carbon in the studied samples, on the other. It is important to note as well that all the reference carbons unavoidably used in testing are not pure carbons as well. Oxygen is the main impurity, which may point to a heightened propensity of pure carbons to oxygenation. Hydrogen is the next contributor. In addition, the hydrogen weight content is comparable with that of other minor impurities involving sulfur, nitrogen, chlorine, silicon, and different metals. The role of the latter is particularly important in the geochemistry of carbon [91,92] or the engineering technology of highly carbonized products [93]. Once concentrated on disclosing the BSU atomic structure, we shall restrict ourselves in what follows by the consideration of carbon–hydrogen–oxygen triad that present necklaced graphene oxyhydrides. The latter are covalent species characterized by a large variety of covalent bonds between the triad elements, attribution of which to particular atomic pairs is provided with the {CHO} analytics of sp^2 aCs.

4.4. {CHO} ANALYTICS

There are many methods for the direct or indirect determination of the composition of covalent bonds. As applied to sp^2 aCs, the most successful are vibrational spectroscopy in the first case and XPS in the second. Vibrational spectroscopy includes a wide range of different methods based on the inelastic scattering of elementary particles (photons, neutrons, electrons, γ particles, neutrinos, etc.). Each of these methods is characterized by its own way of extracting information about the covalent bonds of a scattering substance from the corresponding spectra. Methods for the indirect study of the bonds are based on the reaction of the binding energy of atoms to the presence of other atoms bound to them, the most prominent representative of which is XPS. This method is widely used in the analytics of sp^2 aCs, and that is why we will begin the review of {CHO} analytics with it.

4.4.1. XPS ANALYSIS

In contrast to IINS, which is a ‘hydrogen tool’ and which provides a reliable qualitative test of the hydrogen presence in sp^2 aCs, XPS in general, and its O1s spectra in particular, is considered as the main ‘oxygen tool’ of the solids. The determination of O/C content, exhibited in Figure 7b, is usually followed with a detailed analysis of covalent bonds, formed by the element within the bodies’ BSU necklaces. **Fig. 8** presents a general view on a massive set of XPS results, for a selected set of sp^2 aCs listed in Table 1. As mentioned earlier, XPS analysis of chemical bonding is based on two fundamental facts: (1) the atom-dependent value of binding energy (BE_A) of electrons on internal orbits of the i -th atom, BE_{iA} ; and (2) the BE_{iA} value’s dependence on the i -th atom neighboring, which allows disclosing the type of chemical bonding of the atom to other ones. Both features are clearly visible in the case of sp^2 aCs carbon (C1s) and oxygen (O1s) XPS spectra shown in Fig. 8a. The tailing of C1s spectra and broad O1s ones are commonly associated with the multi-variable response of carbon and oxygen atoms to their surroundings. For a long time, the relevant XPS spectra have been analyzed in terms of the ‘four peaks’ approximation that involves groups C–C, C–O, C=O, and COO of C1s spectra and C–O, C=O, C(=O)O, and O=C(O) groups of O1s spectra [94–104]. In the latter case, the corresponding components are usually associated with the simplest oxygen containing groups (OCGs) such as hydroxyls, epoxides, carbonyls, and carboxyls. The approach resulted from the extended XPS study of numerous different polymers of known structures, which laid the foundation for atomic group assignment to characteristic XPS peaks [105]. However, this approach happened to conflict

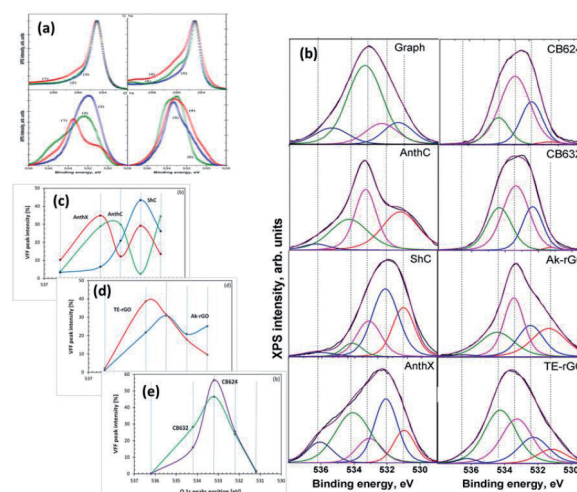


Fig. 8. sp^2 Amorphous carbon chemical bonds configuration in view of XPS. (a) C1s (top) and O1s (bottom) XPS spectra of AnthC (1); AnthX (2); ShC (3); TE-rGO (4), Ak-rGO (5) and CB632 (6) at room temperature. (b) Expanded O1s XPS spectra and fraction-distributions of Voigt-fitting-function (VFF) peaks of O1s spectra over peaks number of natural (left) and synthetic (right) sp^2 amorphous carbons at room temperature. (c)–(e) Distribution of the VFF peaks intensity over group binding energies for natural (c), synthetic (d) and industrial (e) sp^2 aCs. Details are presented in [49].

with IR absorption studies, which revealed much more complicated OCGs, including benzenoid heterocycles such as ketones and quinones, cyclic ethers, lactones and acid anhydrides, furan and pyrans, as well as hydroxypyran and so on [106–111]. Evident questions were raised in the case of XPS [112], the answers to which were collected in a profound review [113]. Thus, a ‘five peaks’ approach was suggested to decompose O1s spectra, which was realized with respect to spectra shown in Fig. 8a [48,49]. The modified asymmetric Voigt functions [114] were adopted to separate waveforms of XPS spectra following the group binding energies listed in **Table 4**. A full collection of the decomposed

Table 4

Group binding energies of O1s XPS spectra attributed to BSUs of sp^2 amorphous carbons (composed from the published data [113]).

GBEs	BE, eV	Assignments
1	531.2	C=O, O=C-O-C=O, O=C-O-C (lactones and pairs of lactones)
2	532.2	O=C-O-C (lactones); O=C-C=O (o-quinones); O=C-OH; C=O in aggregated cyclic ethers with lactone
3	533.2	sp^2 C-OH; C-O-C in cyclic ethers; C-O-C-OH (hydroxypyran: singles and pairs); O=C-O-C (lactones and pairs of lactones); O=C-OH; C-O-C in aggregated cyclic ethers with lactones
4	534.2	C-O-C in aggregated cyclic ethers; C-O-C-OH (hydroxypyran: singles and pairs); C-O-C in aggregated cyclic ethers with lactones
5	536.2	O=C-O-C-O-C-O-C=O in aggregated cyclic ethers with lactones

Table 5

XPS-revealed oxygen-containing groups related to BSUs of sp^2 aCs, based on data of Refs, 48 and 49.

Samples	Assignments
ShC	carbonyls sp^2 C=O; acid anhydride O=C-O-C=O; o-quinone O= sp^2 C- sp^2 C=O, carboxyls sp^2 C=OOH.
AnthX	hydroxyls sp^2 -OH; C-O-C-OH (hydroxypyran-HP) and pairs of HPs; C=OOC(lactone) and pairs of lactones; aggregated cyclic ethers with lactones.
AnthC	carboxyls sp^2 C-COOH; cyclic ethers; aggregated cyclic ethers; pyran and hydroxypyran.
Ak-rGO	aggregated cyclic ethers and aggregated cyclic ethers with lactones; lactones and pairs of lactones.
TR-rGO	aggregated cyclic ethers and aggregated cyclic ethers with lactones; hydroxypyran and lactones, both singles and pairs.
CB632	C-O-C in cyclic ether and aggregated cyclic ether; C-O-C of pairs of cyclic ether and aggregated cyclic ether with lactone.
CB624	C-O-C in cyclic ether, aggregated cyclic ether and aggregated cyclic ether with lactone

data is presented in Fig. 8*b*, while a comparative view of them relating to natural, synthetic, and industrial sp^2 aCs is shown in Fig. 8*c-e*, respectively. Thus, the revealed OCGs related to the BSUs of a selected set of sp^2 aCs are summarized in Table 5.

4.4.2. IINS ANALYSIS

A high efficiency of IINS spectroscopy as an H-tool is clearly seen in Fig. 6. Original IINS spectra depend on the instrumental peculiarities of the spectral devices in use. Accordingly, the spectra recorded either on the NERA spectrometer of the high flux pulsed IBR-2 reactor of the Frank Laboratory of Neutron Physics of JINR, or on the TFXA spectrometer at the ISIS pulsed-neutron source, Rutherford Appleton Laboratory, and on IN6

spectrometer of the ILL should be and, actually are, different. However, evidently, common information related to the vibrations of a scatterer involved in the action can be provided by converting the original data to the generalized density of vibrational states (GVDOS) by the relevant standard programs [87]. A collection of such GVDOS spectra, related to a set of sp^2 aCs listed in Table 1 [49], is shown in Fig 9. The spectra concern dry samples after removing adsorbed water. They are provided with both direct scattering from hydrogen atoms, chemically bound with the edge atoms of the BSUs' graphene domains, as well as with enhanced scattering from the carbon atoms of the relevant graphene domains due to the 'riding effect'. The latter is caused by the contribution of hydrogen atoms to the eigenvectors of vibrations related to carbon atoms through the BSU molecules (see detailed discussion of both effects in [5]). The spectra are fine-structured enough to be attributed to particular vibrations, thus establishing the chemical bonding of hydrogen atoms in the solids [87]. As is typical for any vibrational spectroscopy of molecules, group frequencies (GFs) lay the foundation of the covalent bonds analysis [115]. Presented in Table 6, GFs correspond to atomic bonding inside (C,X) groups (X = C, H) [49].

The GVDOS spectra in Fig. 9 are definitely divided into two parts. Thus, all the spectra in Fig. 9*a* have much in common in the regions of 960 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , and 600 cm^{-1} in spite of being recorded on different spectrometers, namely, ShC and AnthX on NERA

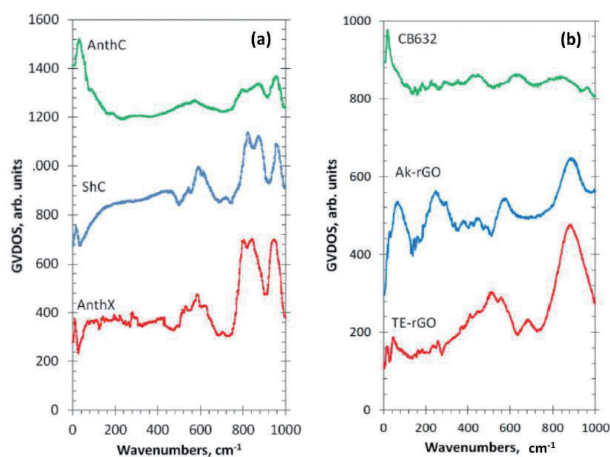


Fig. 9. Generalized density of state of the hydrogen-involved vibrations of sp^2 amorphous carbons. (a) GVDOS spectra of dry natural solids, derived from IINS spectra at $T = 20$ K. (b) The same but for industrial and synthetic solids. See details in Ref. [49].

Table 6

Group frequencies of aromatic molecules required for the hydrogen-content analysis of vibrational spectra of sp^2 amorphous carbons.

Spectral Region, cm^{-1}	Group Frequencies ¹			
	(C, C) ²	(C, H) ₁ ²	(C, CH ₂) ³	(C, CH ₃) ⁴
400–700	404 δ <i>op</i> C-C-C	673 δ <i>op</i> in phase	711 δ CH ₂	210 <i>r</i> CH ₃
	606 δ <i>ip</i> C-C-C	846 δ <i>op</i> , C ₆ libration		344 δ CH ₃
	707 C-C-C puckering	967 δ <i>op</i>		900 ν C-CH ₃
700–1200	993 ring breathing	990 δ <i>op</i> , trigonal	948 ρ CH ₂	1041 ρ CH ₃
	1010 δ C-C-C	1037 δ <i>ip</i>		
	trigonal	1146 δ <i>ip</i> , trigonal		
		1178 δ <i>ip</i>		
1200–1600	1309 ν C-C Kekule	1350 δ <i>ip</i> in phase	1409 δ internal CH ₂	1333 δ CH ₃
	1482 ν C-C	3056 ν C-H		1486 δ internal CH ₃
	1599 ν C-C	3057 ν trigonal C-H		
2800–3200	-	3064 ν C-H	3114 ν CH ₂	2950 ν CH ₃
		3073 ν in phase C-H		

¹Greek symbols ν , δ , ρ , τ , τ mark stretching, bending, rocking, rotational, and torsion modes, respectively; ²GFs notifications of fundamental vibrations of benzene molecule [116]; ³GFs notifications of fundamental vibrations of benzyl radical [117,118]. Hereinafter, GFs, additional to the benzene pool of vibrations, will be shown only; ⁴GFs notifications of fundamental vibrations of toluene [119,120].

[121]¹ and AnthC on TFXA [122]. Characteristic spectral features are clearly visible in all the spectra, thus indicating a similar involvement of hydrogen atoms in the scattering. Table 6 accumulates group frequencies widely used in the analysis of vibrational spectra of hydrocarbons [116]. According to the table, first two features are attributed to the in- and out-of-plane bending vibrations of sp^2 C-H bonds of methyne groups, while the third one represents *ip* bendings of carbon atoms of the benzenoid units of the BSU graphene domains enhanced by the ‘riding effect’. Therefore, the IINS study of natural sp^2 aCs reveals that, in addition to the similarity in molecular spatial structure of their BSUs, hydrogen atoms in their necklaces predominantly form sets of methyne sp^2 C-H bonds. An intense peak below 100 cm^{-1} in the AnthC spectrum indicates that besides sp^2 C-H bendings, torsions of hydroxyls take part in the

scattering. A further support of the latter suggestion is given in Section 5.3.2.

In contrast to natural amorphics, their synthetic and industrial analogues are characterized by significantly different GVDOS spectra, as seen in Fig. 9*b*. A comprehensive analysis of the spectra [49] showed that the formation of methylene sp^2 C-CH₂ bonds in the BSU necklaces of the solid was the main motive of the H/C bonding in TE-rGO, while the formation of sp^2 C-CH₃ methyls dominates in the Ak-rGO solid. In both cases, the chemical bonding of the BSU necklaces was a direct consequence of chemical reactions that accompanied the reduction of parental graphene oxide [49]. As for the spectrum of industrial CB632, it is very weak while that of CB624 cannot be distinguished over the background at all. This feature points to a practical absence of hydrogen in their BSU necklaces and is evidently connected with the high-temperature pyrolytic conditions of the solids production, which does not maintain the existence of hydrogen-containing radicals in the chemical surrounding. The hydrogen content in CB632 is at the limit of the technique sensitivity due to which only a sharp feature below 100 cm^{-1} marks the presence of hydrogen atoms in the species BSU necklace.

¹Note [MT1]: Please note that Ref. 121 must be mentioned after reference 120, here it is mentioned after 115. Please remove it or mention 116-120 before it.

I am writing to you for the second time that the citation order has been observed and does not require changes. Ref. 120 is mentioned in the Table 6, which, in its turn, is mentioned earlier than Ref. 121 in the text. What else is not clear to you?

Apparently, it may be attributed to the presence of hydroxypyran in the area.

4.4.3. IR ABSORPTION ANALYSIS

Organic chemistry is unthinkable without the widespread use of IR spectroscopy as the main analytical technique. The molecular nature of BSUs of *sp*² aCs undoubtedly puts the latter on par with other objects in the field. The special significance of this type of analysis of *sp*² aCs became apparent after it was found that the heteroatoms of the BSU necklaces, chemically bonded to the graphene domain, make the main contribution to the solids IR absorption spectra [64]. This feature will be discussed in more detail in Section 5.3.2. FTIR and DRIFT techniques are usually used to record the IR absorption spectra of the solids.

DRIFT spectra of *sp*² aCs listed in Table 1 are presented in the top panels of Fig. 10. They are combined in groups related to natural, synthetic, and industrial solids. A large variety of the spectra shape convincingly evidence a drastic variation of the chemical content of BSU necklaces of the solids. Evidently, to proceed with the spectra features assignment, a list of GFs related to the (C, O) bonding is needed. Such a list, based on the assignment of frequencies in the experimental spectra of graphene

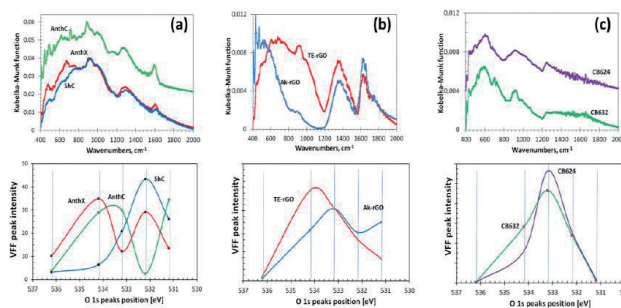


Fig. 10. Joint DRIFT-XPS spectral analysis of *sp*² amorphous carbons. Top. DRIFT spectra of amorphous carbons at room temperature: natural (a), synthetic (b), and industrial (c) solids. Bottom. Distribution of intensities of VFF peaks of the O1s spectra of the solids presented in Figure 8b over group binding energies listed in Table 4. Adapted from [49].

oxides [106,109,113,123] and extended calculations [64,124], is given in Table 7. As seen in the Table, practically each spectral region of the spectra is quite ambiguous, which complicates the assignment. However, a combined analysis of IR and XPS spectra greatly facilitates the job. The bottom panels in Fig. 10 present the distribution of the intensity of the Voigt fitting function (VFF) peaks (see Fig. 8b) over group binding energies related to oxygen O1s state. The relevant GBEs are listed in Table 4.

Table 7

Group frequencies required for the oxygen-content analysis of BSUs of *sp*² amorphous carbons¹, cm⁻¹.

300–1000	1000–1200	1200–1300	1300–1500	1500–1600	1600–1700	1800–1900	2600–3000	3000–3600
δop^2 , δip^3 , τ C-OH sp^2 C-O-C and sp^2 C-OH δop sp^2 C-C-C ⁴ δip , puckering, ring breathing, δ trigonal sp^2 C-C-C ⁴ , collective vibrations of graphene domain atoms ⁵	νsp^2 C-O-C in cyclic ether, aggregated cyclic ether and acid anhydride	νsp^2 C-OH, in lactone, hydroxyl pyran and acid anhydride	δip sp^2 C-OH, νsp^2 C- O-C in sp^2 C-OH, νsp^2 C-C δip O-C=O in acid anhydride		νsp^2 C=O in acid an- hydride and lactone, ag- gregated cyclic ether with lactone pair, pairs of lactones	νsp^2 C=O in o -quinone, COOH	νsp^3 C- O-H in COOH νsp^3 C-H	νsp^3 C-OH

¹Greek symbols τ , δ and ν mark the molecule torsions, bendings and stretchings, respectively; ²Out-of-plane bendings; ³In plane bendings; ⁴Benzene molecule data [116]; ⁵Virtual data for nanographene [125].

A joint DRIFT-XPS analysis of the studied sp^2 aCs shows that the features of these spectra can be described by taking into account the hydrogen and oxygen components of the BSUs' necklaces only [49]. As for the former, it dominates in natural aCs (Fig. 10a), and is still significant, but is much less intense in synthetic ones (Fig. 10b) and is practically absent in industrial carbon blacks, approaching nil for CB624 (Fig. 10c). This tendency is clearly evidenced with a considerable decrease in vertical scales in the figures. In full agreement with the results of the IINS analysis, the main contribution is provided with ip and op bendings of methyne, methylene, and methyl units. It should be noted as well that the hydrogen contribution to DRIFT spectra of natural solids is three–five times more than that of synthetic ones, while the hydrogen contents of the bodies (see Table 3) are quite comparable. This feature evidences that hydrogen atoms, directly attached the graphene domain edge atoms in the former case via sp^2 C-H chemical bonds, are optically much more active than those ones involved in either methylene or methyl units via sp^2 C-CH₂ and sp^2 C-CH₃ bonds, once distant from the BSU domains. This issue was observed in virtual IR spectra of necklaced graphene molecules as well [64,126]².

As seen in Fig. 10, the oxygen component of the studied solids varies quite drastically, while remaining similar in the samples of each of the three types. Thus, a joint DRIFT-XPS analysis, based on the GBEs and GFs listed in Tables 4 and Table 7, allowed for concluding of the following [49]: the oxygen component of the BSU necklaces of ShC may mainly involve carbonyls sp^2 C=O and o-quinone O= sp^2 C- sp^2 C=O bonds. That one of AnthX is of lactone character consisting of C=OOC (lactone) and pairs of lactones, as well as of aggregated cyclic ether with lactone. The oxygen content of AnthC is the richest, involving carboxyls sp^2 C-COOH, cyclic ethers, aggregated cyclic ethers, pyran, and hydroxypyran. Aggregated cyclic ethers, aggregated cyclic ether with lactone, and lactones are common for both Ak-rGO and TE-rGO, once completed with lactone pairs in the former case and with hydroxypyranes in the second. Similarly, C-O-C in

²Note [MT2]: Ref 125 should be mentioned after 124 and before 126. Please revise.

The same as for Ref. 120 in Table 6. Now it concerns Refs. 126 cited in Table 7.

cyclic ether and aggregated cyclic ethers with lactone form the ground of CB632 and CB624, completing the former case with lactones and/or hydroxypyranes. Obtained data led to the foundation of molecular models suggested for BSUs of the studied sp^2 aCs that are discussed in Section 5.2.

4.4.4. RAMAN SCATTERING ANALYSIS

Raman scattering analysis has become a champion among a variety of analytic techniques applied to graphene-like materials, not excluding sp^2 aCs. No articles can be published without referring to the Raman spectra of such materials. This extraordinary situation is caused by the evident exclusiveness of the spectra, a general view of which for a set of sp^2 aCs listed in Table 1 is presented in Fig. 11. As seen in the figure, the spectra of samples, characterized by different short-range orders and chemical contents of the relevant BSUs, are practically identical by shape consisting of three characteristic regions named

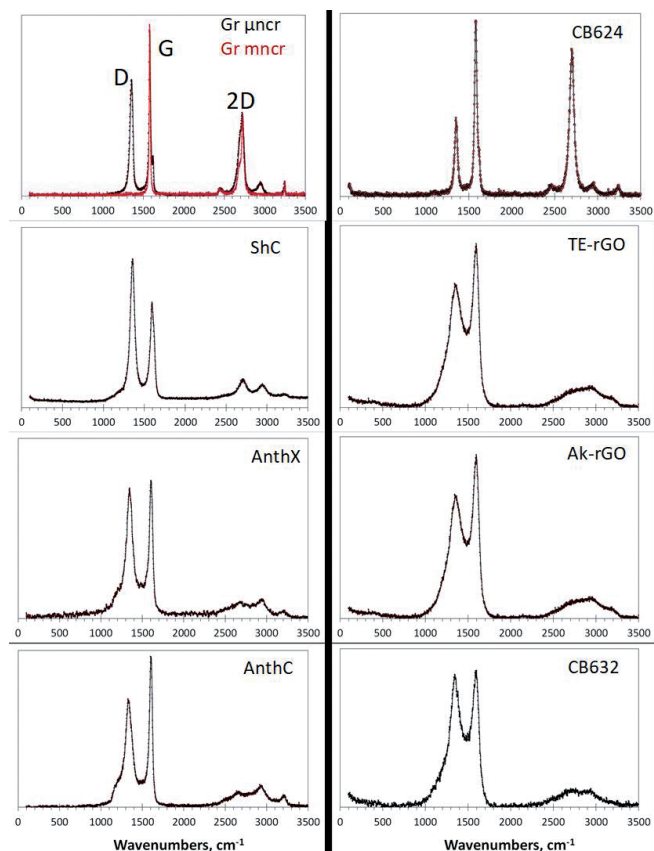


Fig. 11. Raman spectra of sp^2 amorphous carbons at room temperature: shungite carbon (ShC), anthraxolite (AnthX), anthracite (AnthC), technical graphene TE-rGO and Ak-rGO, carbon blacks CB632 and CB624, as well as mono-(mncr) and micronanostructured (μ ncr) Botogol'sk graphites, respectively (see details in [50]).

D , G , and $2D$ [127,128]. Following the assignment suggested for Raman spectra of crystalline graphite [129], the doublet of D and G bands corresponds to a one-phonon contribution, while $2D$ marks the region of two-phonon events.

These one-phonon and two-phonon parts of the Raman spectra in Fig. 11 are not exactly identical, as shown by detailed consideration of the spectra structure [50]. However, a characteristic doublet D – G remains highly universal. For a long time, there has not been a convincing explanation for both the deep similarity of the spectra as a whole and the exclusive character of the D – G doublet. Starting from the spectra of crystalline graphite and graphene, consisting of two narrow bands G and $2D$, spectroscopists looking for the band broadening and the appearance of D were divided into two groups. The first group members tried to explain the features remaining in the framework of crystal spectrum concepts. This is how the idea arose about the defective origin of the D -band [129,130] and about the double-resonance nature of the $2D$ one [131,132]. An exclusive role to two parameters of the spectra, namely the ratio of the intensity of the D and G bands, I_D/I_G , and the corresponding bands half-widths, $\Delta\omega$, was given to characterize the size and defect structures of the relevant graphene domains. Established theoretically for graphene crystal, this relationship was transferred to the molecular BSUs of amorphous substances by default [133,134]. However, as was shown lately [50], such a transfer turned out to be incompetent, which, nevertheless, has not stopped the efforts of the "theoretical description of the defectiveness" of the studied BUSs until now.

The molecular nature of sp^2 aCs underlies the position of scholars of the second group [135–141]. Information presented in previous sections of this article convincingly proves the issue, which makes all the crystal-based theoretical approach practically not applicable. It was shown that the polarizability tensor of a polyaromatic hydrocarbon, to which BSUs evidently belong, depends on the dynamic characteristics of the multimode vibrational spectrum. As occurred, the main contribution to the intensity of the spectra is made by sp^2 C–C stretchings, due to which the observed D – G – $2D$ set of bands is mainly characteristic of the network of sp^2 C–C bonds. This is the first reason explaining

the similarity of Raman spectra of different sp^2 aCs, since similar graphene domains constitute the main atomic part of the relevant BUSs. The second reason concerns the sp^2 C–C stretching modes, which are responsible for the bands. It was found that the G -band is originated from the $e2_g$ vibration of benzene, while the modes responsible for the D -band come from the $e1_u$ mode of the molecule. The former provide simultaneous in-plane stretchings of all sp^2 C–C bonds, while the latter concern both stretching and contraction of these bonds when carbon atoms move out-of-plane. A final decision of the problem has been obtained recently in the framework of virtual vibrational spectrometry [64]. As occurred, D -bands are, actually, caused by out-of-plane sp^2 C–C stretchings that provide formation of a dynamically stimulated sp^3 C–C bond between the adjacent layers of BSUs' stacks, thus being a characteristic test of a particular short-range order structure of the amorphics. Intensity of the D -band increases when the number of layers grows up to 4–5 and then markedly slows down when the total thickness of stacks exceeds ~ 15 nm [142]. As for $2D$ region, the same out-of-plane sp^3 C–C stretchings are responsible for the features, thus revealing the strongest anharmonicity among other vibrations.

A particular doublet pattern of the spectra strongly depends on the linear size of the BSU and is transformed from a broad-band-doublet one to a narrow-band one with drastic domination of the G -band when the size of graphene domain exceeds the free path of graphene optical phonons $L_{ph} \sim 15$ nm [143]. Therefore, the characteristic D – G doublet structure of the NGMs' Raman spectra is of structural origin, evidencing the stacked nature of the corresponding solid structure. Thus, the analysis of the structural and chemical content data, particularly, of the Raman spectra, of the cosmogenic carbon brought to Earth by the Chelyabinsk meteorite [60,144], leads to a confident conclusion about the graphite-like stacked structure of this carbon with a stack thickness of ~ 10 – 15 nm and more.

5. VIRTUAL ANALYTICS OF NECKLACED GRAPHENE MOLECULES

5.1. SHORT FOREWORD

Analysis of sp^2 aCs, performed using the analytic techniques described above, undoubtedly establishes the molecular nature of these solids, determines the

solid-forming molecular BSUs as flattened necklaced-graphene type, estimates the average statistical linear size of them and the parameters of their primary stacking, and determines the atomic content of the BSUs' compositions. However, all these methods taken together do not allow us to describe BSUs using atomic structural forms such as $C_xH_yO_z(\text{Imp})_{\text{minor}}$, so familiar for material science, beyond the general idea that they are graphene domains in a necklace of heteroatoms. Obviously, the numbers x, y, z minor represent the realization of the chemical composition of substances, analytically determined as weight or atomic percentage, in atomic structural form. Taking into account the statistically averaged nature of the determined structural and compositional data (cf. Tables 2 and 3), the high complexity of constructing such a formula becomes evident. The first step towards solving this problem is the reduction of statistically averaged empirical data to point ones. The second step requires determining the formula-generating element and setting the absolute number of its atoms. In the case of sp^2 aCs, carbon atoms of number x evidently play the role. Further steps depend on which part of the BSUs is covered by this number. In the simplest case, it refers only to the graphene domain, due to which y, z and minor numbers determine the heteroatoms located in the BSU's necklace. If the heteroatom necklace includes carbon atoms such as those involved in carboxyl, methylene and methyl groups, or domain atoms are partially replaced by heteroatoms as in the case of, say, aggregated ethers and lactones, these numbers are determined by successive approximation. Naturally, chemical formulas $C_xH_yO_z(\text{Imp})_{\text{minor}}$, constructed in this way and related to the same set of empirical chemical-content data, depend on the number of carbon atoms, i.e., on the size of graphene domains.

However, the presence of chemical formula does not allow for visualizing the BSU atomic structure. The problem is that a huge number of various-shaped graphene domains correspond to a given number of carbon atoms x . In its turn, a different number of edge atoms, subjected to targeting with heteroatoms, characterize shape-different domains. Moreover, the arrangement of heteroatoms over a set of the domain edge atoms is a difficult problem due to the large variability of multi-targeting, which is complicated by the high radicalization of these carbon atoms [145].

Therefore, in view of a practically infinite number of potential structural variations, none of the molecular structure of the $C_xH_yO_z(\text{Imp})_{\text{minor}}$ chemical content, either drawn voluntarily by pen or designed by following particular algorithms, can take the place of an exact BSU view and is only one of a great number of possible 'snapshots'. Once so restricted with respect to real structures, the constructed BSUs are nevertheless useful, being the only structural images that allow for distinguishing the BSUs of different sp^2 aCs at the atomic level, immersing into the solids chemistry, exhibiting alive and silent chemical problems associated with the BSUs, disclosing the grounds and potentiality of different applications of sp^2 aCs, and so forth. Moreover, starting as molecular models of real solids, these virtual BSUs are easily transformed into Digital Twins [5,146] laying the foundation for reliable virtual analytics of the solids. Virtual vibrational spectrometry has so far been the first technique for the latter.

5.2. MOLECULAR MODELS AND DIGITAL TWINS OF BSUs OF sp^2 AMORPHOUS CARBONS

In due course of the comprehensive analysis of the set of sp^2 aCs listed in Table 1 presented in the previous sections, a sufficient amount of data were obtained to enable the construction of BSUs models of the studied solids. Following general instructions, described in the previous section, rectangular graphene domains (5,5)NGr and (9,9)NGr with linear dimensions of $1.12 \times 1.22 \text{ nm}^2$ and $1.97 \times 2.20 \text{ nm}^2$, consisting of 66 and 190 carbon atoms, respectively, were chosen for modeling. According to the data in Table 2, the first domain is commensurate with the BSUs of natural solids and CB632, while the second is much bigger to be closer in size to the BSUs of CB624 and synthetic solids. Since the {CHO} triad evidently dominates in the chemical content in

Table 8
Chemical formulas of analytically provided models of basic structural units of sp^2 amorphous carbons.

No	Samples	Chemical formula
1	ShC	$C_{66}H_6O_4$
2	AnthX	$C_{66}H_{10}O_4$
3	AnthC	$C_{66}H_{14}O_4$
4	Ak-rGO	$C_{181}H_{27}O_{11}$
5	TE-rGO	$C_{185}H_{28}O_{19}$
6	CB632	$C_{66}H_{12}O_4$
7	CB624	$C_{181}O_9$

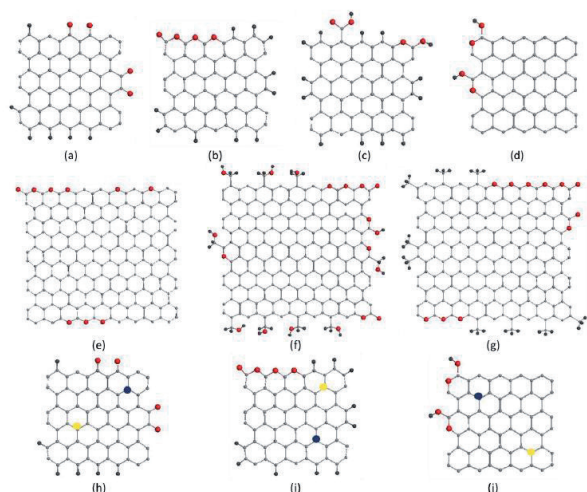


Fig. 12. Molecular models of basic structure units of sp^2 amorphous carbons. Equilibrium structures of {CHO}-triad species: SbC (a), AnthX (b), AnthC (c), CB632 (d), CB624 (e), TE-rGO (f) and Ak-rGO (g). {CHO}-triad species complemented with nitrogen and sulfur additives: SbC (h), AnthX (i) and CB632 (j). Atomic content of the models follows the data listed in Table 3. Gray, red, black (a–g), completed with dark blue, yellow (b–j) balls depict carbon, hydrogen, oxygen, nitrogen and sulfur atoms, respectively.

Table 3, we restricted ourselves with these elements only. Associated with the two domains mentioned above, the relevant BSU models listed in Table 8 are presented in Fig. 12a–g. We remind readers that the structures represent only instantaneous snapshots of numerous potential configurations of the same composition for each of the solids. It turned out that the analysis of numerical data on the chemical composition of BSUs from the viewpoint of XPS only is insufficient for a narrow choice of suitable structures [48]. It was necessary to plug DRIFT absorption spectra as well, which made it possible to significantly narrow the choice of structures to the set shown in the figure. A detailed discussion of building these models can be found in [49]. All structures are stable radicals [65] with temporarily quenched chemical activity. In the same way, BSU models can be built, which include, in addition to the triad of main components, minor impurities of nitrogen and sulfur [66] (see Fig. 12b–j). Evidently, these models, although not being exact imprints of the structure, make it possible to deal with sp^2 aCs with open eyes, understanding what the commonality and difference between natural amorphics are, and how the latter differ from synthetic and industrial ones. The difference in their behavior in catalysis [66],

optics [147], medicine [148], etc. has the opportunity to become clearer.

This first attempt at building empirically based models of NGMs opened up the possibility for a new direction of analytical research of sp^2 aCs aimed at moving from substances based on BSUs with an empirically unattainable structure, to those built from the NGMs of voluntary modified structure. Thus, going from individually different while not exactly determined empirical BSUs to a class of NGMs, undoubtedly having properties common to the whole class. This transition is possible within a new modeling concept known as the Digital Twins (DTs) [5,146]. The design of DTs is now subordinated not to the reproduction of the structure of empirical BSUs, but to respond to a series of questions aimed at elucidating one or another feature of the NGM class. In fact, when applied to a large set of NGMs [64,124,126], the approach has revealed many of the molecular commonalities, which are of practical interest, and which form the grounds of virtual analytics of sp^2 aCs. First, this concerns virtual vibrational spectrometry that happened to be highly adaptive to a new analytic role.

5.3. VIRTUAL VIBRATIONAL ANALYTICS OF sp^2 AMORPHOUS CARBON

In molecular science the DT concept can be schematically presented as the following:

Digital twins → Virtual device → IT product.

This scheme connects three constituents of the approach [15]. Here, DTs are the molecular models under study, virtual device is a carrier of a selected software, and IT product covers a large set of computational results related to the DTs under different actions in the light of the soft explored. The quality of the IT product depends highly on how broadly and deeply the designed DTs cover all the knowledge concerning the object under consideration and how adequate the virtual device is to the peculiarities of this object. Applying virtual vibrational spectrometry, the virtual device is a virtual spectrometer. It should not contradict with the object nature and will perform calculations providing for the establishing of equilibrium structure of the designed DTs and obtaining their spectra of IR absorption and Raman scattering related to $3N-6$ vibrational modes. Virtual spectrometers differ by the software in grounds and are of HF (Hartree–Fock), DFT (density of functionals) or MD (molecular dynamics)

type, since only semi-empirical programs based on the mentioned approximations can cope with the large volume of cumbersome calculations that are needed. As for quantum approaches, the radical nature of sp^2 aCs, caused by the open-shell electronic systems of their BSUs, forced us to abandon DFT- and MD-based softwares and pay particular attention to programs based on the unrestricted Hartree–Fock approximation. All the results illustrated below were obtained by using the virtual vibrational spectrometer HF SpectroDyn [149].

5.3.1. IINS VIRTUAL ANALYTICS

A standard model aimed at ‘reading out’ the empirical vibrational spectra of sp^2 aCs started far before the DT concept was introduced. The main problem preventing the issue from developing concerns the difficulty in building proper models. The situation changed appreciably when the first proposals to use NGMs as such models appeared. The models were initially applied for virtual IINS analytics of sp^2 aCs. Its main goal is to reproduce the solids behavior in the relevant empirical experiments. One-phonon GVDOS was the subject of calculations [87]. Two virtual experiments have been performed so far. The first mainly concerned adsorbed water in CB632, the empirical IINS spectrum of which is shown in Fig. 6b. A simplified BSU model, slightly different from the more detailed model that is shown in Fig. 12d, served as a carbon substrate immersed in the cloud of water molecules [2]. The second is related to a comparative analysis of empirical IINS spectra of sp^2 aCs presented in Fig. 9 using the first BSUs models, similar to those presented in Fig. 12 [47].

As seen in Fig. 13, the obtained virtual GVDOS is in line with the empirical data related to adsorbed water. In the second case, a set of virtual GVDOSs presented in Fig. 14 quite satisfactorily reproduced empirical data in the part related to the dependence of the spectra intensity on the hydrogen content of the relevant BSUs. Nearly linear dependence of the total spectrum intensity on the number of hydrogen atoms in the necklaces of the model BSUs was obtained [47], which follows the tendency of the hydrogen content of real sp^2 aCs listed in Table 3. A large width of the real IINS spectra does not allow for performing a more refined search of the BSUs models suitable for the spectra description [49].

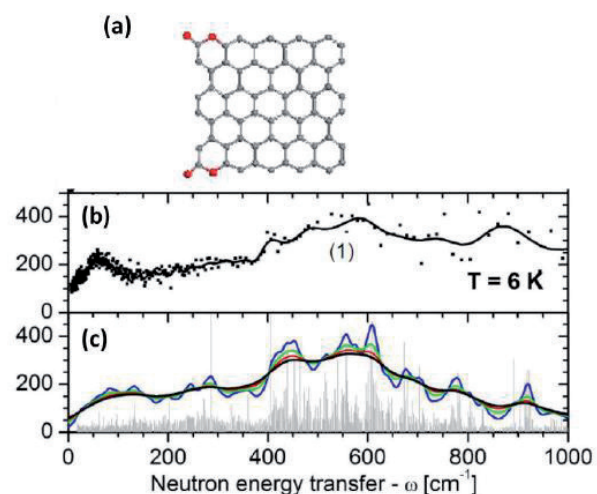


Fig. 13. Adsorbed water in sp^2 amorphous carbon. (a) NGM model of BSUs of carbon blacks. (b) IINS-spectra-derived GVDOS of adsorbed water in as prepared CB632. (c) Virtual GVDOS of four-hydrogen-bond configured molecules of retained water. Gray and red balls depict carbon and oxygen, respectively.

5.3.2. IR ABSORPTION VIRTUAL ANALYTICS

The germination of virtual IR absorption analytics of sp^2 aCs has coincided with the beginning of transition of standard modeling of their individual

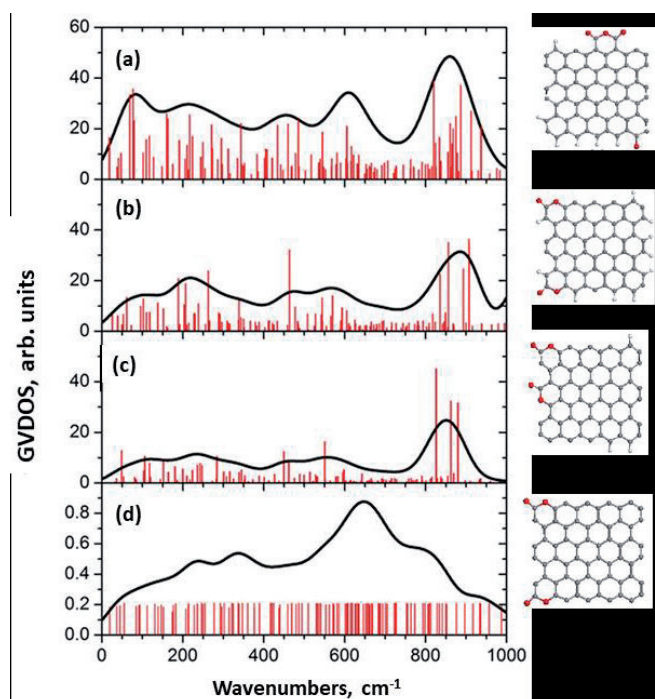


Fig. 14. Virtual GVDOS spectra of graphene oxyhydrides related to the following BSUs' models: (a) ShC - $C_{68}O_4H_6$, (b) AnthX - $C_{64}O_4H_{10}$, (c) CB632 - $C_{64}O_4H_3$, and (d) CB624 - $C_{64}O_4$. Original bars are convoluted by Gaussian of 80 cm^{-1} half-width. Gray, white and red balls depict carbon, hydrogen and oxygen atoms, respectively.

molecular BSUs to the DT concept that concerns the class of NGMs [15,64,124,126]. A set of relatively reliable structural BSU models made it possible to penetrate their chemistry and begin to understand the main features of NGMs. In turn, the latter circumstance opened the way to recognize which information about molecules of this class can be obtained by asking the right questions. The latters should be formulated in the form of particular DT structures, whose treatment is aimed at receiving a clear answer to a particular inquiry. Referring the reader to the publications mentioned above for details, we confine ourselves to a brief enumeration of the answers received.

In terms of the DT concept, all the data discussed below were obtained using a virtual device-vibrational spectrometer HF Spectrodyn [149]. The obtained IT products present one-phonon harmonic spectra of IR absorption and Raman scattering. Their deviation from empirical analogues concerns the lack of anharmonicity and a considerable blue frequency shift. The former is highly important empirically, leading to a remarkable change in the optical spectra with respect to harmonic ones [150]. Nevertheless, the main features of both IR and Raman empirical spectra of the molecular sp² nanocarbons are of harmonic origin. Accordingly, harmonic IT product reproduces the latter well enough. As for the unavoidable blue shift of virtual harmonic frequencies [151], it is quite considerable and constitutes ~200–500 cm⁻¹ in the 1000–3500 cm⁻¹ region. However, it is the same for all the studied DTs and can be ignored when comparing the virtual data of the species but should be taken into account at the final stage of comparing virtual and experimental data.

Digital Twins in place of real objects, and virtual spectrometers in place of real spectrometers, are real instruments of virtual vibrational spectrometry that provides the realization of many different goals. Comparative analysis, leading to the revealing of trends, common to both virtual and experimental spectra, is the strong point of the spectrometry. The unavoidable discrepancy of obtained individual virtual spectra and experimental data is its vulnerability. Obtaining the data presented below required consideration of several tens of DTs. Their design was carried out on the original graphene domains (5,5)NGr, (9,9)NGr, and (11,11)NGr. Digital Twins

were conditionally divided into ‘monochromic’ and ‘heterochromic’ ones with respect to the chemical compositions of their necklaces. The former are carriers of highly distinguished identical chemical bonds while the latter are more adaptive to the varied chemical compositions of, say, empirical BSUs. Monochromic DTs with fully terminated edge atoms of the relevant graphene domains are of particular interest, presenting the effect of maximum contribution of the necklace heteroatoms into both the IR and Raman spectra of the molecules.

Fig. 15 presents a comparative view on the spectra of monochromic DTs based on the same graphene domain. As seen in the figure, the presence of heteroatoms drastically violates the DTs’ IR spectra while leaving the Raman spectra practically unchanged. A thorough analysis of the data shown in

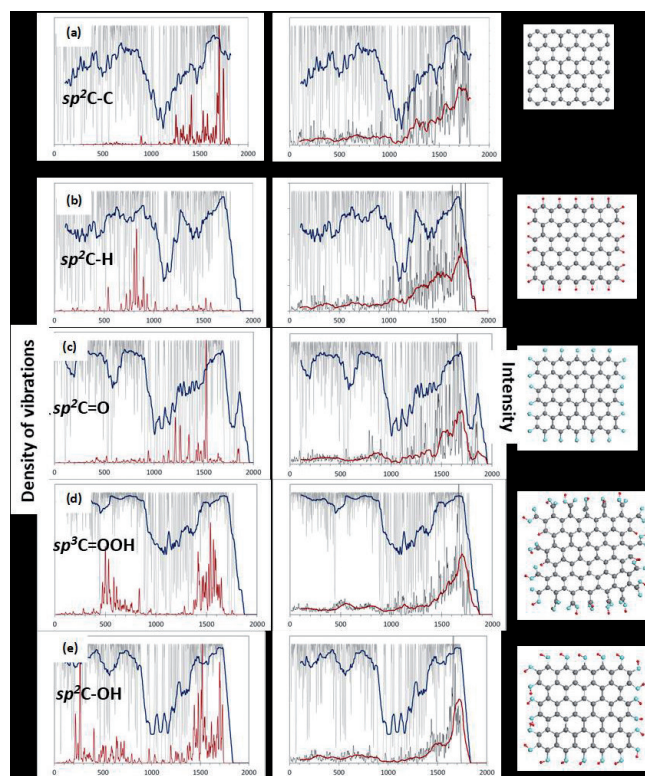


Fig. 15. Virtual vibrational spectra (light gray) as well as one-phonon IR absorption and Raman scattering spectra (gray) of a set of the (5,5)NGr-based monochromic digital twins with fully terminated edge atoms of the graphene domains (a-e) [64]. Original sticks of the spectra are convoluted with Gaussian bandwidth of 10 cm⁻¹. Plottings of densities of vibrations and Raman spectra are accompanied with trend lines corresponding to 50–point linear filtration, dark blue and red, respectively. HF Spectrodyn virtual spectrometer. Equilibrium DT structures supplied with chemical formulas are presented on the right.

the figure revealed that the following commonalities are inherent to all the NGMs, as well as to all of the sp^2 aCs BSUs.

1. Vibrational spectra of NGMs are determined by the pool of chemical bonds, among which sp^2C-C bonds configure graphene domains while sp^2C-A ones ($A = H, O, N, S$, and so forth) shape the NGMs' necklaces.
2. One-quantum harmonic vibration spectra of the NGMs, constituting of N atoms, cover $3N-6$ vibrational modes spread over the region of $0-1800\text{ cm}^{-1}$, characterized for the excitation of sp^2C-C bonds, and of $0-3400\text{ cm}^{-1}$ depending on the sp^2C-A CBs configuration related to the NGM necklaces.
3. As seen in Fig. 15, all the NGMs' vibrational spectra contain a well-defined region of stretching vibrations of sp^2C-C bonds in the range of $1200-1800\text{ cm}^{-1}$ provided with the presence of graphene domains. The stretchings are slightly disturbed in Figure 15*c-e* due mainly to their reaction on the oxygen atoms presence in the NGMs' circumference (see detailed discussion of the feature in [124]).
4. The two communities of the NGMs' chemical bonds participate in their IR and Raman spectra quite differently. Covalent homopolar sp^2C-C bonds are not IR active due to a nil static dipole moment. Accordingly, IR absorption of graphene domains is extremely weak (Fig. 15*a*) while heteropolar sp^2C-A bonds show considerable absorption and are highly individually dependent on the chemical composition of the NGMs' necklaces (Fig. 15*b-e*). In contrast, activity of the Raman scattering is provided with sp^2C-C bonds in all the cases due to which the Raman signatures of bare graphene domains as well as NGMs are similar (Fig. 15*a-e*).
5. IR spectra, strongly dependent on the chemical composition of NGM necklaces, depend on the size of the latter rather weakly.
6. Analysis of virtual IR spectra of monochromic DTs allows for suggesting a definite set of group frequencies to be used for assignment of the spectra features to particular chemical bonds formed in the NGM necklaces.

In addition to exhibiting common trends of IR virtual spectrometry of NGMs discussed above, the first attempts were made to compare

DTs' virtual spectra with the experimental ones of the relevant sp^2 aCs. Such a comparison related to TE-rGO is shown in Fig. 16*a*. As seen in the figure, at first glance, the DRIFT spectrum of the object (red plotting) differs drastically from the virtual one. However, once upshifted by 500 cm^{-1} , the three-band spectrum (blue plotting) correlates well with the similar three-band virtual one, reliably supporting the atomic configuration of the DT shown in the figure. Naturally, it is impossible to speak about the complete adequacy of the proposed model to the real BSU structure, but the fact of reproduction of the main components of the latter is obvious. Thus, the evidence, provided earlier with IINS as well as with DRIFT and XPS [49] spectra, is supported with virtual spectrometry.

A completely different situation is presented in Fig. 16*b*. In contrast to the previous case, the experimental spectrum of Ak-rGO, which

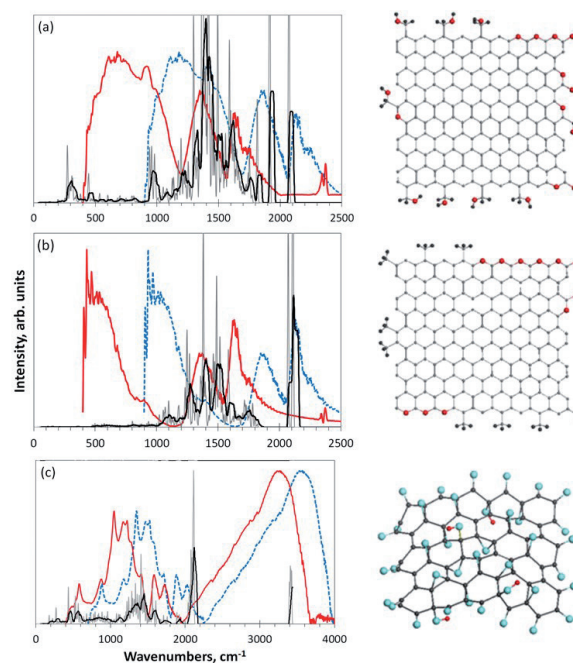


Fig. 16. Digital twins' analytics of IR spectra of reduced and parental graphene oxides. (a,b) Virtual one-phonon (gray), supplemented with black trend lines corresponding to 50-point linear filtration, HF Spectrodyn as well as original (red) and 500 cm^{-1} blue-shifted (blue) experimental IR absorption spectra of TE-rGO and Ak-rGO, respectively [64]. (c) The same but original and 300 cm^{-1} blue-shifted experimental IR spectra of graphene oxide [124]. Equilibrium structures of rGO's DTs $C_{185}H_{28}O_{19}$ and $C_{181}H_{27}O_{11}$ (see Table 8) as well as of GO's DT $C_{66}O_{40}H_4$ are shown on the right.

deviates significantly from that for TE-rGO, is different from the virtual spectrum of DT as well. As can be seen, a similar upshift does not reveal any similarity between the real and virtual spectra, except for the band at ~1700 cm⁻¹. This band is perhaps the only evidence of the presence of quinones in the structure of both real Ak-rGO BSU and DT. As for the low-frequency part of the real spectrum in the region of 500–800 cm⁻¹, analysis of virtual spectra of monochromic DTs in Fig. 15 as well as many others point to its attribution to hydrogen atoms in the nearest vicinity to edge atoms of the NGMs' graphene domains. Such atoms are not presented in the DT chemical structure, which might explain the drastic discrepancy between the empirical and virtual IR spectra. As for reality, adsorbed water is the first candidate to be examined. Obviously, the presence of this water in TE-rGO may improve the fit between the empirical and virtual spectra in this region as well. The DT concept, worked out by example of NGMs [64,126], has recently been applied to the graphene oxide IR spectrum [124], positive result of which is shown in Fig. 16c.

5.3.3. RAMAN SCATTERING VIRTUAL ANALYTICS

The main features of NGMs' Raman spectra are presented in **Fig. 17** in a compressed way. The Digital Twins' analytics of Raman scattering spectra of NGMs [64,126] has revealed the following commonalities:

1. As evidenced in Figs 15 and 17, the graphene domain *sp*²C-C stretchings determine the main pattern of the NGMs' Raman spectra.
2. The Raman spectra of NGMs respond to the presence of heteroatoms in the molecules' circumference due to the frequency difference of the *sp*²C–C and *sp*²C–C(A) stretchings [124] (see Fig. 15). However, the violation is not critical to significantly disturb the general similarity of the Raman spectra appearance of the different *sp*²aCs presented in Fig. 11.
3. The Raman spectra of individual NGMs of any chemical composition are not characterized with a standard *D–G* doublet as seen in Figs 15.
4. The Raman spectra of individual NGMs strongly depend on their linear dimensions and are transformed from a broad-band (see Fig. 17b) to narrow-band with a total domination of G-band when the size of the

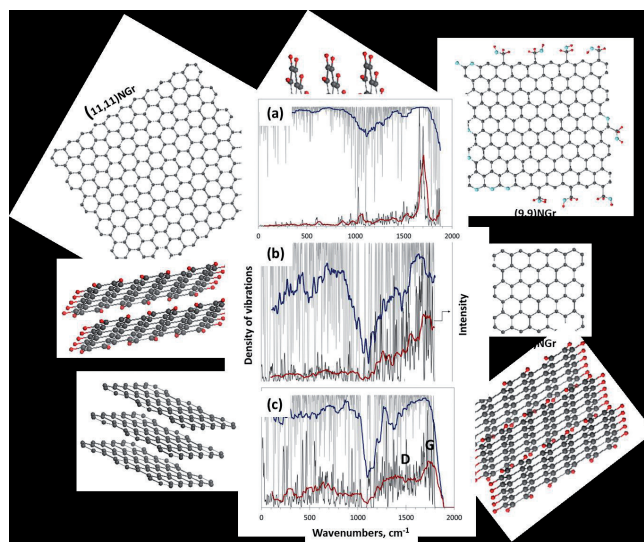


Fig. 17. Digital twins' analytics of Raman spectra of individual and layered NGMs of different size and compositions. (a,b). Virtual densities of vibrations (light gray) and one-phonon Raman spectra (gray) of one-layer TE-rGO (C₁₉₂O₁₉H₄₄) and bare domain (5,5) NGr (C₆₆), respectively. (c) The same but two layers of hydrogenated domain (5,5) NGr (C₁₃₂H₄₄). Original sticks of the spectra are convoluted with Gaussian bandwidth of 10 cm⁻¹. Both densities of vibrations and Raman spectra are accompanied with 50-points trend lines, dark blue and red, respectively. HF Spectrodyn. Adapted from Refs. [64,126].

- latter approaches the free path of graphene optical phonons $L_{ph} \sim 15$ nm [143] (see Fig 17a). The effect, which is typical size effect of phonon spectra of molecular amorphous solids [152], strengthens when (9,9) graphene domain is substituted with (11,11) [64].
5. The appearance of the *D*-band and formation of the *D–G* doublet is a particular feature attributed to NGM layering (see Fig. 17c). The effect becomes more pronounced when a double layer NGM is substituted with a three-layer one [64]. It is provided with the generation of dynamically stimulated *sp*³C–C bonds between the carbon atoms of adjacent NGM layers [124] due to the exact van der Waals contact between them. A high activity of out-of-plane stretchings of benzenoid units [116,137] makes the *sp*³C–C stretchings active enough to generate the *D*-band.
6. The *D*-band's intensity increases when the number of NGM layers grows up to 4–5 nm and then markedly slows down when the stack thickness exceeds ~15 nm [142].

6. EXPRESS ANALYSIS OF sp^2 AMORPHOUS CARBONS BASED ON IR AND RAMAN SPECTRA

Evidently, all the above concerns the Raman spectra of real sp^2 aCs, particularly, the solids' short-range order presented with the relevant BSUs and their stacks and can be applied for analysis of empirical spectra of the solids, in general, and for their express analysis, in particular. Results of the latter, applied to a randomly selected sample [153], are demonstrated in **Fig. 18**. Starting from the Raman spectrum in Fig. 18a, one has to be convinced first in dealing with a sp^2 aC, but not with graphene oxide, whose Raman spectrum looks exactly as shown in the figure [124]. Convinced by the XRPD test, we move on to read out the Raman spectrum of the rGO solid. It tells us that the solid has a stacked structure consisting of 4–5 BSUs layers, BSUs linear size being its first nanometers. A considerable width of D- and G-bands allows for suspecting a turbostratic nature of the layer packaging. Evidently, the presence of the BSUs' necklaces is one of the reasons for both this disordering and slight increasing of the interlayer distance, as shown in Table 2. In its turn, the IR absorption spectrum in Fig. 18b shows that this rGO's necklace is mainly oxygenated, since none of the prominent sp^2 C–H models, which are concentrated below 1000 cm^{-1} , are revealed. No traces of adsorbed water (region below 400 cm^{-1}) are fixed as well. Following the group frequencies

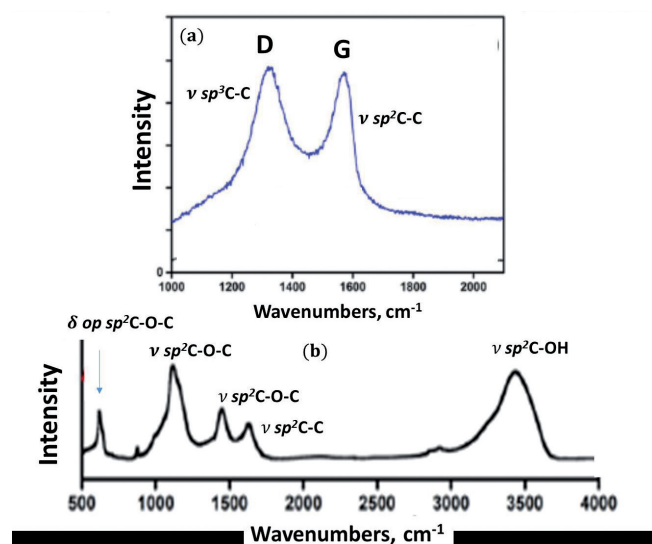


Fig. 18. Express analysis of sp^2 amorphous carbon. Raman scattering (a) and IR absorption (b) spectra of a lab-fabricated reduced graphene oxide [153] in notations of vibrational analytics (see text).

listed in Table 7, it is possible to suggest the oxygen-containing contributions indicated in the figure. A rather scarce fine structure of the IR spectrum is in line with the attribution of marked bands below 2000 cm^{-1} to cyclic ethers, while the band at 3400 cm^{-1} evidences traces of small amount of hydroxyls in the sample. The presented express analysis of the Raman and IR absorption spectra of an rGO sample is only the beginning of the in-depth analysis and is given as an example. Nevertheless, it provides a reliable entry level of analysis requiring further confirmation using all the advanced methods of analytical chemistry and spectroscopy.

7. CONCLUSIVE REMARKS

The first atlas of empirical and virtual analytics of sp^2 amorphous carbons is over. It opens the way for further development, extension, sophistication, routing, substitution and suggests new visions and approaches. Both analytics are based on the molecular nature of the solids and are aimed at the disclosure and characterization of short-range order of the latter. The two analytics are not perfect and there are still questions to be raised and answered. What is presented for the reader's judgment is only the first attempt to summarize the currently available ideas about sp^2 amorphous carbon and offer a systematic way to check and analyze them.

Funding: This research receives no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Any data or material that support the findings of this study can be made available by the corresponding author upon request.

Conflicts of Interest: The author declares no conflict of interests.

List of abbreviations

aC	amorphous carbon
AFM	atom-force microscopy
Ak-rGO lab	rGO product
AnthC	anthracite
AnthX	anthraxolite
BSU	basic structural unit
CB	carbon black
DFT	density functional theory
DRIFT	Diffused-reflection FT Fourier determined spectrometer
DT	digital ywin
DTA	differential thermal analysis
DSC	differential scanning calorimetry
EDS	energy dispersion spectroscopy
EA	elemental analysis

EM electron microscopy
 FTIR Fourier determined IR spectroscopy
 FWHM full width at half maximum
 GBE group bending energy
 GF group frequency
 GO graphene oxide
 GVDOS generalized vibrational density of states
 HF Hartree-Fock approximation
 HREELS high-resolution electron energy loss spectroscopy
 HRTEM high-resolution transmission electron microscopy
 IINS inelastic incoherent neutron spectroscopy
 IT intellectual technology
 MD molecular dynamics
 NGM necklaced graphene molecule
 NPD neutron powder diffraction
 PD powder diffraction
 rGO reduce graphene oxide
 SEM scanning electron microscopy
 ShC shungite carbon
 STEM scanning transmission electron microscopy
 TE-rGO thermally exfoliated rGO
 VFF Voigt fitting function
 XRPD X-ray powder diffraction
 XPS X-ray photoelectron spectroscopy

REFERENCES

1. Sheka, E.F.; Rozhkova, N.N. Shungite as the natural pantry of nanoscale reduced graphene oxide. *Int. J. Smart Nano Mat.*, 2014, 5:1-16.
2. Hoffmann, R. Small but strong lessons from chemistry for nanoscience. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52:93-103.
3. Elliot, S.R. *Physics of Amorphous Materials*. Longman: London, UK; New York, NY, USA, 1983.
4. Raman, C.V. Molecular structure of amorphous solids. *Nature*, 1922, 109:138-139.
5. Natkaniec, I.; Sheka, E.F.; Druzbecki, K.; Holderna-Natkaniec, K.; Gubin, S.P.; Buslaeva, E.Y.; Tkachev, S.V. Computationally Supported Neutron Scattering Study of Parent and Chemically Reduced Graphene Oxide. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119:18650-18662.
6. Donet, J.-B.; Bansal, R.C.; Wang, M.-J. (Eds.). *Carbon Black. Science and Technology*. Marcel Dekker: New York, NY, USA; Basel, Switzerland, 1993.
7. Rozhkova, N.N.; Rozhkov, S.P.; Goryunov, A.S. Natural graphene-based shungite nanocarbon. In: *Carbon Nanomaterials Sourcebook*; Sattler, K.D., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA; London, UK; New York, NY, USA, 2016; Volume 1, pp. 151-174.
8. Filippov, M.M. *Anthraxolites*. VNIGRI: St. Petersburg, Russia, 2013, (in Russ.).
9. Skripchenko, G.B. Structure, properties and use of anthracytes of the Donetsk basin. *Chem. Solid Fuel*, 2010, 2:3-13, (in Russ.).
10. Tkachev, S.V.; Buslaeva, E.Y.; Naumkin, A.V.; Kotova, S.L.; Laure, S.V.; Gubin, S.P. Reduced graphene oxide. *Inorg. Mat.*, 2012, 48:796-802.
11. Sheka, E.F.; Natkaniec, I.; Mel'nikov, V.; Druzbecki, K. Neutron scattering from graphene oxide paper and thermally exfoliated reduced graphene oxide. *Nanosyst. Phys. Chem. Math.* 2015, 6, 378-393.
12. SIGMA-ALDRICH. Synthesis of mesoporous materials. *Mat. Matt*, 2008, 3:17-18.
13. Sheka, E.F.; Golubev, E.A. Technical graphene (reduced graphene oxide) and its natural analog (shungite). *Tech. Phys.*, 2016, 61:1032-1038.
14. Sheka, E.F. Digital Twins in the graphene technology. *arXiv 2022*, <https://doi.org/10.48550/arXiv.2208.14926>.
15. Radovic, L. (Ed.). *Chemistry and Physics of Carbon*. Marcel Dekker: New York, NY, USA, 2001.
16. Setton, R.; Bernier, P.; Lefrant, S. (Eds.). *Carbon Molecules and Materials*. Taylor and Francis: London, UK; New York, NY, USA, 2002.
17. Filippov, M.M. *Shungite-Bearing Rocks of the Onega Structure*. Karelian Science Centre of RAS: Petrozavodsk, Russia, 2002, (in Russ.).
18. Silva, R.; Silva, S.R.P. (Eds.). *Properties of Amorphous Carbon*. INSPEC: London, UK, 2003.
19. Marsh, H.; Rodriguez-Reinoso, F. (Eds.). *Activated Carbon*. Elsevier Science & Technology Books: Amsterdam, The Netherlands, 2006.
20. Gogotsi, Y. (Ed.). *Carbon Nanomaterials*. Taylor and Francis Group, LLC: Boca Raton, FL, USA, 2006.
21. Radovic, L. (Ed.). *Chemistry and Physics of Carbon*. Taylor and Francis Group, CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2008.
22. Serp, P.; Figueiredo, J.L. (Eds.). *Carbon Materials for Catalysis*. Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2009.
23. Colombo, L.; Fasolino, A. (Eds.). *Computer-Based Modeling of Novel Carbon Systems and Their Properties, Carbon Materials: Chemistry and Physics 3*. Springer Science + Business Media B.V.: Berlin/Heidelberg, Germany, 2010.
24. Oberlin, A.; Bonnamy, S. A realistic approach to disordered carbons. In: *Chemistry and Physics of Carbon*. Radovic, L., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2013.
25. Serp, P.; Machado, B. (Eds.). *Nanostructured Carbon Materials for Catalysis*. RSC: Croydon, UK, 2015.
26. Putz, M.V.; Ori, O. (Eds.). *Exotic Properties of Carbon Nanomatter. Advances in Physics and Chemistry. Carbon Materials: Chemistry and Physics*. Springer Science + Business Media: Dordrecht, The Netherlands, 2015.
27. Sattler, K.D. (Ed.). *Carbon Nanomaterials Sourcebook*. CRS Press: Boca Raton, FL, USA; London, UK; New York, NY, USA, 2016.

28. Sheka, E. *Spin Chemical Physics of Graphene*. Pan Stanford: Singapore, 2018.
29. Kharisov, B.I.; Kharissova, O.V. *Carbon Allotropes: Metal-Complex Chemistry, Properties and Applications*. Springer Nature: Cham, Switzerland, 2019.
30. Ray, S.C. *Magnetism and Spintronics in Carbon and Carbon Nanostructured Materials*. Elsevier: Dodrecht, The Netherlands, 2020.
31. Borghi, F.; Soavi, F.; Milani, P. (Eds.). *Nanoporous Carbons for Soft and Flexible Energy Devices. Carbon Materials: Chemistry and Physics*. Springer Nature: Cham, Switzerland, 2022.
32. Uspensky, V.A.; Radchenko, O.A.; Glebovskaya, E.A. *Basics of Genetic Classification of Bitumen*. USSR, Leningrad, Nedra Publ., 1964, (in Russ.).
33. Cornelius, C.D. Classification of natural bitumen: A physical and chemical approach. In: *Exploration for Heavy Crude Oil and Natural Bitumen*. Meyer, R.F., Ed.; AAPG Studies in Geology: Tulsa, OK, USA, 1987; Volume 25, pp. 165–174.
34. Jakob, H. Nomenclature, classification, characterization and genesis of natural solid bitumen (Migrabitumen). In: *Bitumen in Ore Deposits*. Parnell, J., Kucha, H., Landais, P., Eds.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 1993; pp. 11-27.
35. Mossman, D.J.; Nagy, B. Solid bitumens: An assessment of their characteristic, genesis, and role in geological processes. *Terra Nova*, 1996, 8:114-128.
36. Sheka, E.F.; Golubev, Y.A.; Popova, N.A. Amorphous state of sp² solid carbon. *FNCN*, 2021, 29:107-113.
37. Shumilova, T.G. *Mineralogy of Native Carbon*. Ural Dept RAS: Yekaterinburg, Russia, 2003, (in Russ.).
38. Shumilova, T.G.; Isaenko, S.I.; Divaev, F.K. Mineralogical features of diamond, amorphous diamond like carbon and graphite from Chagatay carbonatites (Uzbekistan). *Mineral. J.*, (Ukr.) 2013, 35:81-89.
39. Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon. *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, 2002, 37:129-281.
40. Zhang, L.; Wei, X.; Lin, Y.; Wang, F. A ternary phase diagram for amorphous carbon. *Carbon*, 2015, 94:202-213.
41. Harris, P.J.F. New perspectives on the structure of graphitic carbons. *Crit. Rev. Solid State Mat. Sci.*, 2005, 30:235-253.
42. Chua, C.K.; Pumera, M. Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43:291-312.
43. Krishnan, D.; Kim, F.; Luo, J.; Cruz-Silva, R.; Cote, L.J.; Jang, H.D.; Huang, J. Energetic graphene oxide: Challenges and opportunities. *Nanotoday*, 2012, 7:137-152.
44. Chyan, Y.; Ye, R.; Li, Y.; Singh, S.P.; Arnusch, C.J.; Tour, J.M. Laser-induced graphene by multiple lasing: Toward electronics on cloth, paper, and food. *ACS Nano*, 2018, 12:2176-2183.
45. Luong, D.X.; Bets, K.V.; Algozeeb, W.A.; Stanford, M.G.; Kittrell, C.; Chen, W.; Salvatierra, R.V.; Ren, M.; McHugh, E.A.; Advincula, P.A.; et al. Gram-scale bottom-up flash graphene synthesis. *Nature*, 2020, 577:647-651.
46. Seal, M. The effect of surface orientation on the graphitization of diamond. *Phys. Stat. Sol.*, 1963, 3:658.
47. Sheka, E.F.; Holderna-Natkaniec, K.; Natkaniec, I.; Krawczyk, J.X.; Golubev, Y.A.; Rozhkova, N.N.; Kim, V.V.; Popova, N.A.; Popova, V.A. Computationally supported neutron scattering study of natural and synthetic amorphous carbons. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123:15841-15850.
48. Golubev, Y.A.; Rozhkova, N.N.; Kabachkov, E.N.; Shul'ga, Y.M.; Natkaniec-Holderna, K.; Natkaniec, I.; Antonets, I.V.; Makeev, B.A.; Popova, N.A.; Popova, V.A.; Sheka, E.F. sp² Amorphous carbons in view of multianalytical consideration: Normal, expected and new. *J. Non-Cryst. Solids*, 2019, 524:119608.
49. Sheka, E.F.; Natkaniec, I.; Ipatova, E.U.; Golubev, Y.A.; Kabachkov, E.N.; Popova, V.A. Heteroatom necklaces of sp² amorphous carbons. XPS supported INS and DRIFT spectroscopy. *FNCN*, 2020, 28:1010-1029; <https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1794849>.
50. Sheka, E.F.; Golubev, Y.A.; Popova, N.A. Graphene domain signature of Raman spectra of sp² amorphous carbons. *Nanomaterials*, 2020, 10:2021.
51. Razbirin, B.S.; Rozhkova, N.N.; Sheka, E.F.; Nelson, D.K.; Starukhin, A.N. Fractals of graphene quantum dots in photoluminescence of shungite. *J. Exp. Theor. Phys.*, 2014, 5:838-850.
52. Avdeev, M.V.; Tropin, T.V.; Aksenov, V.L.; Rosta, L.; Garamus, V.M.; Rozhkova, N.N. Pore structures in shungites as revealed by small-angle neutron scattering. *Carbon*, 2006, 44:954-961.
53. Broude, V.L.; Klimusheva, G.V.; Prikhotjko, A.F.; Sheka, E.F.; Yatsenko, L.P. *Absorption Spectra of Molecular Crystals*. Polysubstituted Benzene Compounds; Naukova Dumka: Kiev, USSR, 1972, (in Russ.).
54. Sheka, E.F. Spectroscopy of amorphous substances with molecular structure. *Sov. Phys. Usp.*, 1990, 33:147-166.
55. Golubev, Y.A.; Ulyashev, V.V.; Veligzhanin, A.A. Porosity and structural parameters of Karelian shungites according to the data of small-angle

- synchrotron radiation scattering and microscopy. *Crystallgr. Rep.*, 2016, 61:66-77.
56. Rozhkova, N.N. Aggregation and stabilization of shungite carbon nanoparticles. *Ecol. Chem.*, 2012, 4:240-251.
57. Duan, X.; Ao, Z.; Zhang, H.; Saunders, M.; Sun, H.; Shao, Z.; Wang, S. Nanodiamonds in sp²/sp³ configuration for radical to nonradical oxidation: Core-shell layer dependence. *Appl. Cat. B: Environ.*, 2018, 222:176-181.
58. Sadovnichii, R.V.; Rozhkov, S.S.; Rozhkova, N.N. The use of shungite processing products in nanotechnology: Geological and Mineralogical Justification. *Smart Nanocomp.*, 2016, 7:111-119.
59. Garvie, L.A.J.; Buseck, P.R. Carbonaceous materials in the acid residue from the Orgueil carbonaceous chondrite meteorite. *Meteor. Planet. Sci.*, 2006, 41:633-642.
60. Taskaev, S.; Skokov, K.; Khovaylo, V.; Donner, W.; Faske, T.; Dudorov, A.; Gorkavii, N.; Muratov, D.S.; Savosteenko, G.; Dyakonov, A.; et al. Exotic carbon microcrystals in meteoritic dust of the Chelyabinsk superbolide: Experimental investigations and theoretical scenarios of their formation. *Eur. Phys. J. Plus*, 2022, 137:562.
61. Povarennykh, M.Y.; Matvienko, E.N.; Knotko, A.V.; Shatalova, T.B. Characteristic of natural carbon nanominerals and their aggregates from the Dzhaharduk area (Uzbekistan). *Mineral*, 2018, 4:85-97.
62. Allen, K.D.; Wegener, G.; Matthew Sublett, D., Jr.; Bodnar, R.J.; Feng, X.; Wendt, J.; White, R.H. Biogenic formation of amorphous carbon by anaerobic methanotrophs and select methanogens. *Sci. Adv.*, 2021, 7:eabg9739.
63. Melezhik, V.A.; Filippov, M.M.; Romashkin, A.E. A giant Palaeoproterozoic deposit of shungite in NW Russia: Genesis and practical applications. *Ore Geol. Rev.*, 2004, 24:135-154.
64. Sheka, E.F.; Popova, N.A. Virtual vibrational analytics of reduced graphene oxide. *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, 23:6978.
65. Sheka, E.F. sp² Carbon stable radicals. *C* 2021, 7, 31.
66. Deng, D.; Yu, L.; Pan, X.; Wang, S.; Chen, X.; Hu, P.; Sunb, L.; Bao, X. Size effect of graphene on electrocatalytic activation of oxygen. *Chem. Commun.*, 2011, 47:10016-10018.
67. Sheka, E.F. Graphene oxyhydride catalysts in view of spin radical chemistry. *Materials*, 2020, 13:565.
68. Jurkiewicz, K.; Pawlyta, M.; Burian, A. Structure of carbon materials explored by local transmission electron microscopy and global powder diffraction probes. *Carbon*, 2018, 4:68.
69. Warren, B.E. X-ray diffraction in random layer lattices. *Phys. Rev.*, 1941, 59:693-698.
70. Biscoe, J.; Warren, B.E. An X-ray study of carbon black. *J. Appl. Phys.*, 1942, 13:364-371.
71. Buseck, P.R.; Galdobina, I.P.; Kovalevski, V.V.; Rozhkova, N.N.; Valley, J.W.; Zaidenberg, A.Z. Shungites: The C-rich rocks of Karelia, Russia. *Can. Mineralog.*, 1997, 35:1363-1378.
72. Kovalevskii, V.V. The Structure of Carbon Matter and the Genesis of Shungite Rocks. *Dr. Sci. Dissertation, Geology and Mineralogy*, Petrozavodsk, Russia, 2007.
73. Golubev, E.A. Globular structure of higher anthraxolites according to scanning probe microscopy. *Dokl. Ak. Nauk.*, 2009, 425:519-521, (in Russ.).
74. Golubev, E.A. Electrophysical properties and structural features of shungite. *Phys. Solid State*, 2013, 55:1078.
75. Available online: <http://rsb.info.nih.gov/ij> (accessed on).
76. Osváth, Z.; Deák, A.; Kertész, K.; Molnár, G.; Vértesy, G.; Zámbo, D.; Hwang, C.; Biró, L.P. The structure and properties of graphene on gold nanoparticles. *Nanoscale*, 2015, 7:5503-5509.
77. Klug, H.P.; Alexander, L.E. *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd Ed.; John Wiley: New York, NY, USA, 1974.
78. Ingham, B. X-ray scattering characterization of nanoparticles. *Cryst. Rev.*, 2015, 21:229-303.
79. Kisi, E.H.; Howard, C.J. *Applications of Neutron Powder Diffraction*. Oxford University Press: New York, NY, USA, 2008; 384 p.
80. Sheka, E.F.; Rozhkova, N.N.; Holderna-Natkaniec, K.; Natkaniec, I. Nanoscale reduced-graphene-oxide origin of shungite in light of neutron scattering. *Nanosyst. Phys. Chem. Math.*, 2014, 5:659-676.
81. Lobzova, R.V. *Graphite and Alkaline Rocks of the Botogol'sk Massif*. Moscow, Nauka Publ., 1975, (in Russ.).
82. Langford, J.I.; Wilson, A.J.C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *J. Appl. Cryst.*, 1978, 11:102-113.
83. Vorokh, A.S. Scherrer formula: Estimation of error in determining small nanoparticle size. *Nanosyst. Phys. Chem. Mat.*, 2018, 9:364-369.
84. Sofer, Z.; Šimek, P.; Jankovsky, O.; Sedmidubsky, D.; Beran, P.; Pumera, M. Neutron diffraction as a precise and reliable method for obtaining structural properties of bulk quantities of graphene. *Nanoscale*, 2014, 6:13082-13089.
85. Opalev, S.V.; Belenkov, E.A. Experimental study of graphites structure change under mechanical

- grinding. *Bull. Chelyabinsk. Sci. Cent.*, 2004, 3:27-30. (in Russ.).
86. Klancnik, G.; Medved, J.; Mrvar, P. Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation. *RMZ Mat. Geom.*, 2010, 57:127-142.
 87. Mitchel, P.C.H.; Parker, S.F.; Ramirez-Cuesta, A.J.; Tomkinson, J. Vibrational Spectroscopy with Neutrons. In: *With Application in Chemistry, Biology, Materials Science and Catalysis*. World Scientific: Singapore, 2005.
 88. Huang, H.; Sun, G.; Hu, J.; Jiao, T. Low temperature synthesis of MnO₂/graphene nanocomposites for supercapacitors. *J. Chem.*, 2015, 2015, 629362.
 89. Goldstein, J.; Newbury, D.E.; Echlin, P.; Joy, D.C.; Romig, A.D.; Lyman, C.E. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. In: *A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists*, 2nd Ed.; Plenum Press: New York, NY, USA, 1992.
 90. CasaXPS User's Manual; Casa Software Ltd.: San Diego, CA, USA, 2001.
 91. Plyusnina, L.P.; Likhoidov, G.G.; Kuzmina, T.V. Graphitization and naphthide-ore genesis. *Lithosphere*, 2011, 5:111-116. (in Russ.).
 92. Shumilova, T.G.; Shevchuk, S.S.; Isayenko, S.I. Metal concentrations and carbonaceous matter in the black shale type rocks of the Urals. *Dokl. Earth Sci.*, 2016, 469:695-698.
 93. Moldoveanu, S.C. *Pyrolysis of Organic Molecules with Application to Health and Environmental Issues*, 2nd ed. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2018.
 94. Darmstadt, H.; Roy, C.; Kaliaguine, S. ESCA characterization of commercial carbon blacks and of carbon blacks from vacuum pyrolysis of used tires. *Carbon*, 1994, 32:1399-1406.
 95. Cheng, C.-H.; Lehmann, J.; Thies, J.E.; Burton, S.D.; Engelhard, M.H. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *Org. Geochem.*, 2006, 37:1477-1488.
 96. Shao, Y.; Yin, G.; Zhang, J.; Gao, Y. Comparative investigation of the resistance to electrochemical oxidation of carbon black and carbon nanotubes in aqueous sulfuric acid solution. *Electrochim. Acta* 2006, 51, 5853-5857.
 97. Nikitin, A.; Li, X.; Zhang, Z.; Ogasawara, H.; Dai, H.; Nilsson, A. Hydrogen storage in carbon nanotubes through the formation of stable C-H bonds. *Nano Lett.*, 2008, 8:162-167.
 98. Yan, J.; Wei, T.; Shao, B.; Ma, F.; Fan, Z.; Zhang, M.; Zheng, C.; Shang, Y.; Qian, W.; Wei, F. Electrochemical properties of graphene nanosheet/carbon black composites as electrodes for supercapacitors. *Carbon*, 2010, 48:1731-1737.
 99. Schuster, M.E.; Havecker, M.; Arrigo, R.; Blume, R.; Knauer, M.; Ivleva, N.P.; Su, D.S.; Niessner, R.; Schlogl, R. Surface sensitive study to determine the reactivity of soot with the focus on the European emission standards IV and VI. *J. Phys. Chem. A*, 2011, 115:2568-2580.
 100. Chen, W.; Zhu, Z.; Li, S.; Chen, C.; Yan, L. Efficient preparation of highly hydrogenated graphene and its application as a high-performance anode material for lithium ion batteries. *Nanoscale*, 2012, 4:2124-2129.
 101. Kalazhokov, Z.K.; Naumkin, A.V.; Zhansitov, A.; Khashirova, S.Yu.; Kalazhokov, K.H.; Karamurzov, B.S. Investigation of carbon fiber/polyphenylenesulfone composites by method of X-ray photoelectron spectroscopy. *Key Engin. Mat.*, 2019, 816:37-42.
 102. Komarova, N.S.; Krivenko, A.G.; Ryabenko, A.G.; Naumkin A.V. Active forms of oxygen as agents for electrochemical functionalization of SWCNTs. *Carbon*, 2013, 53:188-196.
 103. Wang, J.; Chen, Z.; Chen, B. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by graphene and graphene oxide nanosheets. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48:4817-4825.
 104. Gusmjo, R.; Sofer, Z.; Bouša, D.; Pumera, M. Synergetic metals on carbocatalyst shungite. *Chem. Eur. J.*, 2017, 23:18232-18238.
 105. Beamson, G.; Briggs, D. High Resolution XPS of Organic Polymers. In: *The Scienta ESCA300 Database*. Wiley: Chichester, UK, 1992.
 106. Acik, M.; Lee, G.; Mattevi, C.; Chhowalla, M.; Cho, K.; Chabal, Y.J. Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide. *Nat. Mater.*, 2010, 9:840-845.
 107. Acik, M.; Lee, G.; Mattevi, C.; Pirkle, A.; Wallace, R.M.; Chhowalla, M.; Cho, K.; Chabal, Y. The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115:19761-19781.
 108. Kim, S.; Zhou, S.; Hu, Y.; Acik, M.; Chabal, Y.J.; Berger, C.; De Heer, W.; Bongiorno, A.; Riedo, E. Room-temperature metastability of multilayer graphene oxide films. *Nat. Mater.*, 2012, 11:544-549.
 109. Radovich, L.R.; Bockrath, B. On the chemical nature of graphene edges: origin of stability and potential for magnetism in carbon materials. *JACS*, 2005, 127:5917-5927.
 110. Serp, P.; Machado, B. (Eds.). *Nanostructured Carbon Materials for Catalysis*. Royal Society of Chemistry: Croydon, UK, 2015.
 111. Villa, A.; Dimitratos, N. (Eds.). *Metal-free Functionalized Carbons in Catalysis: Synthesis, Characterization and*

- Applications*. Royal Society of Chemistry: Croydon, UK, 2018.
112. Larciprete, R.; Lacovig, P.; Gardonio, S.; Baraldi, A.; Lizzit, S. Atomic oxygen on graphite: Chemical characterization and thermal reduction. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116:9900-9908.
113. Yamada, Y.; Yasuda, H.; Murota, K.; Nakamura, M.; Sodesawa, T.; Sato, S. Analysis of heat-treated graphite oxide by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Mater. Sci.*, 2013, 48:8171-8198.
114. Alternative Asymmetric Line-Shapes. Available online: http://www.casaxps.com/help_manual/line_shapes.htm (accessed on 1 January 2023).
115. Coates, J. *Encyclopedia of Analytical Chemistry. In Application, Theory and Instrumentation*, 2nd ed. Meyers, R.A., Ed.; Wiley: Chichester, UK, 2006; pp. 1-23.
116. Varsanyi, G. *Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives*. Hilger, A.: London, UK, 1974.
117. Baskir, E.G.; Maltsev, A.K.; Korolev, V.A.; Khabashesku, V.N.; Nefedov, O.M. Generation and IR spectroscopic study of benzyl radical. *Russ. Chem. Bull.*, 1993, 42:1438-1440.
118. Crespo-Otero, R.; Bravo-Rodriguez, K.; Roy, S.; Benighaus, T.; Thiel, W.; Sander, W.; Sánchez-García, E. Interactions of aromatic radicals with water. *Chem. Phys. Chem.*, 2013, 14:805-811.
119. Wilmshurst, J.K.; Bernstein, H.J. The infrared and Raman spectra of toluene, toluene- α -d₄, m-xylene, and m-xylene = α -d₆. *Can. J. Chem.*, 1957, 35:911-925.
120. Gardner, A.M.; Green, A.M.; Tamé-Reyes, V.M.; Wilton, V.H.K.; Wright, T.G. Vibrations of the low energy states of toluene (1A₁ and 1B₂) and the toluene cation (2B₁). *J. Chem. Phys.*, 2013, 138:134303.
121. Sheka, E.; Natkaniec, I.; Rozhkova, N.; Buslaeva, E.; Tkachev, S.; Gubin, S.; Mel'nikov, V. Parent and reduced graphene oxide of different origin in light of neutron scattering. *Nanosyst.: Phys. Chem., Math.*, 2016, 7:71-80.
122. Fillaux, F.; Papoular, R.; Lautié, A.; Tomkinson, J. Inelastic neutron-scattering study of the proton dynamics in coals. *Fuel*, 1995, 74:865-873.
123. Fuente, E.; Mennendez, J.A.; Diez, M.A.; Montes-Moran, M.A. Infrared spectroscopy of carbon materials: A quantum chemical study of model compounds. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107:6350-6359.
124. Sheka, E.F. Digital Twins solve the mystery of Raman spectra of parental and reduced graphene oxides. *Nanomaterials*, 2022, 12:4209.
125. Singh, S.K.; Peeters, F.M. Vibrational properties of nanographene. *NanoMMTA*, 2013, 2:10-29.
126. Sheka, E.F. Virtual vibrational spectrometry of stable radicals—Necklaced graphene molecules. *Nanomaterials*, 2022, 12:597.
127. Jorio, A.; Dresselhaus, M.S.; Saito, R.; Dresselhaus, G. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2011.
128. Merlen, A.; Buijnsters, J.G.; Pardanaud, C. A guide to and review of the use of multiwavelength Raman spectroscopy for characterizing defective aromatic carbon solids: From graphene to amorphous carbons. *Coatings*, 2017, 7:153.
129. Tuinstra, F.; Koenig, J.L. Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.*, 1970, 53:1126.
130. Pimenta, M.A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S.; Cançado, L.G.; Jorio, A.; Saito, R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9:1276-1290.
131. Venezuela, P.; Lazzeri, M.; Mauri, F. Theory of double-resonant spectra in graphene.: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands. *Phys. Rev. B*, 2011, 84:1-25.
132. Ramos, S.L.; Pimenta, M.A.; Champi, A. Multiple-excitation study of the double-resonance Raman bands in rhombohedral graphite. *Carbon*, 2021, 179:683-691.
133. Ferrari, A.C.; Robertson, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philos. Trans. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.*, 2004, 362:2477-2512.
134. Mallet-Ladeira, P.; Puech, P.; Toulouse, C.; Cazayous, M.; Ratel-Ramond, N.; Weisbecker, P.; Monthieux, M. A Raman study to obtain crystallite size of carbon materials: A better alternative to the Tuinstra and Koenig law. *Carbon*, 2017, 80:629-639.
135. Mapelli, C.; Castiglioni, C.; Meroni, E.; Zerbi, G. Graphite and graphitic compounds: Vibrational spectra from oligomers to real materials. *J. Mol. Struct.*, 1999, 480-481, 615-620.
136. Mapelli, C.; Castiglioni, C.; Zerbi, G.; Müllen, K. Common force field for graphite and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Phys. Rev. B*, 1999, 60:12710-12725.
137. Castiglioni, C.; Mapelli, C.; Negri, F.; Zerbi, G. Origin of the D line in the Raman spectrum of graphite: A study based on Raman frequencies and intensities of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *J. Chem. Phys.*, 2001, 114:963-974.
138. Negri, F.; Castiglioni, C.; Tommasini, M.; Zerbi, G. A computational study of the Raman spectra of large polycyclic aromatic hydrocarbons: Toward molecularly defined subunits of graphite. *J. Phys. Chem. A*, 2002, 106:3306-3317.

139. Di Donato, E.; Tommasini, M.; Fustella, G.; Brambilla, L.; Castiglioni, C.; Zerbi, G.; Simpson, C.D.; Müllen, K.; Negri, F. Wavelength-dependent Raman activity of D_{2h} symmetry polycyclic aromatic hydrocarbons in the D-band and acoustic phonon regions. *Chem. Phys.*, 2004, 301:81-93.
140. Negri, F.; di Donato, E.; Tommasini, M.; Castiglioni, C.; Zerbi, G.; Müllen, K. Resonance Raman contribution to the D band of carbon materials: Modeling defects with quantum chemistry. *J. Chem. Phys.*, 2004, 120:11889-11900.
141. Tommasini, M.; Castiglioni, C.; Zerbi, G. Raman scattering of molecular graphenes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11:10185-10194.
142. Golubev, Y.A.; Sheka, E.F. Peculiarities of the molecular character of the vibrational spectra of amorphous sp² carbon: IR absorption and Raman scattering. *Proceedings of the 14th International Conference Carbon: Fundamental Problems of Material Science and Technology*, Moscow, Troitzk, 7-9 June 2022; pp. 59–60, (in Russ.).
143. Yang, X.; Han, D.; Fan, H.; Wang, M.; Du, M.; Wang, X. First-principles calculations of phonon behaviors in graphether: A comparative study with graphene. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, 23:123-130.
144. Savosteenko, G.; Taskaev, S.; Avramov, P. Structure and Raman spectra of exotic carbon microcrystals from meteoritic dust of Chelyabinsk superbolide. *Nanomaterials*, 2023, 13:73.
145. Sheka, E.F. Molecular theory of graphene chemical modification. In: *Graphene Science Handbook: Mechanical and Chemical Properties*; Aliofkhaeaei, M., Ali, N., Miln, W.I., Ozkan, C.S., Mitura, S., Gervasoni, J., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA; Taylor and Francis Group: Abingdon, UK, 2016; pp. 312–338.
146. Rasheed, A.; San, O.; Kvamsdal, T. Digital twins: Values, challenges and enablers from a modeling perspective. *IEEE Access*, 2020, 8:21980-22012; <https://doi.org/0.1109/ACCESS.2020.2970143>.
147. Belousova, I.M.; Videnichev, D.A.; Kislyakov, I.M.; Krisko, T.K.; Rozhkova, N.N.; Rozhkov, S.S. Comparative studies of optical limiting in fullerene and shungite nanocarbon aqueous dispersions. *Opt. Mat. Expr.*, 2015, 5:169-175.
148. Skrypnyk, L.; Babich, O.; Sukhikh, S.; Shishko, O.; Ivanova, S.; Mozhei, O.; Kochish, I.; Nikonov, I. A Study of the Antioxidant, Cytotoxic Activity and Adsorption Properties of Karelian Shungite by Physicochemical Methods. *Antioxidants*, 2021, 10:1121.
149. Sheka, E.F.; Popova, N.A.; Popova, V.A. Virtual spectrometer for sp² carbon clusters. 1. Polycyclic benzenoid-fused hydrocarbons. *FNCN*, 2021, 29:703-715.
150. Bloino, J. A VPT2 route to near-infrared spectroscopy: The role of mechanical and electrical anharmonicity. *J. Phys. Chem. A*, 2015, 119:5269-5287.
151. Dewar, M.J.S.; Ford, G.P.; McKee, M.-L.; Rzepa, H.S.; Thiel, W.; Yamaguchi, Y. Semiempirical calculations of molecular vibrational frequencies: The MNDO method. *J. Mol. Struct.*, 1978, 43:135-138.
152. Dolganov, V.K.; Kroo, N.; Rosta, L.; Sheka, E.F.; Szabort, J. Multimode polymorphism of solid MBBA. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 127:187-194.
153. Sharma, N.; Sharma, V.; Jain, Y.; Kumari, M.; Gupta, R.; Sharma, S.K.; Sachdev, K. Synthesis and characterization of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) for gas sensing application. *Macromol. Symp.*, 2017, 376:1700006.

Шека Елена Федоровна

д.ф.-м.н., проф.

Российский университет дружбы народов

Москва 117198, Россия

E-mail: sheka@isp.ac.ru.

DOI: 10.17725/rensit.2023.15.295

Влияние температуры на формирование ленгмюровских монослоев с наночастицами Ni-арахиновой кислоты и кластерами Ni-арахидата

Горбачев И.А., Смирнов А.В., Кузнецова И.Е., Колесов В.В.

Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, <http://www.cplire.ru/>
Москва 125009, Российская ФедерацияE-mail: ilyagor36@gmail.com, andre-smirnov-v@yandex.ru, kuziren@yandex.ru, kvv@cplire.ru

Поступила 07.09.2023, рецензирована 14.09.2023, принята 21.09.2023

Аннотация: Проведено исследование влияния температуры субфазы на процесс образования кластеров арахината никеля под монослоем арахиновой кислоты. Температура субфазы изменялась в диапазоне от 10° до 30°C с шагом в 4°C. Продемонстрировано влияние температуры на сжимаемость монослоя и площадь, занимаемую одной молекулой в ленгмюровском монослое арахината никеля. Исследовано также влияние температуры на морфологию пленок Ленгмюра-Блоджетт, сформированных на их основе. Было обнаружено, что при изменении температуры количество кластеров никеля увеличивается, а их размеры уменьшаются. Это связано с изменением скорости процессов роста и растворения кластеров при изменении температуры. Распределение кластеров в полученной пленке являлось случайным, однако, их можно структурировать при помощи внешних магнитных полей. Использование магнитных свойств кластеров NiArch позволит целенаправленно изменять структуру пленки внешним магнитным полем. Полученные результаты имеют большое значение для практических применений при создании многослойных композитных покрытий с управляемыми магнитными свойствами. Данные пленки могут в дальнейшем использоваться в качестве сенсорных покрытий для акустических и электронных датчиков.

Ключевые слова: арахиновая кислота, смешанные пленки Ленгмюра, пленки Ленгмюра-Блоджетт, атомно-силовая микроскопия

УДК 539.23, 544.032.7

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-29-20317.

Для цитирования: Горбачев И.А., Смирнов А.В., Кузнецова И.Е., Колесов В.В. Влияние температуры на формирование ленгмюровских монослоев с наночастицами Ni-арахиновой кислоты и кластерами Ni-арахидата. РЭНСИТ: Радиозлектроника. Наносистемы. Информационные технологии, 2023, 15(3):295-306. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.295.

Temperature influence on the formation of Langmuir monolayers with Ni arachidic acid and Ni arachidate clusters

Iliya A. Gorbachev, Andrey V. Smirnov, Iren E. Kuznetsova, Vladimir V. Kolesov

Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Science, <http://www.cplire.ru/>
Moscow 125009, Russian FederationE-mail: ilyagor36@gmail.com, andre-smirnov-v@yandex.ru, kuziren@yandex.ru, kvv@cplire.ru

Received September 07, 2023, peer-reviewed September 14, 2023, accepted September 21, 2023

Abstract: The effect of the subphase temperature on the formation of nickel arachinate clusters under a monolayer of arachidic acid was studied. The subphase temperature varied in the range from 10° to 30°C with a step of 4°C. The influence of temperature on the compressibility of the monolayer and the area occupied by one molecule in the Langmuir monolayer of nickel arachinate is demonstrated. The effect of temperature on the morphology of Langmuir-Blodgett films formed on their basis was also studied. It was found that, as the temperature changes, the number of

nickel clusters increases and their sizes decrease. This is due to a change in the rate of growth and dissolution of clusters with a change in temperature. The distribution of clusters in the resulting film was random, however, they can be structured using external magnetic fields. Using the magnetic properties of NiArch clusters will make it possible to purposefully change the film structure by an external magnetic field. The results obtained are of great importance for practical applications in the creation of multilayer composite coatings with controlled magnetic properties. These films can be further used as touch coatings for acoustic and electronic sensors.

Keywords: Arachidic acid, mixed Langmuir films, Langmuir-Blodgett films, atomic force microscopy

UDC 539.23, 544.032.7

Acknowledgments: This research was funded by Russian Science Foundation, grant number 22-29-20317.

For citation: Iliya A. Gorbachev, Andrey V. Smirnov, Iren E. Kuznetsova, Vladimir V. Kolesov. Temperature influence on the formation of Langmuir monolayers with Ni arachidic acid and Ni arachidate clusters. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information Technologies*, 2023, 15(3):295-306e. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.295.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (296)
 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ (297)
 - 2.1. МАТЕРИАЛЫ (297)
 - 2.2. ОБРАЗОВАНИЕ ЛЕНГМЮРОВСКИХ МОНОСЛОЕВ (297)
 - 2.3 АНАЛИЗ ИЗОТЕРМ СЖАТИЯ (298)
 - 2.4. МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОСЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА (299)
 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ (299)
 - 3.1. ВЛИЯНИЕ ВСТРАИВАНИЯ ИОНОВ Ni^{2+} НА ИЗОТЕРМУ СЖАТИЯ (299)
 - 3.2. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СУБФАЗЫ НА ИЗОТЕРМУ СЖАТИЯ МОНОСЛОЯ (300)
 - 3.3. МОРФОЛОГИЯ ЛБ-ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ МОНОСЛОЕВ АК С КЛАСТЕРАМИ NiArch (301)
 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (304)
- ЛИТЕРАТУРА (305)

1. ВВЕДЕНИЕ

Технология Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) является перспективным методом для формирования тонких высокоорганизованных пленок на основе амфифильных молекул или стабилизированных ими наночастиц [1,2,3]. Применение поверхностно-активных веществ (ПАВ) с селективностью к различным агентам позволяет создавать тонкие пленки с сенсорными свойствами [4-6]. Как известно, развитая поверхность ЛБ пленок позволяет их использовать, в том числе, в качестве чувствительных адгезионных покрытий [7]. В этом случае задача увеличения удельной площади поверхности такой пленки приобретает особую

актуальность. Одним из подходов к созданию ЛБ пленок с развитой морфологией является формирование смешанных ленгмюровских монослоев с встроенными наноразмерными объектами [8,9]. Для формирования таких пленок применяют два подхода. Первый подход используется при формировании смешанных слоев с наночастицами, синтезированными в отдельном технологическом цикле [10,11]. Второй подход заключается в получении наночастиц в процессе формирования самой пленки [12]. Для этого монослой молекул ПАВ модифицируется ионами металлов, растворенными в водной субфазе. Адсорбция ионов металлов ленгмюровским монослоем приводит к появлению и росту наночастиц под его поверхностью. В этом случае происходит обменная реакция между полярной частью молекулы ПАВ и ионами металла, растворенными в водной субфазе [13,14]. Как известно, физико-химические свойства формируемых монослоев зависят от кислотности и температуры субфазы, а также от концентрации ионов металла в субфазе [15]. Это хорошо видно при анализе изотерм сжатия создаваемых монослоев. Влияние ионов Cu^{2+} , Ca^{2+} и Ni^{2+} на фазовые переходы и морфологию монослоев жирных кислот было изучено в [16,17,18]. В работе [19] авторами изучалось влияние адсорбции ионов Ba^{2+} на морфологию и фазовые переходы в смешанных монослоях бегеновой и стеариновой кислот. Было показано, что адсорбция ионов металла может приводить к исчезновению жидкой фазы монослоя [16,17], увеличению ее протяженности

[18], изменению формы изотермы сжатия после коллапса монослоя [19-22]. В работе [23] изучалось влияние температуры и кислотности на стабильность монослоев олеиновой кислоты и бычьего сывороточного альбумина в присутствии ионов Ca^{2+} . Следует отметить, что адсорбция ионов металла из субфазы должна оказывать влияние на морфологию пленки Ленгмюра-Блоджетт, перенесенной на твердую подложку. В частности, авторами [24] было проведено исследование влияния адсорбции ионов Cd^{2+} на морфологию пленки Ленгмюра-Блоджетт арахидной кислоты. Показано, что в этом случае изменяется площадь, которую молекулы арахидной кислоты занимают в пленке. Также была продемонстрирована возможность формирования мультислойной структуры пленки при коллапсировании монослоя на поверхности субфазы [19,21].

На морфологию и поверхностно-активные свойства монослоев также могут оказывать влияние внешние электрические и магнитные поля. Например, внешнее магнитное поле, приложенное к монослою арахидной кислоты в процессе адсорбции ионов железа, позволяет управлять направлением роста наночастиц железа под монослоем [25]. Таким образом, с помощью изменения параметров адсорбции ионов металла, можно влиять на морфологию пленок Ленгмюра-Блоджетт.

Формирование наночастиц металла под поверхностью монослоя приводит к созданию неоднородности в морфологии пленок, полученных на его основе. Подобные неоднородности формируются при синтезе наночастиц в смешанном монослое [15]. Необходимо отметить, что на основе вышеуказанных смешанных монослоев, легированных ионами металлов, возможно создание композитных покрытий с различными свойствами.

Анализ литературы показал, что температура является наименее изученным фактором, оказывающим влияние на свойства ленгмюровских монослоев и динамику роста наночастиц под ними. Это связано с тем, что температура оказывает влияние как на процесс формирования монослоя, так и на динамику реакции образования наночастиц. Исследование этих процессов отдельно друг от друга является

сложной задачей. Следует также отметить, что управление количеством нанокластеров металлов и их соединений в ленгмюровских монослоях является важной задачей для их практического применения в качестве токопроводящих или сенсорных покрытий. Однако, влияние температуры на этот параметр до сих пор практически не исследовано.

Особый интерес представляют упорядоченные пленки с инкорпорированными магнитными наночастицами из таких материалов, как никель, железо и кобальт. Следует отметить, что наночастицы никеля обладают заметным антибактериальным действием к резистивным бактериальным культурам [26]. Используя эффект влияния температуры на свойства ЛБ пленок на основе жирных кислот, содержащих подобные наночастицы, можно формировать пленки с более развитой поверхностью. Подобные пленки могут в дальнейшем использоваться в качестве сенсорных покрытий в различных датчиках и эффективно применяться в технологиях пищевой безопасности.

Таким образом, целью данной работы являлось изучение механизма образования кластеров солей никеля под ленгмюровским монослоем арахидной кислоты при различных температурах и исследование морфологии ЛБ пленок на основе полученных смешанных монослоев.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. МАТЕРИАЛЫ

Арахидная кислота (АК) (99%), хлороформ (99%), порошок хлорида никеля ($\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, 99,9%), цитрат натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$) и лимонная кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$) были приобретены у Sigma Aldrich. Для получения деионизированной воды (18 МОм·см) использовалась система очистки воды MilliQ.

2.2. ОБРАЗОВАНИЕ ЛЕНГМЮРОВСКИХ МОНОСЛОЕВ

Все ЛБ эксперименты проводились на установке KSV NIMA 622 (Nima KSV, Финляндия) с рабочей площадью 1200 см². В качестве субфазы использовался водный раствор NiCl_2 (4 мМ). Для предотвращения образования четырехядерного гидрокомплекса на основе $\text{Ni}(\text{OH})_2$ значение pH субфазы было установлено на уровне pH = 5.8 [27]. Процесс образования этих соединений был pH-зависимым, процесс протекал при значении

pH более 7. Для регулирования кислотности был использован ацетатный буфер (0.1 М; 22.67 г цитрата натрия и 4.402 г лимонной кислоты соотношение на 1 л воды).

В технологии Ленгмюра-Блоджетт сплошной мономолекулярный слой предварительно формируется на поверхности субфазы. Далее с помощью подвижного барьера монослой поджимается до получения сплошной пленки с плотной упаковкой молекул, в которой удельная молекулярная площадь A приблизительно равна площади поперечного сечения молекулы, а гидрофобные углеводородные радикалы ориентированы почти вертикально. На заключительном этапе сформированный монослой переносился на поверхность подложки при постоянном поверхностном давлении 35 мН/м методом Ленгмюра-Шеффера. Коэффициент переноса составлял 0.9.

В работе [19] было изучено влияние времени на процесс связывания ионов никеля с монослоем арахидиновой кислоты. Показано, что внедрение ионов Ni^{2+} в монослой АК происходит еще в газовой фазе до начала движения барьеров. В настоящей работе время образования кластеров арахидата никеля (NiArch) было постоянным для каждой из выбранных температур и составляло 75 минут. Это время состоит из 15 минут, отведенных на испарение растворителя с поверхности воды, и 60 минут, в течение которых происходило сжатие монослоя до достижения величины поверхностного давления в 35 мН/м.

Для формирования монослоя в работе использовался раствор арахидиновой кислоты (1 мМ) в хлороформе. Аликвота раствора (50 мкл) наносилась на поверхность субфазы, выдерживалась в течение 15 мин и сжималась подвижными барьерами с постоянной скоростью сжатия. Скорость сжатия барьеров составляла равной 5 см²/мин. Влияние температуры на свойства монослоя Ленгмюра исследовалось в диапазоне от 10° до 30°C с шагом 4°C. Температура субфазы контролировалась терморегулятором Brinkmann Lauda RC6 RCS с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

2.3. Анализ изотерм сжатия

В технологии Ленгмюра-Блоджетт состояние монослоя описывается изотермой сжатия π - A , отражающей соотношение между величиной поверхностного давления барьера π и удельной

молекулярной площадью A при постоянной температуре T . Следует отметить, что фазовое состояние локализованного на границе раздела "субфаза-газ" монослоя амфифильного вещества определяется адгезионно-когезионным балансом сил в системе "субфаза-монослой" и зависит от природы вещества и строения его молекул, температуры T и состава субфазы. Линейные участки на изотерме сжатия π - A , отвечающие сжатию монослоя в различных фазовых состояниях, характеризуются площадью, приходящейся на одну молекулу в монослое, полученной экстраполяцией линейного участка на ось A ($\pi = 0$ мН/м). Таким образом, на изотерме сжатия выделяются газообразные, жидкие, жидко-кристаллические и твердо-кристаллические монослои, находящиеся в различном агрегатном состоянии [28].

Для оценки влияния температуры на изотермы сжатия использовались следующие параметры [15,29]:

A_{C0} и A_{L0} – средняя площадь, занимаемая молекулой АК в конденсированной и жидкой фазах чистого монослоя, соответственно, $A_{C0} = 20.1 \text{ \AA}$, $A_{L0} = 23.5 \text{ \AA}$ при $T = 22^\circ\text{C}$;

A_{CN} и A_{LN} – средняя площадь, занимаемая молекулой АК в монослое, сформированном на субфазе с растворенными ионами Ni^{2+} , в конденсированной и жидкой фазах, соответственно, $\Delta A_d = A_{CN} - A_{C0}$;

ΔA_0 – протяженность области жидкой фазы монослоя АК на изотерме сжатия, которая определяется следующим образом: $\Delta A_0 = A_{L0} - A_{C0}$ и $\Delta A_0 = A_{LN} - A_{CN}$;

k_C и k_L – модуль сжатия монослоя в конденсированной и жидкой фазах, соответственно.

Для количественной оценки k_C и k_L использовался подход, предложенный Фоллхардтом и Файнерманом [28]. Подход основан на предположении, что изменение угла наклона линейных участков изотермы сжатия соответствует фазовым переходам в монослое. В этом случае изменение сжимаемости (k) монослоя можно оценить по формуле:

$$k = -A_0 \frac{d\pi}{dA}. \quad (1)$$

Здесь A_0 , A , π , k – площадь, занимаемая молекулой в соответствующей фазе, удельная

площадь монослоя, поверхностное давление, модуль сжатия, соответственно.

Анализ графика изменения сжимаемости (k) от удельной площади монослоя (A) позволяет определить точки фазовых переходов в процессе формирования монослоя и значения соответствующих удельных площадей на молекулу [30].

2.4. Морфологические исследования монослоев на поверхности твердого тела

Для изучения морфологии монослоев АК, модифицированных наночастицами NiArch, использовалась атомно-силовая микроскопия (АСМ) (зондовая станция Integra Spectra, НТ-МДТ, Москва, Россия). Монослон, сформированные при поверхностном давлении 40 мН/м, переносились на поверхность твердой стеклянной подложки (Carls ROTH, покровные стекла 24×24 мм с шероховатостью ~ 0.6 нм) при помощи метода Ленгмюра-Шеффера. Перед АСМ-измерениями образцы хранились в эксикаторе в течение 24 ч при комнатной температуре для испарения воды. При оценке размеров средней площади кластера NiArch и его толщины использовались АСМ сканы размером 40×40 мкм и 5×5 мкм, соответственно. Анализ изображений АСМ проводился при помощи программ ImageJ v.1.53e и Gwyddion v.2.61, позволяющих проводить статистическую обработку и определять средние геометрические параметры кластера.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Влияние встраивания ионов Ni²⁺ на изотермы сжатия

Изотермы сжатия монослоев АК, сформированных на поверхности водной субфазы при наличии и в отсутствие растворенных ионов Ni²⁺ показаны на Рис. 1. Адсорбция ионов Ni²⁺ из субфазы с концентрацией порошка NiCl₂, не превышающей 1 мМ, оказывает влияние на поведение изотерм сжатия, но не приводит к значительным изменениям морфологии монослоев АК при любой температуре субфазы [30,31]. В связи с этим в данном исследовании концентрация NiCl₂ в субфазе была зафиксирована на уровне 4 мМ. Внедрение ионов никеля в монослой происходит следующим образом. Водорастворимая соль NiCl₂ диссоциирует

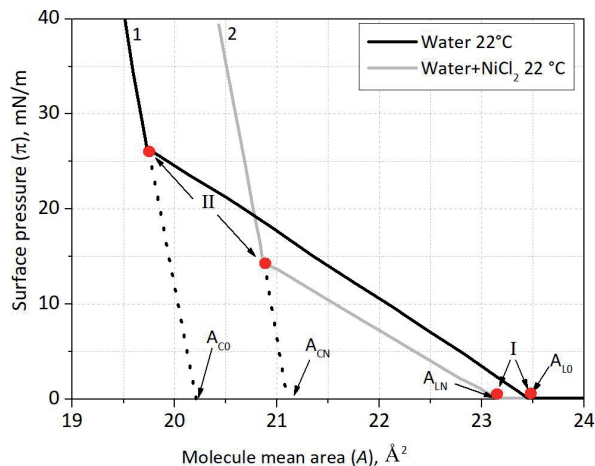


Рис. 1. Типичные изотермы сжатия арахидиновой кислоты на поверхности водной субфазы, состоящей из (1) чистой воды и (2) водного раствора NiCl₂ (4 мМ), полученного при 22°C. Точки (I) и (II) обозначают фазовые переходы газовой фазы в жидко-конденсированную и из жидко-расширенной в конденсированную соответственно.

на ионы Ni²⁺ и 2Cl⁻. Этот процесс приводит к образованию нерастворимого в воде гидроксида Ni(OH)₂ при кислотности выше 7 [32]. При меньших значениях кислотности образуется комплексное соединение Ni(OH)⁺, что наблюдалось в настоящей работе. Отрицательно заряженные ионы АК⁻ образуются в результате поляризации гидрофильных частей молекул АК при их взаимодействии с молекулами воды. Это приводит к образованию соли арахидата никеля (NiArch) и увеличению площади, занимаемой одной молекулой АК в доконденсированной фазе (A₀) [32].

На Рис. 1 показано влияние ионов Ni²⁺ на поведение изотермы сжатия монослоя АК при 22°C. Точки (I) и (II) соответствуют фазовым переходам в монослое АК газ-двумерная жидкость (I) и двумерная жидкость-конденсированная пленка (II). Адсорбция ионов Ni²⁺ в АК-пленке из субфазы приводит к увеличению площади, занимаемой молекулой АК, на 7.2% (с 19.4 до 20.9 Å²), и к уменьшению протяженности области жидкой фазы на 32%. Таким образом, никель можно отнести к группе металлов, использование которых оказывает расширяющее действие при его адсорбции Ленгмюровским монослоем. Уменьшение протяженности области жидкой фазы на изотерме сжатия при адсорбции ионов Ni²⁺ согласуется с результатами работ [18,30].

Наличие иона Ni^{2+} влияет на среднюю площадь, занимаемую молекулой АК в конденсированной фазе монослоя (A_{C0}). Это изменение является более заметным по сравнению с изменением удельной площади молекулы в жидкой фазе монослоя (A_{L0}). Изменение площадей, занимаемых молекулой АК в чистом монослое и монослое, модифицированном NiArch, составляет величины 0.8 \AA^2 и 0.2 \AA^2 для конденсированной и жидкой фаз монослоя АК, соответственно.

3.2. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СУБФАЗЫ НА ИЗОТЕРМУ СЖАТИЯ МОНОСЛОЯ

Изотермы сжатия монослоев АК, сформированных на субфазе без растворенных ионов Ni^{2+} при различных температурах субфазы, представлены **Рис. 2**. Видно, что изменение температуры субфазы от 10°C до 26°C приводит к изменению степени разрушения монослоя: давление от 60 до 52 мН/м, а средняя площадь молекулы (A_0) не меняется. Повышение температуры до 30°C приводит к уменьшению A_0 до 20.0 \AA^2 и увеличению длины наклонно-конденсированной фазы монослоя АК с 1.9 \AA^2 до 4.4 \AA^2 . Аналогичный эффект снижения давления коллапса монослоя и величины A_0 был описан ранее для монослоев квантовых точек CdSe, стабилизированных олеиновой кислотой. Этот эффект объяснили снижением устойчивости монослоя из-за увеличения толщины покоящегося слоя [33].

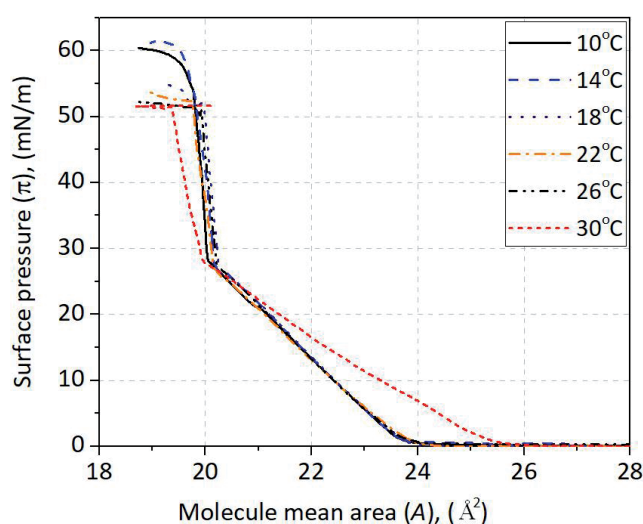


Рис. 2. Изотермы сжатия монослоев арахидиновой кислоты, образовавшихся при различной температуре субфазы в отсутствие растворенных ионов Ni^{2+} .

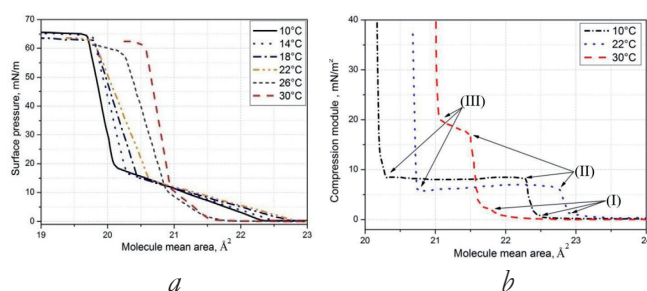


Fig. 3. (a) Влияние температуры субфазы на изотермы сжатия арахидиновой кислоты в присутствии ионов Ni^{2+} в субфазе (4 мМ). (b) Производные кривые изотерм сжатия, полученные с использованием субфазы с температурами 10, 22 и 30°C . Точки (I), (II), (III) соответствуют переходу монослоя АК из газовой фазы в жидкую фазу, переходу из жидкой фазы в конденсированную фазу, и началу коллапса монослоя, соответственно.

Изотермы сжатия монослоев АК, сформированных на субфазе в присутствии ионов Ni^{2+} , и зависимости изменения их сжимаемости от площади, занимаемой одной молекулой АК, приведены на **Рис. 3**. На **Рис. 3b** видно три особых точки, соответствующие переходу монослоя АК из газовой фазы в жидкую фазу (I), переходу из жидкой фазы в конденсированную фазу (II), и началу коллапса монослоя (III).

Из **Таблицы 1** видно, что увеличение температуры субфазы уменьшает протяженность области жидкой фазы и разность удельных площадей молекул АК в монослое. При этом сжимаемость жидкой и конденсированной фаз монослоя АК увеличивается. На **Рис. 3b** видно, что увеличение температуры субфазы приводит к увеличению наклона участка изотермы сжатия

Таблица 1

Влияние температуры на монослои арахидиновой кислоты (АК) с внедренными наночастицами арахидата Ni (NiArch): разность средней площади АК в чистом монослое и в монослое, модифицированном NiArch (ΔA_0), длина жидкой фазы (ΔA_0), сжимаемость монослоя в конденсированной (k_C) и жидкой фазах (k_L).

Температура, $^\circ\text{C}$	Конденсированная фаза		Жидкая фаза		$\Delta A_0, \text{ \AA}^2$	$\Delta A_0, \text{ \AA}^2$
	$A_{CN}, \text{ \AA}^2$	$k_C \times 10^3, \text{ mN/m}$	$A_{LN}, \text{ \AA}^2$	$k_L \times 10^3, \text{ mN/m}$		
10	20.2	0.4	22.3	5.5	2.1	0.8
14	20.4	0.5	22.5	5.9	2.1	1.0
18	20.6	0.7	22.7	6.7	2.1	1.2
22	20.9	0.8	22.9	6.7	2.0	1.5
26	20.9	0.6	21.6	3.5	0.7	1.6
30	21.0	0.4	21.5	2.5	0.5	1.6

II-III. Это связано с изменением типа жидкой фазы монослоя с жидко-конденсированной при 10°C и 22°C на жидко-расширенную при 30°C. Подобное поведение может быть связано с увеличением вклада от взаимодействия головных групп молекул ПАВ друг с другом в межмолекулярное взаимодействие в монослое при его сжатии. Описанный эффект связан с появлением кластеров NiArch под монослоем АК [32]. Сжатие монослоя АК приводит к изменению расстояния между кластерами никеля и образованию их агрегатов под поверхностью субфазы. Это в свою очередь приводит к появлению неоднородности в распределении поверхностного давления. В результате нагрева субфазы количество новых точек роста кластеров NiArch увеличивается и тип жидкой фазы монослоя меняется.

Изменение температуры субфазы оказывает также влияние на конденсированную фазу монослоя АК. Таким образом, увеличение температуры субфазы приводит, в целом, к изменению свойств самого монослоя АК. Видно, что величины A_{CN} и k_c достигают своих максимальных значений при 30°C и 22°C, соответственно. Для конденсированной и жидкой фаз величины k_c и k_L принимают минимальные значения при температурах 10°C и 30°C (Табл.1).

Это можно объяснить следующим образом. Хорошо известно, что скорость химической реакции имеет экспоненциальную зависимость от температуры [33]. В нашем случае уменьшение температуры субфазы приводит к замедлению скорости реакции образования арахината никеля. В связи с этим свойства монослоя арахината никеля слабо отличаются от свойств монослоя арахидиновой кислоты. Увеличение температуры субфазы приводит к увеличению эффективности обменной реакции и увеличению однородности монослоя за счет появления новых центров роста кластеров арахината никеля [34,35].

На Рис. 3b приведены графики изменения сжимаемости монослоев АК, сформированных при различных температурах субфазы, содержащей ионы Ni²⁺. Участок зависимости изменения модуля сжимаемости монослоя "I-II" от площади на одну молекулу соответствует жидкой фазе монослоя АК. На Рис. 3b видно, что с увеличением температуры субфазы

происходит изменение угла наклона участка "II-III". Это связано с нелинейным ростом поверхностного давления в жидкой фазе монослоя при температуре выше 30°C (Рис. 3a). Переход от линейного к нелинейному росту поверхностного давления в жидкой фазе монослоя АК свидетельствует об изменении типа жидкой фазы монослоя с жидко-расширенной на жидко-конденсированную. Причиной этого эффекта является увеличение количества точек роста кластеров арахината никеля с повышением температуры до 30°C. Это в свою очередь приводит к увеличению взаимодействия между головными группами в ленгмюровском монослое [35-37] и уменьшению протяженности области жидкой фазы монослоя на изотерме сжатия (ΔA_0) [38,39].

3.3. Морфология ЛБ-пленок на основе монослоев АК с кластерами NiArch

Изображения пленки AA LB и высоты линии ее профиля показаны на Рис. 4. Пленка имеет однородную морфологию с изменениями высоты профиля, близкими к 2 нм, что сопоставимо с длиной молекулы AA 2.25 нм. Дефекты пленки объясняются структурными перестройками пленки в процессе ее высыхания.

Протяженность области жидкой фазы на изотерме сжатия (ΔA_0) является одним из важнейших параметров монослоя. Анализ протяженности области жидкой фазы монослоя позволяет судить об интенсивности и эффективности реакции солеобразования в монослое. Из Таблицы 1 видно, что наиболее резкое изменение ΔA_0 происходит при температуре субфазы выше 26°C. Это может быть связано как с появлением новых центров роста кластеров NiArch, так и с изменением их размеров при увеличении температуры субфазы. Для изучения этого эффекта было проведено исследование морфологии поверхности

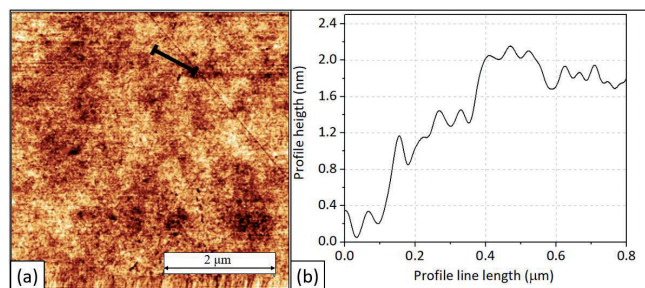


Рис. 4. АСМ-изображение пленки AA LB, сформированной при 22°C на водной субфазе в отсутствие ионов Ni²⁺ (a), и линия профиля пленки (b).

пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе АК с наночастицами NiArch, сформированных на основе соответствующих монослоев АК при различных температурах субфазы.

Монослои АК с кластерами арахината никеля переносились на стеклянные подложки методом Шеффера при постоянном поверхностном давлении 35 мН/м. В этом случае монослой находится в конденсированной фазе при любой температуре. На Рис. 5а приведены типичные изображения поверхности полученных в работе ЛБ пленок на основе АК с наночастицами NiArch, сформированных на основе соответствующих монослоев АК при различных температурах субфазы. В верхней части Рис 5а приведено увеличенное изображение группы кластеров NiArch. На вставке к Рис 5а приведен профиль поверхности одного кластера. Кластер NiArch представляет собой частицу цилиндрической формы с большим аспектным соотношением между высотой и шириной.

Увеличение температуры субфазы приводит к увеличению общего количества кластеров NiArch (Рис. 5б). Для построения гистограммы распределения количества частиц по размеру были получены серии из 7 изображений морфологии поверхности пленки с размерами

40×40 мкм. Серии были получены для пленок, сформированных при 10°C, 14°C, 18°C, 22°C, 26°C и 30°C. При помощи математической обработки каждого из полученных изображений была построена гистограмма, приведенная на Рис. 5с. На гистограмме видны два пика, соответствующие кластерам NiArchs площадью 1 и 0.01 мкм². Количество частиц с площадью более 1 мкм² и менее 0.01 мкм² составляла менее 0.05%. В связи с этим анализировались кластеры с площадью только 1 мкм² и 0.01 мкм². Гистограммы были аппроксимированы распределением Гаусса (Рис. 5д). Видно, что при температуре субфазы 10°C количество кластеров NiArchs площадью 1 мкм² и 0.01 мкм² одинаково. Увеличение температуры субфазы приводит к увеличению количества кластеров NiArch с площадью 0.01 мкм² и уменьшению количества кластеров NiArch с площадью 1 мкм². При температуре 30°C количество кластеров NiArch с площадью 1 мкм² становится минимальным.

На Рис. 6 приведены температурные зависимости геометрических размеров и площадей, занимаемых кластерами NiArch в создаваемых ЛБ пленках. Несмотря на увеличение количества кластеров при нагреве субфазы (Рис. 6б), площадь, занимаемая кластерами

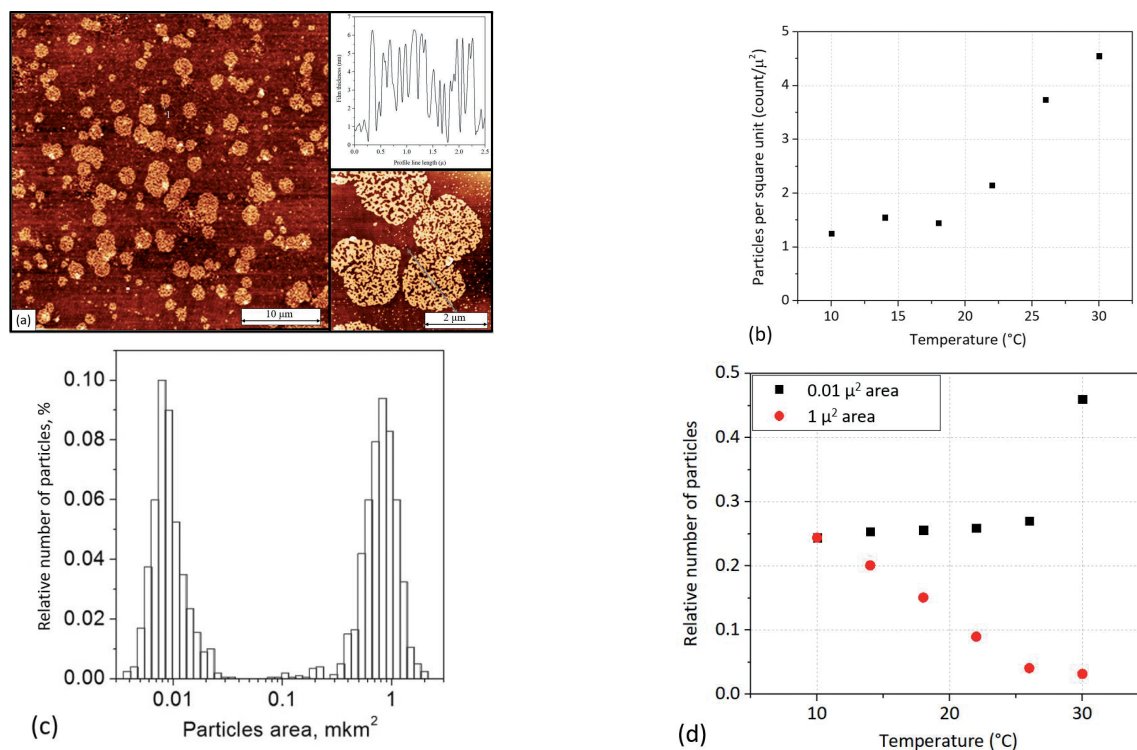


Рис. 5. (а) Пример АСМ-изображения пленки ЛВ с кластерами арахината Ni, образовавшимися в субфазе с температурой 22°C; (б) влияние температуры субфазы на количество частиц на одну площадь в ней; (с) типичная гистограмма распределения частиц по размерам; (д) изменение относительного числа кластеров с занимаемой площадью в 0.01 мкм².

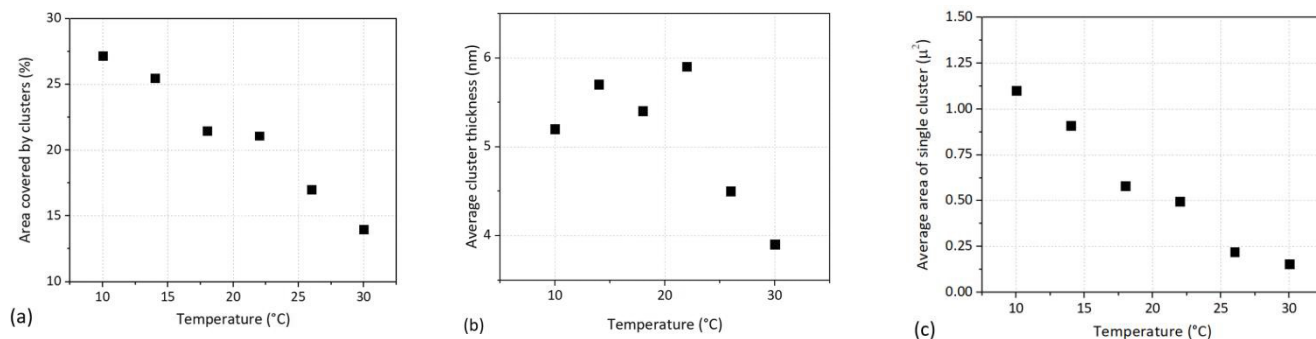


Рис. 6. Влияние температуры субфазы на площадь пленки, покрытой кластерами арахидата Ni (a), изменение средней толщины кластеров (b) и изменение средней площади кластера (c) при различной температуре субфазы.

NiArch, уменьшается (Рис. 6a). С увеличением температуры субфазы средний размер высоты кластера NiArch вначале увеличивается, достигает максимума при 22°C и затем уменьшается (Рис. 6b). Средняя площадь кластеров NiArch с ростом температуры также монотонно уменьшается (Рис. 6c).

Изменение количества и среднего размера кластеров арахината Ni при повышении температуры субфазы можно объяснить одновременным влиянием двух механизмов:

При повышении температуры увеличивается эффективность обменной реакции между ионами Ni²⁺ в субфазе и полярной частью молекулы арахиновой кислоты (карбоксовая группа). Следовательно, количество новых центров роста кластеров увеличивается. При этом скорость растворения кластеров также увеличивается при высоких температурах, что приводит к уменьшению их средней площади. Нагрев субфазы приводит к уменьшению размеров кластеров (площади и толщины). Установлено, что горизонтальная и вертикальная скорости растворения кластера различны. В процессе роста кластер собирается из ядер разного размера; поэтому собранный из них кластер будет иметь дендритную структуру с неоднородной толщиной. По этой причине при растворении кластера в первую очередь растворяются мелкие фракции, расположенные на его периферии. Этим объясняется уменьшение площади кластеров и изменение соотношения количества кластеров площадью 0,01 мкм² и 1 мкм². Скорость растворения кластера по толщине ниже, что объясняется наличием высокопористой дендритной структуры кластера.

Данные эффекты могут быть описаны в соответствии с теорией гомогенного

зародышеобразования, которая используется для анализа роста кластеров [36,40,41]. Этот подход подразумевает существование минимального времени жизни кластеров, в течение которого они растворяются или агрегируют с образованием устойчивой частицы. В данной работе концентрация ионов никеля в субфазе далека от насыщенной концентрации. Это приводит к незначительной вероятности появления производных никеля в объеме субфазы. В то же время изменение концентрации ионов никеля в межфазном слое происходит в результате сжатия монослоя АК с арахинатом Ni подвижными барьерами. Данный процесс приводит к образованию агрегатов NiArch на границе слоя. Описанный эффект позволяет рассматривать систему "ленгмюровский монослой-приповерхностный слой границы раздела" как пересыщенный раствор (Рис. 7) [42]. В приповерхностном слое из-за адсорбции

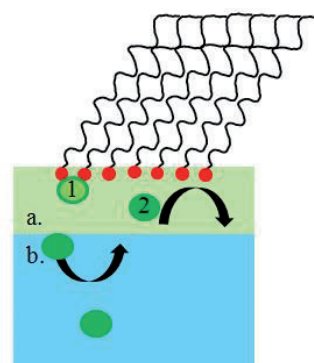


Рис. 7. Схематическое изображение объемного и межфазного слоя водной субфазы, где a – межфазный слой, b – представляет собой объем субфазы, 1 – ионы никеля, прореагировавшие с молекулой арахиновой кислоты и образовавшие кластер арахидата никеля, 2 – ионы никеля, не прореагировавшие с молекулами кислоты и способные диффундировать из межфазного слоя в субфазу.

ионов никеля монослоем арахидиновой кислоты и дальнейшего сжатия монослоя создаются условия для увеличения локальной концентрации никеля. Благодаря этому эффекту на границе раздела вода-воздух происходит формирование поверхностных агрегатов арахидиновой кислоты, которые являются зародышами для дальнейшего роста кластеров. Реакция формирования молекул арахидиновой кислоты происходит непрерывно с момента нанесения раствора арахидиновой кислоты на поверхность водной субфазы. При этом увеличение температуры субфазы приводит к увеличению скорости указанной выше реакции. В связи с этим происходит увеличение количества точек роста кластеров арахидиновой кислоты.

Снижение температуры субфазы приводит к уменьшению предельной растворимости соли хлорида никеля и снижению скорости растворения арахидиновой кислоты в субфазе. При этом сжатие барьеров приводит к увеличению средней площади кластеров NiArch за счет их агрегирования. Одновременное влияние указанных факторов приводит к достижению критического размера зародышей NiArch, когда процесс растворения останавливается.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследован процесс образования кластеров солей никеля под ленгмюровским монослоем арахидиновой кислоты при различных температурах и проведен анализ морфологии соответствующих ЛБ пленок, перенесенных на твердую подложку. Показано, что изменение количества центров роста кластеров арахидиновой кислоты под ленгмюровским монослоем АК можно регулировать путем изменения температуры субфазы. Повышение температуры субфазы в диапазоне от 10°C до 30°C приводит к изменению типа жидкой фазы монослоя АК с включенными кластерами NiArch и к уменьшению протяженности области жидкой фазы монослоя на изотерме сжатия. При температуре субфазы 10°C монослой АК с инкорпорированными кластерами NiArch находится в жидко-расширенной фазе. Повышение температуры субфазы до 30°C приводит к изменению типа жидкой фазы на жидко-конденсированную. Этот эффект может быть связан с увеличением количества точек роста кластеров NiArch под монослоем АК с повышением температуры субфазы до 30°C.

Обнаружено, что влияние температуры субфазы на морфологию ЛБ пленки АК с кластерами NiArch проявляется следующим образом: количество кластеров NiArch увеличивается, а их размеры уменьшаются. Увеличение количества кластеров NiArch может быть связано с увеличением количества точек их роста при увеличении температуры субфазы. Уменьшение размеров кластера, т.е. его средней площади и толщины, связано с увеличением скорости растворения зародышей NiArch в субфазе при ее нагреве. Процесс изменения размеров кластера можно описать теорией зародышеобразования в коллоидных растворах. Данную теорию можно применить для нашего случая, учитывая, что процесс зародышеобразования был локализован непосредственно под монослоем. Фактором, инициирующим процесс образования кластеров, является изменение межмолекулярного расстояния при сжатии монослоя барьерами. Это приводит к изменению локальной концентрации молекул NiArch в приповерхностном слое и появлению кластеров NiArch с различными размерами. Некоторые из этих кластеров не полностью растворяются, т.к. их размер достаточно большой и они способны поглотить более мелкие кластеры. В целом, это приводит к росту количества и среднего размера кластеров. Однако, увеличение температуры субфазы приводит к ускорению процесса растворения как больших, так и маленьких кластеров.

Распределение кластеров NiArch в сформированной пленке являлось случайным, однако, используя магнитные свойства никеля, их можно структурировать при помощи внешних магнитных полей. Использование магнитных свойств кластеров NiArch позволит целенаправленно управлять распределением кластеров NiArch в ленгмюровском монослое внешним магнитным полем в процессе его формирования.

Полученные результаты имеют большое значение для практических применений при создании многослойных композитных покрытий с управляемыми свойствами. Данные покрытия могут в дальнейшем использоваться в качестве сенсорных покрытий для акустических и электронных датчиков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kondalkara VV, Yang SS, Patil PS, Choudhury S, Bhosale PN, Lee KK. Langmuir-Blodgett assembly of nanometric WO_3 thin film for electrochromic performance: A new way. *Materials Letters*, 2017, 194:102-106.
2. Podolskaya EP, Serebryakova MV, Krasnov KA, Grachev SA, Gzzyane AM, Sukhodolov NG. Application of Langmuir-Blodgett technology for the analysis of saturated fatty acids using the MALDI-TOF mass spectrometry. *Mendeleev Commun.*, 2018, 28:337-339.
3. Xu L, Tetreault AR, Khaligh HH, Goldthorpe IA, Wettig SD, Pope MA. Continuous Langmuir-Blodgett Deposition and Transfer by Controlled Edge-to-Edge Assembly of Floating 2D Materials. *Langmuir*, 2019, 35:51-59.
4. Avramov ID, Ivanov GR. Layer by Layer Optimization of Langmuir-Blodgett Films for Surface Acoustic Wave (SAW) Based Sensors for Volatile Organic Compounds (VOC) Detection. *Coatings*, 2022, 12(15):669.
5. Silva EA, Braunger ML, Gregori A, Olivati CA. Volatile organic compounds detection by electrical sensors using polyalkylthiophene based Langmuir-Blodgett films. *Applied Sciences*, 2019, 1:1-9.
6. Soloduchko J, Cabaj J, Swist A. Structure and Sensor Properties of Thin Ordered Solid Films. *Sensors*, 2009, 9:7733-7752.
7. Caseli L. Enzymes immobilized in Langmuir-Blodgett films: Why determining the surface properties in Langmuir monolayer is important?. *An Acad Bras Cienc.*, 2018, 9:631-644.
8. Gorbachev IA, Smirnov AV, Glukhovskoy EG, Kolesov VV, Ivanov GR, Kuznetsova IE. Morphology of Mixed Langmuir and Langmuir-Schaefer Monolayers with Covered CdSe/CdS/ZnS Quantum Dots and Arachidic Acid. *Langmuir*, 2021, 37(48):14105-14113.
9. Thampi A, Babu K, Verma S. Large scale solvothermal synthesis and a strategy to obtain stable Langmuir-Blodgett film of CoFe_2O_4 nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 564:143-150.
10. Villanuev ME, Lantern AE, Vico RV. Hydrophobic silver nanoparticles interacting with phospholipids and stratum corneum mimic membranes in Langmuir monolayers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 543:247-255.
11. Justo Y, Moreels I, Lambert K, Hens Z. Langmuir-Blodgett monolayers of colloidal lead chalcogenide quantum dots: morphology and photoluminescence. *Nanotechnology*, 2010, 21:295606-295612.
12. Hupfer ML, Kaufmann M, Roussille L, Preish J, Weish D, Hinrichs K, Deckert V, Dietzek B, Beckert R, Presselt M. Arylic versus Alkyl Hydrophobic Linkers Determine the Supramolecular Structure and Optoelectronic Properties of Tripodal Amphiphilic Push-Pull Thiazoles. *Langmuir*, 2019, 35:2561-2570.
13. Seoane R, Minones J, Conde O, Minones JJr, Casas M, Iribarnegaray E. Thermodynamic and Brewster Angle Microscopy Studies of Fatty Acid/Cholesterol Mixtures at the Air/Water Interface. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104:7735-7744.
14. Protasov DY, Jian WB, Svit KA, Duda TA, Teys SA, Kozhuhov AS, Sveshnikova LL, Zhuravlev KS. Formation of Arrays of Free-Standing CdS Quantum Dots Using the Langmuir-Blodgett Technique. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115(41):20148-20152.
15. Yanklovich MA, Ivanov NS, Sukhodolov NG, Zhukov AN. A Study of the Properties and Composition of Stearic Acid Monolayers on an Aqueous Subphase Containing Cadmium Ions. *Colloid Journal*, 2016, 78(2):277-280.
16. Capistran BA, Blanchard GJ. Effects of Cu(II) on the Formation and Orientation of an Arachidic Acid Langmuir-Blodgett Film. *Langmuir*, 2019, 35:3346-3353.
17. Vaknin D, Bu W, Satija SK, Travesset A. Ordering by Collapse: Formation of Bilayer and Trilayer Crystals by Folding Langmuir Monolayers. *Langmuir*, 2007, 23:1888-1897.
18. Khomutov GB, Bykov IV, Gainutdinov RV, Polyakov SN, Sergeyev-Cherenkov AN, Tolstikhina AL. Synthesis of Ni-containing nanoparticles in Langmuir-Blodgett films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 198-200, 559-567.
19. Chumakov A, Al-Alwani AJ, Ermakov A, Shinkarenko O, Begletsova N, Glukhovskoy E, Santer S. The Formation of arachidic acid Langmuir monolayers on the NiCl_2 solution. *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, 1124, (8), 081009.
20. Al-Alwani AJ, Mironyuk VN, Pozharov MV, Gavrikov MV, Glukhovskoy EG. Formation and phase behavior of porphyrin/arachidic acid mixed systems and morphology study of Langmuir-Schaefer thin films. *Soft Materials*, 2022, 20(3):310-321
21. Sah BK, Kundu S. Collapse of Langmuir monolayer formed by the mixture of short- and longtailed fatty acid molecules. *Colloid and Interface Science Communications*, 2020, 36:100261.
22. Klimova SA, Sreij R, Bratashov D, Bookhold J, Teichert N, Gorobets AS, Hellweg T. Pbarachidate Langmuir-Blodgett coatings of silicon wafers: relation between

- Pb particle density and subphase composition. *Colloid and Polymer Science*, 2018, 296:771-780.
23. Krajewska M, Prochaska KDK. Lipid-Protein Interactions in Langmuir Monolayers under Dynamically Varied Conditions. *J. Phys. Chem. B*, 2020, 124:302-311.
 24. Klimova SA, Stetsyura SV, Venig SB. The effect of Langmuir arachidic acid layers on surface morphology and electrical properties of a polycrystalline CdS film. *Int. J. Nanotechnol.*, 2018, 15(4/5):402-416.
 25. Khomutov GB. Two-dimensional synthesis of anisotropic nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 202:243-267.
 26. Zarenezhad E, Abdulabbas HT, Marzi M, Ghazy E, Ekrahi M, Pezeshki B, Ghasemian A, Moawad AA. Nickel Nanoparticles: Applications and Antimicrobial Role against Methicillin-Resistant Staphylococcus aureus Infections. *Antibiotics*, 2022, 11:1208.
 27. Betts J, Pethica B. The ionization characteristics of monolayers of weak acids and bases. *Trans. Farad. Soc.*, 1956, 52:1581-1589.
 28. Vollhardt D, Fainerman VB. Progress in characterization of Langmuir monolayers by consideration of compressibility. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, 127:83-97.
 29. Podolskaya EP, Serebryakova MV, Krasnov KA, Grachev SA, Gzgyane AM, Sukhodolov NG. Application of Langmuir-Blodgett technology for the analysis of saturated fatty acids using the MALDI-TOF mass spectrometry. *Mendeleev Commun.*, 2018, 28:337-339.
 30. Khomutov GB, Gainutdinov RV, Gubin SP, Kislov VV, Rakhnyanskaya AA, Sergeev-Cherenkov AN, Tolstikhina AL. Formation and organization of planar polymeric and nanocomposite nanostructures on liquid and solid surfaces. *Surface Science*, 2004, 566-568, 396-401.
 31. Khomutov GB, Gubin SP. Interfacial synthesis of noble metal nanoparticles. *Materials Science and Engineering C*, 2002, 22:141-146.
 32. Ellis JW, Pauley JL. The Infrared Determination of the Composition of Stearic Acid Multilayers Deposited from Salt Substrate of Varying pH. *J. Colloid Sci.*, 1964, 19:755.
 33. Gorbachev IA, Shtykov SN, Brezesinski G, Glukhovskoy EG. Studying of Quantum Dots Langmuir Monolayers Stability at the Different Subphase Temperature. *BioNanoSci*, 2017, 7:686-691.
 34. Johann R, Brezesinski G, Vollhardt D, Mohwald H. The Effect of Headgroup Interactions on Structure and Morphology of Arachidic Acid Monolayers. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105:2957-2965.
 35. Gaines GL Jr. *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*. New York, Interscience Publ., 1966.
 36. Adamson AW. *Physical chemistry of surfaces, fourth edition*. New York, Wiley, 1983.
 37. Koerner RM, Lord AR, Hsuan YH. Arrhenius Modeling to predict geosynthetic degradation. *Geotext. Geomembr.*, 1992, 11(2):151183.
 38. Smith IWM. The temperature-dependence of elementary reaction rates: beyond Arrhenius. *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37:812-826.
 39. Dhanabalan A, Riul AJr, Mattoso LCH, Oliveira ON Jr. Composite Langmuir Monolayers and Langmuir-Blodgett Films from 16-Mer Polyaniline. *Langmuir*, 1997, 13:4882-4886.
 40. Carvalho-Silva VH, Coutinho ND, Aquilanti V. Temperature Dependence of Rate Processes Beyond Arrhenius and Eyring: *Activation and Transitivity*. *Front. Chem.*, 2019, 7(380):1-11.
 41. Andelman D, Brochard F, Knobler C, Rondelez, F. Structures and Phase Transitions in Langmuir Monolayers. In: Gelbart WM, Ben-Shaul A, Roux D (eds). *Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers, Partially Ordered Systems*. Springer, New York, NY, 1994.
 42. Ter-Minassian-Saraga L. Recent work on spread monolayers, adsorption and desorption. *J. Colloid. Sci.*, 1956, 11:398-418.

Горбачев Илья Алексеевич

к.х.н., с.н.с.

ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

Москва 125009, Россия

E-mail: iliyagor36@gmail.com,

Смирнов Андрей Владимирович

к.ф.-м.н., с.н.с.

ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

Москва 125009, Россия

E-mail: andre-smirnov-v@yandex.ru

Кузнецова Ирен Евгеньевна

д.ф.-м.н., проф.

ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

Москва 125009, Россия

E-mail: kuziren@yandex.ru

Колесов Владимир Владимирович

к.ф.-м.н., с.н.с.

ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

Москва 125009, Россия

E-mail: kvv@cplire.ru.

DOI: 10.17725/rensit.2023.15.307

Биосенсор на основе пленки Ленгмюра-Блоджетт с ферментом алкогольоксидазы

Горбачев И.А., Смирнов А.В.

Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, <http://www.cplire.ru/>
Москва 125009, Российская ФедерацияE-mail: ilyagor36@gmail.com, andre-smirnov-v@yandex.ru

Поступила 08.09.2023, рецензирована 13.09.2023, принята 18.09.2023

Представлена действительным членом РАЕН В.В. Колесовым

Аннотация: Проведено изучение сенсорных свойств биопленки на основе фосфолипидных молекул 1,2-дипальмитоил-sn-глицеро-3-фосфоэтаноламина с иммобилизованными молекулами фермента алкогольоксидазы к парам этилового и изопропилового спиртов. Иммобилизация молекул фермента алкогольоксидазы проведена в процессе ленгмюровского монослоя фосфолипидных молекул. Получение сенсорного покрытия происходило по технологии Ленгмюра-Шеффера, при которой подложка ориентирована параллельно монослою. В ходе анализа микроизображений поверхности пленки, полученных методом атомно-силовой микроскопии, было установлено наличие молекул фермента в ней. Изучение сенсорных свойств сформированных покрытий проводилось с использованием акустоэлектронной технологии. Наличие фермента в сенсорном покрытии приводило к увеличению амплитудного и фазового откликов акустической линии задержки при взаимодействии с парами детектируемого вещества. Максимальный амплитудный и фазовый отклики были зарегистрированы при взаимодействии пленки с парами этанола и составляли 1.5 дБ и 19°, соответственно. В работе было показано, что сформированное сенсорное покрытие обладает селективной чувствительностью к парам этанола. Это позволяет сделать вывод о возможности использования данного сенсорного покрытия для создания акустоэлектронного биосенсора этанола. Увеличение чувствительности подобных биосенсоров можно достичь путем варьирования таких технологических параметров, как количество слоев в пленке, а также количество иммобилизованного фермента в каждом из слоев.

Ключевые слова: пленки Ленгмюра-Блоджетт, монослои с иммобилизованным ферментом, акустоэлектронный сенсор, биосенсор, сенсор этанола

УДК 534.22.093.3, 539.23

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 22-29-20317.

Для цитирования: Горбачев И.А., Смирнов А.В. Биосенсор на основе пленки Ленгмюра-Блоджетт с ферментом алкогольоксидазы. РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии, 2023, 15(3):307-316. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.307.

Biosensor based on Langmuir-Blodgett film with alcohol oxidase enzyme

Iliya A. Gorbachev, Andrey V. Smirnov

Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of RAS, <http://www.cplire.ru/>
Moscow 125009, Russian FederationE-mail: ilyagor36@gmail.com, andre-smirnov-v@yandex.ru

Received September 08, 2023, peer-reviewed September 13, 2023, accepted September 18, 2023

Abstract: The work examined the sensor properties of a biofilm based on phospholipid molecules 1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphoethanolamine with immobilized molecules of the enzyme

alcohol oxidase to vapors of ethyl and isopropyl alcohols. The immobilization of alcohol oxidase enzyme molecules was carried out using a Langmuir monolayer process of phospholipid molecules. The sensor coating was obtained using the Langmuir-Schaeffer technology, in which the substrate is oriented parallel to the monolayer. The analysis of microimages of the film surface obtained by atomic force microscopy, allows to present of enzyme molecules in it was established. The study of the sensory properties of the formed coatings was carried out using acoustoelectronic technology. The presence of the enzyme in the sensor coating led to an increase in the amplitude and phase responses of the acoustic delay line when interacting with vapors of the detected substance. The maximum amplitude and phase responses were recorded when the film interacted with ethanol vapor and were 1.5 dB and 19°, respectively. The work showed that the formed sensor coating has selective sensitivity to ethanol vapor. This allows us to conclude that it is possible to use this sensor coating to create an acoustoelectronic ethanol biosensor. Increasing the sensitivity of such biosensors can be achieved by varying technological parameters such as the number of layers in the film, as well as the amount of immobilized enzyme in each layer.

Keywords: Langmuir-Blodgett films, monolayers with immobilized enzyme, acoustoelectronic sensor, biosensor, ethanol sensor

UDC 534.22.093.3, 539.23

Acknowledgments: The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation, grant No. 22-29-20317.

For citation: Iliya A. Gorbachev, Andrey V. Smirnov. Biosensor based on Langmuir-Blodgett film with alcohol oxidase enzyme. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information Technologies*, 2023, 15(3):307-316e. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.307.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (308)
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ (309)
 - 2.1. ФОРМИРОВАНИЕ СЕНСОРНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ С ФЕРМЕНТОМ АЛКОГОЛЬОКСИДАЗА (309)
 - 2.2. ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ СФОРМИРОВАННЫХ СЕНСОРНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ (310)
 - 2.3. ИЗУЧЕНИЕ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ СФОРМИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ АКУСТОЭЛЕКТРОННЫМ МЕТОДОМ (311)
 - 2.3.1. СОЗДАНИЕ АКУСТИЧЕСКОЙ ЛИНИИ ЗАДЕРЖКИ (311)
 - 2.3.2. ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЙ СТЕНД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОСЕНСОРА (312)
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ (312)
 - 3.1. ВЛИЯНИЕ АДОРБЦИИ ФЕРМЕНТА АЛКОГОЛЬОКСИДАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОСЛОЕВ ДППЕ (312)
 - 3.2. МОРФОЛОГИЯ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ ДППЕ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМ ФЕРМЕНТОМ АЛКОГОЛЬОКСИДАЗЫ (АО) (313)
 - 3.3. СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ ДППЕ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМ ФЕРМЕНТОМ АЛКОГОЛЬОКСИДА (АО) (313)
4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (314)
- ЛИТЕРАТУРА (315)

1. ВВЕДЕНИЕ

Активное развитие медицинской и химической промышленности требует создания новых эффективных систем контроля за протеканием технологических процессов. Малейшее изменение концентрации прекурсоров, химических реагентов может существенно повлиять на результат производственного процесса. Кроме того, малейшая утечка некоторых химических веществ может оказывать токсикологическое воздействие на персонал предприятия и окружающую среду. К таким веществам можно отнести предельные одноатомные спирты, обладающие широкой вариативностью воздействия на организм человека [1,2]. В связи с этим особую актуальность приобретает задача определения концентрации паров спиртов в окружающей среде.

Можно выделить два типа наиболее часто используемых датчиков для определения паров спиртов в газовой фазе. Первый это оптический тип датчиков, основанный на изменении коэффициентов поглощения и преломления изучаемой пробы. Второй тип датчиков основан на изменении электрической проводимости системы. Главным недостатком датчиков обоих типов является малая селективность и

сложность определения элементного состава смеси различных спиртов [3,4]. Проведение ферментативных реакций на сенсорном покрытии является одним из способов решения указанной проблемы [5].

Существует ряд методик, позволяющих иммобилизовать молекулы фермента в сенсорном слое [6-8]. Одним из эффективных подходов является метод Ленгмюра-Блоджетт, который позволяет сформировать высокоупорядоченную пленку молекул поверхностно-активного вещества с одновременной иммобилизацией молекул фермента в ней [9,10]. Подобные пленки можно использовать в качестве чувствительного сенсорного покрытия при изготовлении сенсоров различного типа [11]. Перспективным направлением в сенсорике является использование акустоэлектронных технологий, в основе которых лежит изменение характеристик акустической волны при взаимодействии с внешней средой.

В акустоэлектронном устройстве акустическая волна распространяется в звукопроводе, поверхность которого находится в контакте с окружающей средой. При определенном изменении газового состава в окружающей среде изменяются характеристики (амплитуда, фаза, скорость) акустической волны в звукопроводе, которые фиксируются измерительным устройством [12]. Достаточно распространенным акустоэлектронным устройством является акустическая линия задержки (АЛЗ), в которой газочувствительное сенсорное покрытие располагается на поверхности пьезоэлектрического звукопровода между электродной системой встречно-штыревых преобразователей (ВШП) [13,14]. Параметры акустической волны в линии задержки (амплитуда, частота, фаза, скорость) достаточно сильно зависят от свойств сенсорного покрытия. На этом принципе основаны практически все акустоэлектронные сенсоры. Таким образом, изменение свойств сенсорного покрытия при взаимодействии с внешней средой, например, такие как плотность, упругость, вязкость, проводимость, является основой для разработок акустоэлектронных сенсоров различного назначения.

Использование этой технологии с применением в качестве сенсорного покрытия ЛБ-пленок с иммобилизованными белками, которые биохимически селективно взаимодействуют с различными органическими и неорганическими веществами, позволяет создавать целое семейство различных ферментативных биосенсоров нового поколения [15-18].

Целью данной работы было исследование сенсорных свойств пленки фосфолипидных молекул (1,2-дипальмитоил-sn-глицеро-3-фосфоэтаноламин – ДППЕ) с иммобилизованным ферментом алкогольоксидазы (АО) к парам этилового и изопропилового спирта.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 ФОРМИРОВАНИЕ СЕНСОРНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ С ФЕРМЕНТОМ АЛКОГОЛЬОКСИДАЗА

Для формирования пленок Ленгмюра-Блоджетт и иммобилизации в них фермента был использован раствор 1,2-дипальмитоил-sn-глицеро-3-фосфоэтаноламина (ДППЕ, 99%, Sigma Aldrich) в хлороформе (99%, Sigma Aldrich) с концентрацией 10^{-3} М/л. Формирование мультислойной пленки ДППЕ с иммобилизованным ферментом АО были выполнены на установке LB Trough Nima KSV KN2001 (Nima KSV, Финляндия) при температуре водной субфазы 22°C . В качестве субфазы был использован водный раствор молекул АО с концентрацией фермента 0.015 мг/мл.

Формирование сенсорного покрытия на основе мультислойной пленки Ленгмюра-Блоджетт фосфолипидных молекул ДППЕ с иммобилизованным ферментом происходило по следующей методике. На поверхность водной субфазы закапывалась аликвота раствора ДППЕ в хлороформе объемом 60 мкл. По прошествии 120 минут, отводимых на адсорбцию фермента на поверхности водной субфазы [19], монослой ДППЕ сжимался подвижными барьерами с постоянной скоростью убыли площади, равной $1.5 \text{ см}^2/\text{мин}$. В процессе сжатия монослоя подвижными барьерами в автоматическом режиме производилась

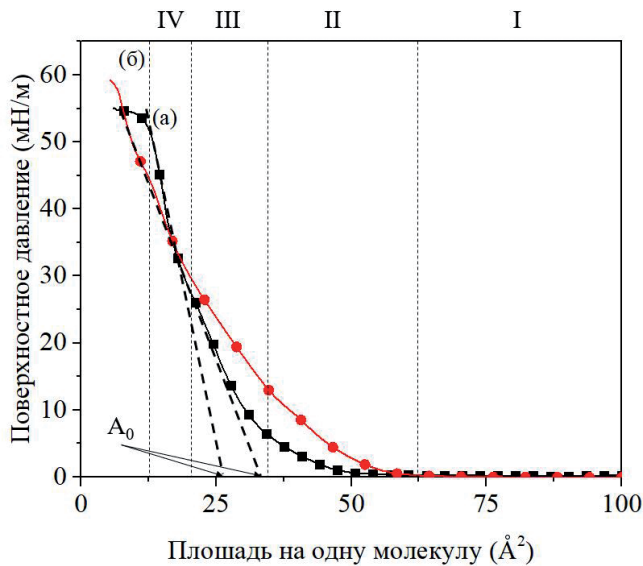


Рис. 1. Изотермы сжатия монослоя ДППЕ на субфазе в отсутствие (а) и при наличии растворенных молекул фермента АО (б), где I, II, III и IV это газовая, жидко-расширенная, жидко-конденсированная и конденсированная фазы монослоя, соответственно.

запись зависимости поверхностного давления от площади, занимаемой одной молекулой в монослое (изотерма сжатия). Изотермы сжатия монослев ДППЕ, сформированных на поверхности водной субфазы при наличии и в отсутствие растворенных молекул АО, приведены на **Рис. 1**. Для оценки влияния адсорбции фермента АО на поверхностные свойства монослоев были использованы такие параметры как удельная площадь на одну молекулу в жидко-конденсированной фазе монослоя (A_0) и модуль сжатия монослоя (k) [20]. Величина A_0 численно равна координате точки пересечения прямой, проведенной через конденсированную фазу монослоя, и оси абсцисс. Модуль сжатия монослоя (k) определяется из следующего соотношения:

$$k = -A_0 \frac{d\pi}{dA}, \quad (1)$$

где A_0 , A , π – это удельная площадь на молекулу в наклонной конденсированной фазе монослоя, удельная площадь на молекулу и поверхностное давление, соответственно.

Перенос сформированных монослоев на твердые подложки осуществлялся по методу Ленгмюра-Шеффера (горизонтальный лифт) при величине поверхностного давления равном 40 мН/м. Для этого подложка, ориентированная

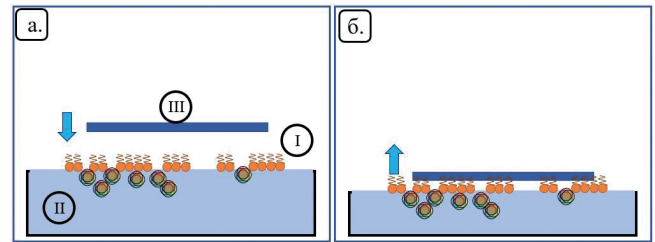


Рис. 2. Схематическое изображение процесса формирования сенсорной пленки по технологии Ленгмюра-Шеффера (а – погружение подложки, б – отрыв подложки от поверхности воды с адсорбированным монослоем), где I – монослой с иммобилизованными молекулами фермента АО, II – водная субфаза с растворенным ферментом АО, III – подложка.

параллельно монослою, была приведена в контакт с поверхностью воды, при этом монослой адсорбировался на поверхности подложки. После высушивания сформированной пленки в течении 10 минут происходил повторный процесс переноса монослоя. Таким образом была сформирована шестислойная пленка с иммобилизованными молекулами фермента. В качестве подложки были использованы пластины ниобата лития и атомарно-гладкие пластины слюды. Схематически процесс переноса ленгмюровского монослоя на твердую подложку приведен на **Рис. 2**.

Сушка сенсорных покрытий осуществлялась в течении 2 часов в эксикаторе. Так как чувствительная пленка формировалась на всей поверхности пластины, то после высыхания ЛБ-пленки электродные структуры акустической линии задержки механически очищались с использованием хлороформа (99% Sigma Aldrich) и этилового спирта (95% Sigma Aldrich). В результате сформированное покрытие локализовалось в пространстве между преобразователями и не оказывало влияния на процесс возбуждения и регистрации акустической волны.

2.2. ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ СФОРМИРОВАННЫХ СЕНСОРНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Морфология пленок ДППЕ с иммобилизованным ферментом АО, перенесенных на подложки из слюды, была изучена методом атомно-силовой микроскопии на установке NT-MDT Solver (Россия, Зеленоград, NT-MDT). Сканирование

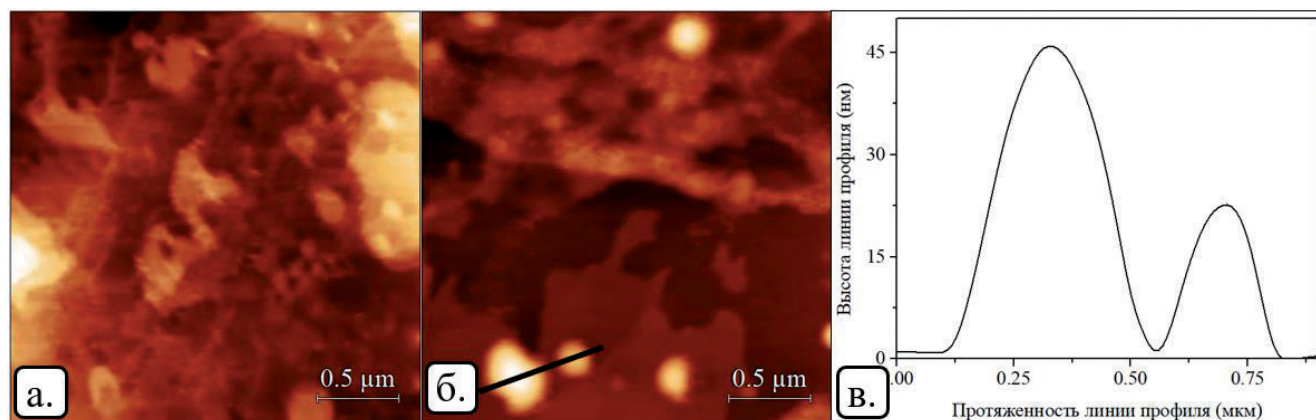


Рис. 3. Изображения поверхности пленки ДППЕ, сформированной в отсутствии (а) и при наличии (б) растворенных в субфазе молекул фермента АО, и линия профиля поверхности пленки с включенными агрегатами молекул фермента (в).

осуществлялось в прерывисто-контактном режиме с частотой 1 Гц. Для сканирования были использованы зонды NSG10 (NT-MDT, Россия) с радиусом закругления острия зонда 10 нм. Изображения поверхности, полученные при изучении пленок, приведены на **Рис. 3**.

Для количественной оценки свойств поверхности пленки в работе была рассчитана величина средней шероховатости пленки (R_a). Расчет выполнялся в автоматическом режиме с использованием программного обеспечения Gwyddion 2.62 [21,22].

2.3 ИЗУЧЕНИЕ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ СФОРМИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ АКУСТОЭЛЕКТРОННЫМ МЕТОДОМ

2.3.1. СОЗДАНИЕ АКУСТИЧЕСКОЙ ЛИНИИ ЗАДЕРЖКИ

Акустическая линия задержки формировалась на пьезоэлектрической подложке из ниобата

лития 128YX, размерами 25×15 мм, толщиной 2 мм. Электродные структуры в виде встречно-штыревых преобразователей (ВШП) изготавливались методами безмасочной фотолитографии и магнетронного напыления алюминия. На **Рис. 4а** представлено оптическое изображение сформированных электродных структур акустоэлектронной линии задержки, полученное с помощью лазерного конфокального сканирующего микроскопа OlympusLext. Апертура преобразователей $A = 9$ мм, расстояние между преобразователями $L = 10$ мм. Рабочая длина волны определяется расстоянием между соседними электродами ВШП и составляла 200 мкм. Каждый встречно штыревой преобразователь содержал 20 пар штыревых электродов. На **Рис. 4б** представлено схематическое изображение области расположения чувствительного покрытия на поверхности линии задержки.

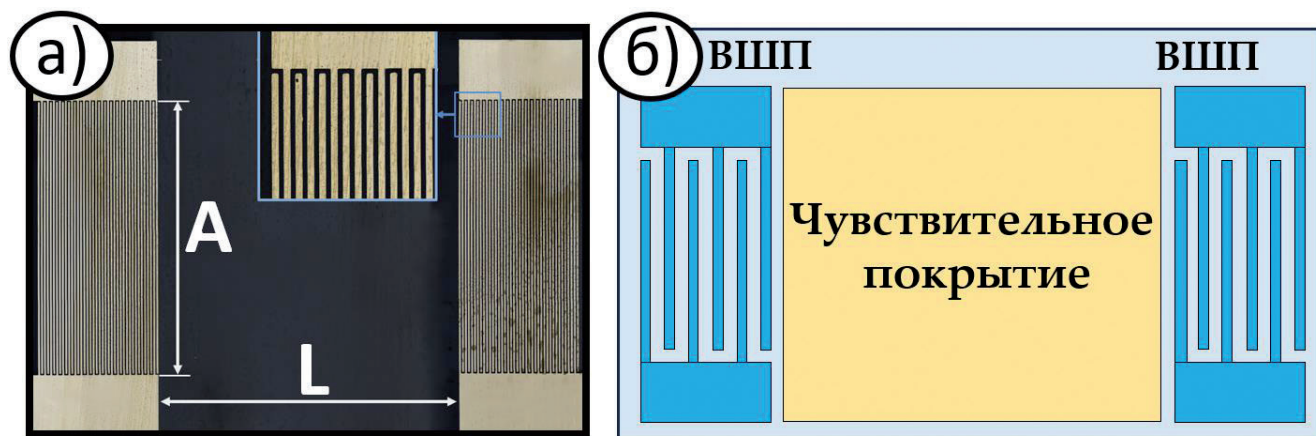


Рис. 4. Оптическое изображение электродных структур созданной линии задержки (а), схематическое изображение расположения чувствительного сенсорного покрытия на поверхности ЛЗ.

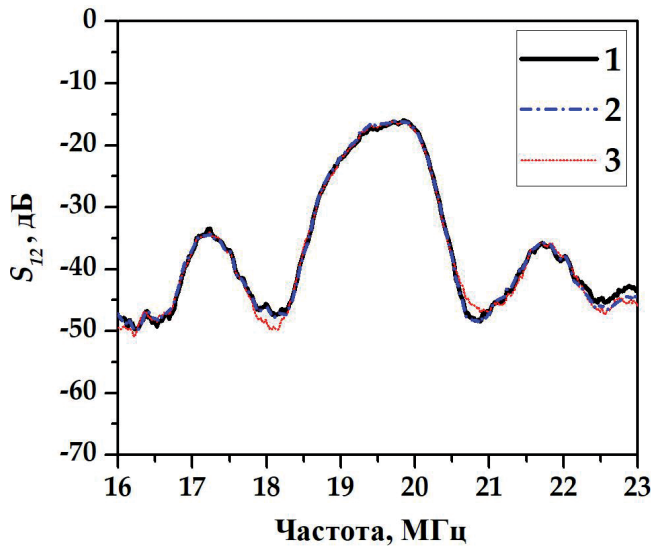


Рис. 5. Частотные зависимости S_{12} -параметров линии задержки в отсутствие покрытия (1), при сформированном покрытии DPPE (2) и покрытии DPPE+фермент (3).

На **Рис. 5** представлены амплитудно-частотные зависимости S_{12} -параметров акустической линии задержки в отсутствие покрытия, при сформированном покрытии DPPE и покрытии DPPE+фермент.

Из графиков видно, что покрытие не оказывает существенного влияния на вид и уровень акустического сигнала.

2.3.2. ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЙ СТЕНД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОСЕНСОРА

Изучение газочувствительных свойств сформированных покрытий осуществлялось с помощью автоматизированного измерительного комплекса. Схематическое изображение предоставлено на **Рис. 6**. Поток чистого осушенного воздуха от генератора чистого

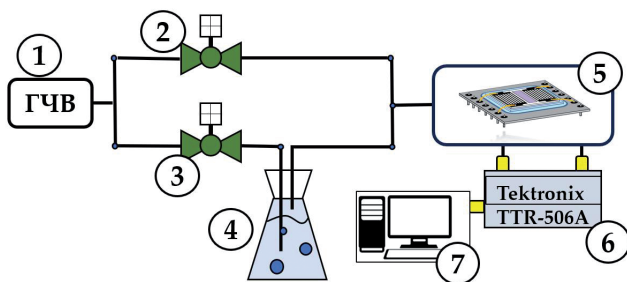


Рис. 6. Схематическое изображение измерительного стенда: (1) генератор чистого воздуха, (2) расходомер сухого воздуха, (3) расходомер сухого воздуха для подачи в барботер (4), измерительная камера (5), векторный анализатор цепей (6) и персональный компьютер (7).

воздуха (1), по магистралям из нержавеющей стали подается к расходомерам (2) и (3), расходомер (2) регулирует поток сухого воздуха, используемый для продувки измерительной камеры и разбавления потока тестовой газовой смеси. Расходомер (3) регулирует поток сухого воздуха, подаваемый в аэратор (размер пор 20 мкм) барботера (4). При барботировании сухой воздух насыщается парами тестируемой жидкости (пропанол и этанол) и на выходе барботера получают смесь сухого воздуха и паров тестируемого вещества при концентрации близкой к насыщенной. Регулировка соотношения потоков газа, проходящих через расходомеры (2) и (3), позволяла подавать в измерительную камеру (5) газовую смесь с нужной концентрацией тестируемого вещества. С помощью векторного анализатора цепей Tektronix TTR-506A и персонального компьютера фиксировались изменения акустического сигнала при воздействии разной концентрации тестируемых веществ.

Подробная информация по измерительному стенду представлена в работах [15,23].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ФЕРМЕНТА

АЛКОГОЛЬОКСИДАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОСЛОЕВ ДППЕ

На **Рис. 1** приведены изотермы сжатия монослоев ДППЕ, сформированные на субфазе в отсутствие и при наличии растворенного фермента АО. В отсутствие растворенных в субфазе молекул фермента АО фосфолипидные молекулы ДППЕ формируют стабильный монослой. На изотерме сжатия можно выделить газовую, жидко-расширенную (II), жидко-конденсированную (III) и конденсированную фазы (IV). В конденсированной фазе величины A_0 и k принимают значения 25.2 Å² и 106.68 мН/м, соответственно. Добавление в субфазу молекул растворенного фермента АО оказывает влияние на поверхностные свойства монослоя ДППЕ, так A_0 увеличивается до 35.7 Å², а k уменьшается до 68.5 мН/м. Происходит смещение изотермы сжатия в сторону больших площадей, занимаемых одной молекулой. Данный эффект объясняется встраиванием молекул фермента АО в лентмгоровский

монослой ДППЕ. При наличии растворенных в субфазе молекул АО фазовый переход газовая фаза-жидко-расширенная фаза происходит при больших значениях площадей на одну молекулу. Этот эффект связан с адсорбцией молекул АО на поверхности воды, что приводит к увеличению общего числа молекул, находящихся на ней [19]. Уменьшение k и увеличение A_0 показывает, что адсорбция молекул АО оказывает расширяющее воздействие на структуру монослоя ДППЕ.

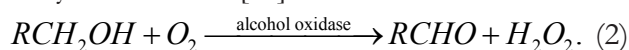
3.2 Морфология пленок Ленгмюра-Блоджетт ДППЕ с иммобилизованным ферментом алкогольоксидазы (АО)

На Рис. 3 приведены изображения поверхности пленки ДППЕ, сформированной в отсутствие и при наличии растворенных в субфазе молекул фермента АО, полученные при ее исследовании методом атомно-силовой микроскопии. Мультислойные пленки Ленгмюра-Блоджетт обладают развитой морфологией. Это связано с формированием пор в пленке при испарении воды, захваченной в процессе переноса монослоев [15] на твердую подложку. Из Рис. 3а видно, что 6-ти слойная пленка ДППЕ, сформированная на субфазе в отсутствие растворенных молекул АО, обладает развитой поверхностью с величиной средней шероховатости порядка 3 нм. Шероховатость поверхности шестислойной пленки ДППЕ с иммобилизованными молекулами фермента АО составляет величину порядка 5 нм. На поверхности пленки видны отдельные агрегаты молекул фермента АО с высотами от 15 до 40 нм и занимаемыми площадями порядка 0.2 мкм². Минимальные высоты наблюдаемых агрегатов

составляют величины, соотносимые с размерами молекулы АО, составляющими 10 нм×10 нм×10.5 нм [24]. Наличие адсорбированных агрегатов молекул фермента АО приводит к структурным перестроениям в пленке, что приводит к увеличению шероховатости поверхности пленки.

3.3 Сенсорные свойства пленок Ленгмюра-Блоджетт ДППЕ с иммобилизованным ферментом алкогольоксидазы (АО)

Фермент алкогольоксидазы катализирует окисление короткоцепочечных алифатических спиртов до соответствующих им альдегидов по следующей схеме [25]:



В ходе реакции (2) происходит изменение проводимости в области локализации фермента АО. В исследуемых образцах весь фермент локализован в ЛБ-слое толщиной до 15 нм и изменение его проводимости будет оказывать влияние на электрические свойства зондирующей его акустической волны. На Рис. 7 приведены концентрационные зависимости изменения амплитуды акустической волны (ΔS_{12}) в акустической линии задержки на частоте 19.7 МГц при взаимодействии воздушной смеси, содержащей различные концентрации паров этанола или пропанола, со сформированными сенсорными покрытиями.

Затухание акустической волны в акустической ЛЗ без и с нанесенным покрытием, не содержащим иммобилизованные молекулы фермента АО, при взаимодействии с парами этанола и пропанола составляет 0.15 дБ. Наличие молекул иммобилизованного фермента АО в

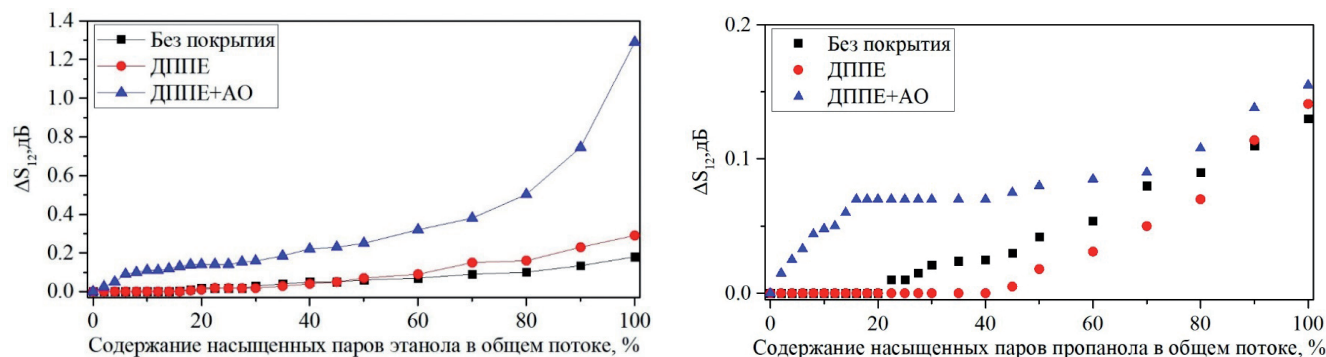


Рис. 7. Концентрационные зависимости изменения амплитуды акустической волны в акустической линии задержки на частоте 19.7 МГц для паров этанола и пропанола для чистой ЛЗ, ЛЗ с нанесенной пленкой ДППЕ и ЛЗ с нанесенной пленкой ДППЕ с иммобилизованным ферментом АО.

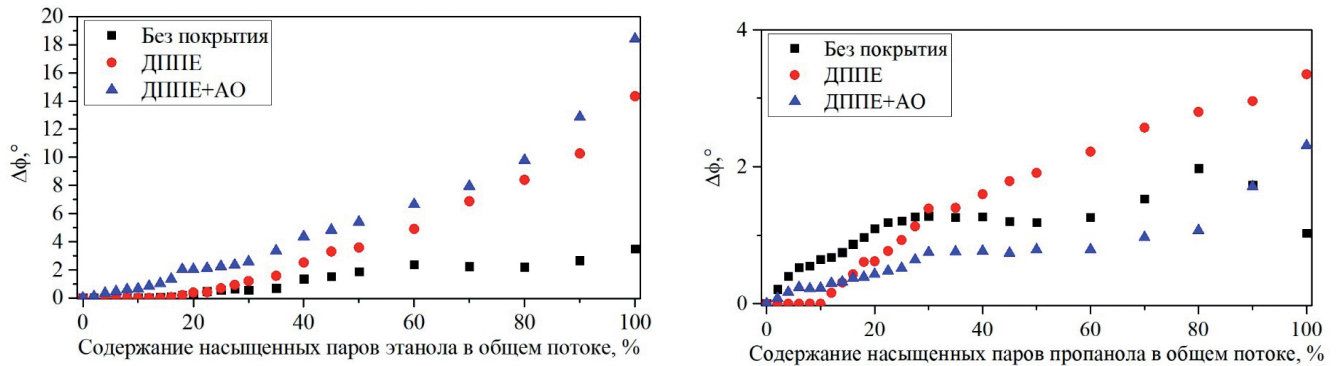


Рис. 8. Концентрационные зависимости изменения фазы акустической волны в акустической линии задержки на частоте 19.7 МГц для паров этанола и пропанола для чистой ЛЗ, ЛЗ с нанесенной пленкой ДППЕ и ЛЗ с нанесенной пленкой ДППЕ с иммобилизованным ферментом АО.

пленочном покрытии приводит к увеличению затухания акустической волны с 0.2 дБ до 1.3 дБ при 100% содержании паров этанола в потоке пробы. Затухание акустической волны в акустической ЛЗ с нанесенным пленочным покрытием с иммобилизованным ферментом АО при взаимодействии с парами пропанола составляет также 0.15 дБ.

На **Рис. 8** приведены концентрационные зависимости изменения фазы акустической волны в акустической линии задержки на частоте 19.7 МГц для паров этанола и пропанола для чистой ЛЗ, ЛЗ с нанесенной пленкой ДППЕ и ЛЗ с нанесенной пленкой ДППЕ с иммобилизованным ферментом АО. Воздействие паров пропанола на ЛЗ с нанесенным сенсорным покрытием без фермента и с ферментом приводит к фазовому сдвигу акустической волны в 2° и 3°, соответственно. Таким образом, у сформированного сенсорного покрытия практически отсутствует фазовая чувствительность к парам пропанола.

Воздействие паров этанола на ЛЗ без пленочного покрытия приводит к изменению фазы акустической волны на 3°. Наличие на поверхности ЛЗ пленочного покрытия без и с иммобилизованным ферментом приводит к увеличению максимального фазового сдвига до 14° и 19°, соответственно. При этом в диапазоне концентраций паров этанола в общем потоке пробы от 0 до 20% наличие пленки ДППЕ с иммобилизованным ферментом приводит к увеличению фазового отклика до 2°. Таким образом, показано, что сформированное сенсорное покрытие обладает селективной

чувствительностью к парам этанола. Селективность сформированного сенсорного покрытия основана на отличиях в каталитической активности используемого фермента АО по отношению к использованным спиртам [26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе была изучена морфология и сенсорные свойства пленок Ленгмюра-Блоджетт фосфолипидных молекул ДППЕ с иммобилизованными молекулами фермента АО к парам этилового и изопропилового спиртов. Методом атомно-силовой микроскопии было показано наличие фермента АО в сформированных пленочных покрытиях. В ходе исследования газочувствительности сформированных сенсорных покрытий показано, что наибольшим сенсорным откликом ЛБ-пленки обладают к парам этилового спирта. Так, максимальное изменение амплитуды и фазы акустической волны в акустической линии задержки в присутствии паров этанола составило 1.5 дБ и 19°, соответственно. При этом в области концентраций этанола в потоке пробы от 10 до 70% амплитудный отклик имеет характер близкий к линейному.

Это позволяет сделать вывод о возможности использования данного сенсорного покрытия для создания акустоэлектронного биосенсора этанола. Увеличение чувствительности подобных биосенсоров можно достичь путем варьирования таких технологических параметров, как количество слоев в пленке, а также количеством иммобилизованного фермента в каждом из слоев.

ЛИТЕРАТУРА

- Ernstgard L, Shibata E, Johanson G. Uptake and Disposition of Inhaled Methanol Vapor in Humans. *Toxicological Sciences*, 2005, 88(1):30-38.
- Kim Y-S, Park K-Y, Cho E-S. Thirteen-week inhalation toxicity study of 1-propanol in F344 rats. *Toxicology Reports*, 2021, 8:1839-1845.
- Fong JK, Dansby-Sparks RN, Lamb AC, Owen TW, Mushfiq M, Sampathkumaran U, Goswami K, Jensen SL, Xue ZL. Fluorescent-Dye Doped Thin-Film Sensors for the Detection of Alcohol Vapors. *Am. J. Anal. Chem.*, 2014, 5(9):566-580.
- Dalstein O, Tabo M, Alvarez E, Roux L, Garuz R, Pasquinelli M, Azzi L, Bendahan M, Aguir K, Loizillon J, Abbarchi M, Grosso D. Method to detect ethanol vapour in high humidity by direct reflection on a xerogel coating. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(4):4439-4446.
- Капин ВВ, Колесов ВВ, Крупенин СВ, Паршинцев АА, Решетиллов АН, Солдатов ЕС, Азев ВН. Молекулярный нанобиосенсор на основе фермента глюкозооксидазы. *РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*, 2013, 5(2):45-61.
- Решетиллов АН, Китова АЕ, Тарасов СЕ, Плеханова ЮВ, Быков АГ, Сандраморти АК, Кузнецова ИЕ, Колесов ВВ, Готовцев ПМ. Высокоточный полимер ПЭДОТ:ПСС – применение в биомедицинских и биоэлектрохимических системах. *РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*, 2020, 12(4):471-482. DOI: 10.17725/rensit.2020.12.471.
- Abolpour A, Sariri HR, Vianello F, Stevanato R. Enzyme immobilization: an update. *J Chem Biol*, 2013, 6:185-205.
- Nguyena NH, Kim M. An Overview of Techniques in Enzyme Immobilization. *Appl. Sci. Converg. Technol.*, 2017, 26(6):157-163.
- Li J, Rosilio V, Boissonnade M-M, Baszkin A. Adsorption of glucose oxidase into lipid monolayers: effect of a lipid headgroup charge. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2003, 29:13-20.
- Ohnuki H, Saiki T, Kusakari A, Endo H, Ichihara M, Izumi M. Incorporation of Glucose Oxidase into Langmuir-Blodgett Films. *Langmuir*, 2007, 23(8):4675-81.
- Bie J, Sepodes B, Fernandes PCB, Ribeiro MHL. Enzyme Immobilization and Co-Immobilization: Main Framework. *Advances and Some Applications Processes*, 2022, 10:494
- Vellekoop MJ. Acoustic wave sensors and their technology. *Ultrasonics*, 1998, 36:7-14.
- Jahanshahi P, Wei Q, Jie Z, Zalnezhad E. Three-dimensional analysis of surface acoustic resonator for ultra-high sensitive ethanol disclosure as non-invasive biosensor. *MOJ App Bio Biomech.*, 2017, 1(4):150-151.
- Guz L. Technical aspects of SAW gas sensors application in environmental measurements. *MATEC Web of Conferences*, 2019, 252:06007.
- Gorbachev I, Smirnov A, Ivanov G, Avramov I, Datsuk E, Venelinov T, Bogdanova E, Anisimkin V, Kolesov V, Kuznetsova I. Langmuir-Blodgett Films of Arachidic and Stearic Acids as Sensitive Coatings for Chloroform HF SAW Sensors. *Sensors*, 2023, 23:100.
- Ivanov GR, Avramov I. Langmuir-Blodgett Films from Fluorescently Labelled Phospholipids Deposited on Surface Acoustic Wave Devices. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, 1186(1):012007.
- Gorbachev I, Smirnov A, Ivanov GR, Venelinov T, Amova A, Datsuk E, Anisimkin V, Kuznetsova I, Kolesov V. Langmuir-Blodgett Films with Immobilized Glucose Oxidase Enzyme Molecules for Acoustic Glucose Sensor Application. *Sensors*, 2023, 23:5290.
- Giffney TJ, Ng YH, Aw KC. A Surface Acoustic Wave Ethanol Sensor with Zinc Oxide Nanorods. *Smart Materials Research*, 2011, 2012:5.
- Caseli L, Perinotto AC, Viitala T, Zucolotto V, Jr Oliveira ON. Immobilization of Alcohol Dehydrogenase in Phospholipid Langmuir-Blodgett Films to Detect Ethanol. *Langmuir*, 2009, 25:3057-3061.
- Vollhardt D, Fainerman VB. Progress in characterization of Langmuir monolayers by consideration of compressibility. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, 127:83-97.
- Necas D, Klapetek P, Valtr M. Estimation of roughness measurement bias originating from background subtraction. *Measurement Science and Technology*, 2020, 31:094010. DOI: 10.1088/1361-6501/ab8993.
- Necas D, Valtr M, Klapetek P. How levelling and scan line corrections ruin roughness

- measurement and how to prevent it. *Scientific Reports*, 2020, 10:15294.
23. Smirnov A, Anisimkin V, Krasnopolskaya L, Gulyi O, Sinev I, Simakov V, Golyskin A, Almyasheva N, Ageykin N, Kuznetsova I. Features of the formation of sensitive films based on mycelium of higher fungi for surface and plate acoustic waves gas sensors. *Sensors*, 2023, 23(4):2216.
24. Vonck J, Parcej DN, Mills DJ. Structure of Alcohol Oxidase from *Pichia pastoris* by Cryo-Electron Microscopy. *PLoS ONE*, 11(7):e0159476.
25. Мизгунова УМ, Тескер АЕ, Краснослободцева ЕА, Долманова ИФ. Ферментативное определение примесей метанола в водно-этанольных растворах с применением алкогольоксидазы. *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2, Химия*, 1998, 39(6):378-382.
26. Zakhari S. Overview: How Is Alcohol Metabolized by the Body? *Alcohol Research & Health*, 2006, 29(4):245-254.

Горбачев Илья Алексеевич

к.х.н.

ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

Москва 125009, Россия

E-mail: iliyagor36@gmail.com

Смирнов Андрей Владимирович

к.ф.-м.н.

ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

Москва 125009, Россия

E-mail: andre-smirnov-v@yandex.ru

DOI: 10.17725/rensit.2023.15.317

Голографический метод локализации движущегося подводного источника звука в присутствии интенсивных внутренних волн

¹Кузькин В.М., ²Пересёлков С.А., ³Грачев В.И., ²Ткаченко С.А., ²Ладыкин Н.В., ²Куцов М.В.

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, <http://www.gpi.ru/>
Москва 119991, Российская Федерация

²Воронежский государственный университет, <http://www.vsu.ru/>
Воронеж 394006, Российская Федерация

³Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, <http://www.cplire.ru/>
Москва 125009, Российская Федерация

E-mail: kumiov@yandex.ru, pereselkov@yandex.ru, grachev@cplire.ru, sega-th@mail.ru, ladykin.edu@yandex.ru, mkutsov.edu@yandex.ru

Поступила 04.07.2023, рецензирована 11.07.2023, принята 18.07.2023

Аннотация. В рамках численного эксперимента рассмотрена голографическая обработка шумоизлучения движущегося подводного источника звука в присутствии интенсивных внутренних волн, вызывающих горизонтальную рефракцию волн звукового поля. Интерференция невозмущенного и возмущенного полей формирует муаровую интерференционную картину (интерферограмму), маскирующую интерферограмму шумового источника. Регистрация муаровой интерферограммы с помощью двумерного преобразования Фурье позволяет разделить спектральные плотности невозмущенного и возмущенного полей. Это дает возможность реконструировать интерферограмму невозмущенного поля в присутствии интенсивных внутренних волн. Оценена относительная погрешность ее реконструкции. Проанализированы ошибки восстановления дальности и радиальной скорости источника, обусловленные горизонтальной рефракцией.

Ключевые слова: мелкое море, движущийся источник звука, интенсивные внутренние волны, горизонтальная рефракция, интерферограмма, голограмма

УДК 004.052.34

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-61-10024, <https://rscf.ru/project/23-61-10024/>. Численные расчеты интерферограммы звукового поля проведены С.А. Ткаченко при поддержке гранта Президента РФ МК-4846.2022.4.

Для цитирования: Кузькин В.М., Пересёлков С.А., Грачев В.И., Ткаченко С.А., Ладыкин Н.В., Куцов М.В. Голографический метод локализации движущегося подводного источника звука в присутствии интенсивных внутренних волн. РЭНСИТ: Радиозлектроника. Наносистемы. Информационные технологии, 2023, 15(3):317-326. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.317.

Holographic Method for Localization of a Moving Underwater Sound Source in the Presence of Intense Internal Waves

Venedikt V. Kuz'kin

Prokhorov Institute of General Physics of Russian Academy of Sciences, <http://www.gpi.ru/>
Moscow 119991, Russian Federation

E-mail: kumiov@yandex.ru

Sergey A. Pereselkov, Sergey A. Tkachenko, Nikolay V. Ladykin, Mikhail V. Kutsov

Voronezh State University, <http://www.vsu.ru/>
Voronezh 394006, Russian Federation

E-mail: pereselkov@yandex.ru, sega-th@mail.ru, ladykin.edu@yandex.ru, mkutsov.edu@yandex.ru

Vladimir I. Grachev

Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of RAS, <http://www.cplire.ru/>
Moscow 125009, Russian Federation

E-mail: grachev@cplire.ru

Received July 04, 2023, peer-reviewed July 11, 2023, accepted July 18, 2023

Abstract: Within the framework of a numerical experiment, the holographic processing of noise emission from a moving underwater sound source in the presence of intense internal waves, which cause horizontal refraction of sound field waves, is considered. The interference of the undisturbed and disturbed fields forms a moiré interference pattern (interferogram) that masks the interferogram of a noise source. Registration of a moiré interferogram using a two-dimensional Fourier transform makes it possible to separate the spectral densities of the unperturbed and perturbed fields. This makes it possible to reconstruct the interferogram of the unperturbed field in the presence of intense internal waves. The relative error of its reconstruction is estimated. The errors in reconstructing the range and radial velocity of the source due to horizontal refraction are analyzed.

Keywords: shallow sea, moving sound source, intense internal waves, horizontal refraction, interferogram, hologram

UDC 004.052.34

Acknowledgments: The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-61-10024, <https://rscf.ru/project/23-61-10024/>. Numerical calculations of the sound field interferogram were carried out by S.A. Tkachenko with the support of the grant of the President of the Russian Federation MK-4846.2022.4.

For citation: Venedikt M. Kuz'kin, Sergey A. Pereselkov, Vladimir I. Grachev, Sergey A. Tkachenko, Nikolay V. Ladykin, Mikhail V. Kutsov. Holographic Method for Localization of a Moving Underwater Sound Source in the Presence of Intense Internal Waves. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information Technology*, 2023, 15(3):317-326e. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.317.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (318)
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИНТЕНСИВНЫХ ВНУТРЕННИХ ВОЛН В МЕЛКОВОДНЫХ АКВАТОРИЯХ (319)
3. ОПИСАНИЕ ИНТЕНСИВНЫХ ВНУТРЕННИХ ВОЛН (319)
4. ФОРМИРОВАНИЕ ГОЛОГРАММЫ (320)
5. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ (321)
6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (325)

ЛИТЕРАТУРА (325)

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все больший интерес в акустике океана представляют работы по голографической интерферометрии с

применением двумерного преобразования Фурье (2D-FT) интерферограммы, позволяющей решать большой круг новых задач в области обработки гидроакустической информации [1-3]. Под интерферограммой понимается квадрат модуля принимаемого сигнала в переменных частота-время. Интерферограмма характеризуется волноводным инвариантом [4], который определяет угловой коэффициент наклона интерференционных полос. Угловой коэффициент устанавливает связь между частотным сдвигом интерференционных максимумов звукового поля и временем (расстоянием) при сохранении разности фаз между интерферирующими модами. Геометрия расположения локализованных полос определяется параметрами волновода, скоростью

и траекторией источника звука. На выходе интегрального преобразования (голограммы) спектральная плотность локализуется в узкой полосе в форме фокальных пятен, отвечающих интерференции мод различных номеров. На голограмме записываются амплитуды интерферирующих мод и разность фаз между ними во всех промежуточных состояниях, которые источник последовательно проходит за время наблюдения.

В работах [1-3] принималось, что океаническая среда является однородной, т.е. ее характеристики в пространственно-временной области неизменны. При наличии гидродинамических возмущений интерферограмму можно представить как сумму интерферограмм невозмущенного и возмущенного волновода. Преобразование 2D-FТ является линейным процессом, что позволяет голограмму рассматривать как линейную суперпозицию голограмм невозмущенного и возмущенного волновода. Если спектральные плотности невозмущенной и возмущенной голограмм разделяются, то обратное преобразование 2D-FТ к выделенным спектральным плотностям позволяет наблюдать интерферограммы невозмущенного и возмущенного полей.

Впервые успешное разделение невозмущенной и возмущенной голограмм продемонстрировано при обработке данных натурального эксперимента SWARM-95 на стационарных трассах [5,6], когда интенсивные внутренние волны (ИВВ) вызывали горизонтальную рефракцию и взаимодействие мод акустического поля источника [7]. В работах [8,9] данный эффект был теоретически описан и подтвержден результатами численного моделирования, были оценены погрешности восстановления интерферограмм невозмущенных полей.

В данной работе, обобщая результаты [8], в рамках численного моделирования рассмотрена голографическая обработка движущегося источника в поле ИВВ, обуславливающих горизонтальную рефракцию мод. Оценено влияние ИВВ на погрешность восстановления удаленности,

радиальной скорости (проекция скорости по направлению к приемнику) источника и интерферограммы невозмущенного поля.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИНТЕНСИВНЫХ ВНУТРЕННИХ ВОЛН В МЕЛКОВОДНЫХ АКВАТОРИЯХ

Интенсивные внутренние волны – гидродинамическое явление, широко распространенное в океанической среде. В мелководных акваториях они представляют собой цуги интенсивных короткопериодных колебаний водной поверхности постоянной плотности, трактуемые как цуги солитонов, которые распространяются в направлении береговой кромки. Причина их возникновения обусловлена внутренними приливами [10]. Согласно экспериментальным данным для цугов солитонов характерны параметры: скорость $u \sim 0.5-1$ м/с, промежутки затишья $\delta L \sim 5-10$ км, длина $L \sim 2-4$ км, период $D \sim 200-400$ м (расстояние между гребнями соседних солитонов), полуширина $\eta \sim 50-150$ м, амплитуда $B \sim 10-30$ м [11-13]. Цуги солитонов характеризуются: а) анизотропностью в горизонтальной плоскости, радиус кривизны фронта $r = 15-25$ км; б) квазисинусоидальностью в направлении распространения, т.е. пространственным узким спектром; в) синхронностью вертикальных смещений по глубине, что свидетельствует о доминировании первой гравитационной моды. Указанные свойства обуславливают горизонтальную рефракцию звуковых волн источника, если акустическая трасса расположена под малым углом к волновому фронту цуга солитонов [14,15].

3. ОПИСАНИЕ ИНТЕНСИВНЫХ ВНУТРЕННИХ ВОЛН

Примем, что скорость цуга солитонов направлена по нормали к трассе, расположенной вдоль горизонтальной оси X . Волновой фронт солитонов полагается плоским. В отсутствие возмущения океанической среды волновод считается горизонтально-однородным глубиной H . Невозмущенные значения величин обозначаются чертой сверху, а возмущенные

– тильдой. При сделанных обозначениях квадрат показателя преломления

$$n^2(x, y, z_q, t) = \bar{n}^2(z) + \tilde{n}^2(x, y, z, t), \quad (1)$$

где z_q – глубина приемника, t – время, ось y перпендикулярна оси X (правосторонняя декартова система координат). Под показателем преломления понимается отношение скоростей звука на поверхности $z = 0$ к значению скорости звука на рассматриваемой глубине. Согласно [16]

$$\tilde{n}^2(x, y, z_q, t) = -2QN^2(z_q)(z)(y, t). \quad (2)$$

Здесь $Q \approx 2.4 \text{ c}^2/\text{м}$ – константа, определяемая физическими свойствами воды; $N(z)$ – частота плавучести; $\Phi(z)$ – собственная функция первой гравитационной моды, нормированная на собственное значение на глубине приема; $\zeta(y, t)$ – отклонение поверхности от глубины, где $\Phi(z) = 1$. В силу выбранной геометрии задачи правая часть выражения (2) не зависит от координаты x . Огибающую пуга солитонов $\zeta(y, t)$ при пересечении трассы запишем в виде последовательности N различных солитонов с амплитудами B_n , сдвинутыми друг относительно друга на период D_n и распространяющимися со скоростями u_n

$$\zeta(y, t) = \sum_{n=1}^N -B_n \text{sech}^2[(y - D_n - u_n t) / \eta_n], \quad (3)$$

где η_n – полуширина n -го солитона на уровне 0.42 от максимума [10]. Знак минус означает, что возмущение показателя преломления направлено в сторону дна.

Учитывая малость \tilde{n}^2 по отношению к \bar{n}^2 , $\tilde{n}^2 \ll \bar{n}^2$, вещественную часть горизонтального волнового числа $h_m(x, z, t)$ (постоянной распространения) звукового поля моды номера m представим как

$$h_m(y, z, t) = \bar{h}_m + \tilde{h}_m(y, z, t), \quad (4)$$

где линейная поправка в рамках теории возмущений [14] определяется выражением

$$\tilde{h}_m(y, z, t) = \frac{\bar{k}_0^2}{2h_m} \int_0^H \bar{\Psi}_m^2(z) \tilde{n}^2(y, z, t) dz. \quad (5)$$

Здесь $\bar{k}_0^2 = \omega^2 / \bar{c}_0^2$ – квадрат волнового числа на глубине $z = 0$, $\omega = 2\pi f$ – циклическая частота; $\bar{\Psi}_m(z)$ – собственная функция m -й моды. Подставив (2) в (5), получаем

$$\tilde{h}_m(y, z, t) = -q_m \zeta(y, t), \quad (6)$$

где форма

$$q_m = \frac{Q\bar{k}_0^2}{h_m} \int_0^H \bar{\Psi}_m^2(z) N^2(z) \Phi(z) dz \quad (7)$$

– зависимость линейной поправки постоянной распространения от номера моды. Границы применимости метода возмущения ограничены амплитудами солитонов порядка несколько десятков метров, характерных для мелководных акваторий [14].

4. ФОРМИРОВАНИЕ ГОЛОГРАММЫ

Под полем широкополосного источника понимается звуковое давление в переменных частота-время. Интерферограмму излучения движущегося источника запишем в виде суммы мод

$$I(\omega, t) = |S(\omega)|^2 \sum_m \sum_n A_m(\omega, t) A_n^*(\omega, t) \exp[ih_{mn}(\omega)(r_0 + wt)] = \sum_m \sum_n I_{mn}(\omega, t), \quad m \neq n. \quad (8)$$

где $h_{mn}(\omega) = h_m(\omega) - h_n(\omega)$. Здесь $S(\omega)$ – спектр сигнала; $A_m(\omega, t)$ – амплитуда m -й моды; r_0 – начальное расстояние в момент времени $t_0 = 0$, w – радиальная скорость источника. Верхний индекс «*» обозначает комплексно-сопряженную величину. Цилиндрическое расхождение, модальное затухание и глубины расположения источника z_s и приемника z_q учитываются в амплитуде моды. Число мод равно M . Условие $m \neq n$ означает, что из интерферограммы вычтено среднее значение. Если эту операцию не выполнить до применения преобразования 2D-FT, то на голограмме в начале координат появится интенсивный пик.

Применим к интерферограмме (8) преобразование 2D-FT

$$F(\tau, \tilde{\nu}) = \sum_m \sum_n \int_0^{\Delta t} \int_{\omega_1}^{\omega_2} I_{mn}(\omega, t) \exp[i(\tilde{\nu}t - \omega\tau)] dt d\omega = \sum_m \sum_n F_{mn}(\tau, \tilde{\nu}). \quad (9)$$

Здесь τ и $\tilde{\nu} = 2\pi\nu$ – время и круговая частота голограммы; $\omega_{1,2} = \omega_0 \pm (\Delta\omega/2)$, $\Delta\omega$ – полоса, ω_0 – средняя частота спектра; Δt – время наблюдения. Ограничимся линейным приближением волноводной дисперсии

$$h_m(\omega) = h_m(\omega_0) + \frac{dh_m(\omega_0)}{d\omega}(\omega - \omega_0). \quad (10)$$

Полагая амплитудный спектр сигнала $|S|$ и амплитуду A_m с изменением частоты ω медленно меняющимися по сравнению с быстро осциллирующим множителем $\exp[ih_m(\omega)(r_0 + w\tau)]$, для парциальной голограммы $F_{mn}(\tau, \tilde{\nu})$ (9) получаем [2]

$$F_{mn}(\tau, \tilde{\nu}) = |S(\omega_0)|^2 A_m(\omega_0) A_n^*(\omega_0) \Delta\omega \Delta t \exp[ii_{mn}(\tau, \tilde{\nu})] \times \sin\left\{\left[r_0 \frac{dh_m(\omega_0)}{d\omega} - \tau\right] \frac{\Delta\omega}{2}\right\} \sin\left\{\left[wh_m(\omega_0) + \tilde{\nu}\right] \frac{\Delta t}{2}\right\} \times \frac{1}{\left[r_0 \frac{dh_m(\omega_0)}{d\omega} - \tau\right] \frac{\Delta\omega}{2} \left[wh_m(\omega_0) + \tilde{\nu}\right] \frac{\Delta t}{2}}, \quad (11)$$

где фаза

$$\Phi_{mn}(\tau, \tilde{\nu}) = \left(\frac{\tilde{\nu}\Delta t}{2} - \tau\omega_0\right) + h_m(\omega_0)\left(\frac{\Delta t}{2}w + r_0\right). \quad (12)$$

В (11) положено приближение $r_0 \gg w\Delta t$.

Спектральная плотность (9) локализована в двух узких областях в форме фокальных пятен. Они расположены: в первом и третьем квадрантах, если источник приближается к приемнику, $w < 0$; во втором и четвертом квадрантах, если источник удаляется от приемника, $w > 0$. Область локализации содержит $(M - 1)$ основных максимумов с координатами $(\tau_\mu, \tilde{\nu}_\mu)$, расположенными на прямой $\tilde{\nu} = \tilde{\varepsilon}\tau$. Здесь $\mu = \overline{1, M-1}$ – номер фокального пятна. В точках с координатами $(\tau_\mu, \tilde{\nu}_\mu)$ суммируются $(M - \mu)$ основных пиков. Угловой коэффициент $\tilde{\varepsilon} = 2\pi\varepsilon$ можно также представить в форме $\tilde{\varepsilon} = -\delta\omega / \Delta t$, где $\delta\omega$ – частотный сдвиг максимума интерферограммы за время δt . Линейные размеры фокальных пятен $\delta\tau, \delta\tilde{\nu}$ вдоль осей $\tau, \tilde{\nu}$ не зависят от их номеров и равны: $\delta\tau = 4\pi/\Delta\omega, \delta\tilde{\nu} = 4\pi / \Delta t$ [2].

По первому фокальному пятну, ближайшему к началу координат, радиальная скорость и начальное расстояние оцениваются как

$$\dot{w} = -\kappa_{w1}\tilde{\nu}_1, \quad \dot{r}_0 = \kappa_{r1}\tau_1, \quad (13)$$

где

$$\kappa_{w1} = (M - 1)[h_{1M}(\omega_0)]^{-1}, \quad (14)$$

$$\kappa_{r1} = (M - 1)[dh_{1M}(\omega_0)/d\omega]^{-1}.$$

Восстановленные параметры источника, в отличие от истинных значений, обозначены точкой сверху.

Голографическая обработка реализуется следующим образом. За время наблюдения Δt в полосе излучения $\Delta\omega$ вдоль интерференционных полос квазикогерентно накапливаются J независимых реализаций длительностью t_1 с временным интервалом t_2 между ними: $J = \Delta t / (t_1 + t_2)$. Реализации независимы, если $t_2 > 2\pi/\Delta\omega$. Формируется интерферограмма $I(\omega, t)$ и к ней применяется преобразование 2D-FT.

В общем случае преобразование 2D-FT функции совершенно не похоже на саму функцию. Тем не менее, голограмма является однозначным представлением интерферограммы. Обращение, осуществляемое посредством обратного применения преобразования 2D-FT, восстанавливает интерферограмму.

5. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для возможности сравнения результатов голографической обработки для случаев неподвижного и движущегося источника в поле ИВВ, обуславливающих горизонтальную рефракцию звуковых волн, данные моделирования выбраны те же, что в работе [8].

Распределение скорости звука по глубине приведено на **Рис. 1**. Рассматривались два диапазона частот: $f_1 = 100-120$ Гц и $f_2 = 300-320$ Гц. Параметры жидкого поглощающего

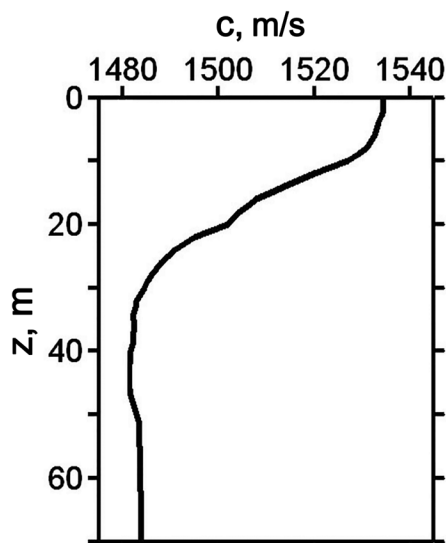


Рис. 1. Невозмущенный профиль скорости звука.

Таблица 1

Частота $f_0 = 110$ Гц.

Номера мод, m	1	2	3	4
$h_m, \text{м}^{-1}$	0.4635	0.4557	0.4450	0.4310
$(dh_m/d\omega) \cdot 10^{-4}, \text{с/м}$	6.7624	6.8085	6.9014	7.0912

Таблица 2

Частота $f_0 = 310$ Гц.

Номера мод, m	1	2	3	4	5
$h_m, \text{м}^{-1}$	1.3123	1.3073	1.3006	1.2920	1.2826
$(dh_m/d\omega) \cdot 10^{-4}, \text{с/м}$	6.7511	6.7619	6.7813	6.7973	6.8080
Номера мод, m	6	7	8	9	10
$h_m, \text{м}^{-1}$	1.2730	1.2630	1.2525	1.2403	1.2258
$(dh_m/d\omega) \cdot 10^{-4}, \text{с/м}$	6.8150	6.8312	6.8753	6.9703	7.0574

дна: отношение плотности грунта и воды $\rho = 1.8$; для первого диапазона частот комплексный показатель преломления $n = 0.84(1 + i0.03)$, для второго – $n = 0.84(1 + i0.05)$. В частотном диапазоне f_1 поле формировалось четырьмя модами, в частотном диапазоне f_2 – десятью модами. Постоянные распространения мод $h_m(\omega_0)$ и их производные по частоте $dh_m(\omega_0)/d\omega$ на средних частотах спектра $f_0 = 110, 310$ Гц приведены в **Таблицах 1, 2**.

В начальный момент времени $t_0 = 0$ расстояние между источником и одиночным приемником $x_0 = 10$ км, источник приближается к приемнику вдоль горизонтальной оси x . Источник расположен на глубине $z_s = 20$ м, приемник – на глубине $z_q = 45$ м. Радиальная скорость источника $w = -1$ м/с. Задавался равномерный спектр. Импульсы длительностью $t_1 = 4$ с (шаг дискретизации по частоте 0.25 Гц) звукового давления регистрировались с периодичностью $t_* = 5$ с, ($t_* = t_1 + t_2$). В качестве модели возмущения (3) выбран цуг, состоящий из трех одинаковых солитонов, движущейся по нормали к трассе. Параметры солитона: амплитуда $B = 20$ м, ширина $\eta = 200$ м, скорость $u = 0.7$ м/с, период $D = 250$ м. Ширина фронта возмущения превышает длину трассы. Время наблюдения $\Delta t = 20$ мин, за это время цуг солитонов полностью пересекал трассу. При выбранной модели спектра интерферограмма невозмущенного поля в отсутствие возмущения с точностью до постоянного множителя воспроизводит передаточную функцию волновода. Звуковое поле в точке приема рассчитывалось в рамках

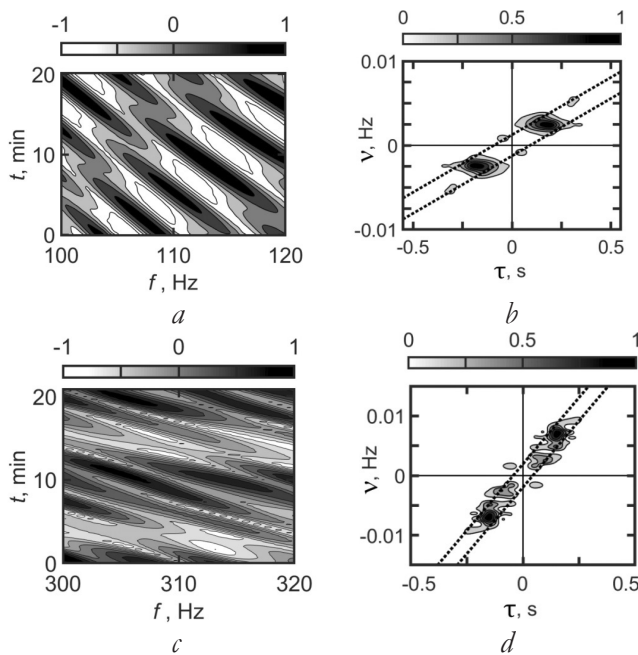


Рис. 2. Нормированные интерферограммы (а, с) и голограммы (b, d) в отсутствие возмущения: (а, b) – частотный диапазон f_1 , (с, d) – частотный диапазон f_2 .

подхода вертикальные моды и параболическое уравнение в горизонтальной плоскости [14].

Результаты моделирования приведены на **Рис. 2-5**. На голограммах пунктиром показана полоса, в которой сосредоточена спектральная плотность принимаемого сигнала. Линейные размеры полосы: $\delta\tau \approx 0.15$ с, $\delta\nu \approx 0.002$ Гц, что согласуется с теоретическими оценками размеров фокальных пятен $\delta\tau = 0.1$ с, $\delta\nu = 0.0017$ Гц [2].

На **Рис. 2** представлены интерферограммы и модули голограмм невозмущенных полей в отсутствие пересечения цугом солитонов трассы. С увеличением частоты возрастает изрезанность интерференционной картины, состоящей из локализованных наклонных полос, и число фокальных пятен на голограмме, что объясняется возрастанием числа мод. Угловые коэффициенты интерференционных полос: $\delta f/\delta t \approx -0.015 \text{ с}^{-2}$ (диапазон частот f_1) и $\delta f/\delta t \approx -0.040 \text{ с}^{-2}$ (диапазон частот f_2).

Координаты пика первого фокального пятна: $\tau_1 = 1.30 \cdot 10^{-1}$ с, $\nu_1 = 1.79 \cdot 10^{-3}$ Гц (Δf_1); $\tau_1 = 4.08 \cdot 10^{-2}$ с, $\nu_1 = 1.54 \cdot 10^{-3}$ Гц (Δf_2). Согласно (15) и данным Таблиц 1,2 восстановленные параметры источника:

$$\dot{w} = -1.0 \text{ м/с}, \dot{x}_0 = 11.8 \text{ км} (f_1);$$

$$\dot{w} = -1.0 \text{ м/с}, \dot{x}_0 = 12.0 \text{ км} (f_2).$$

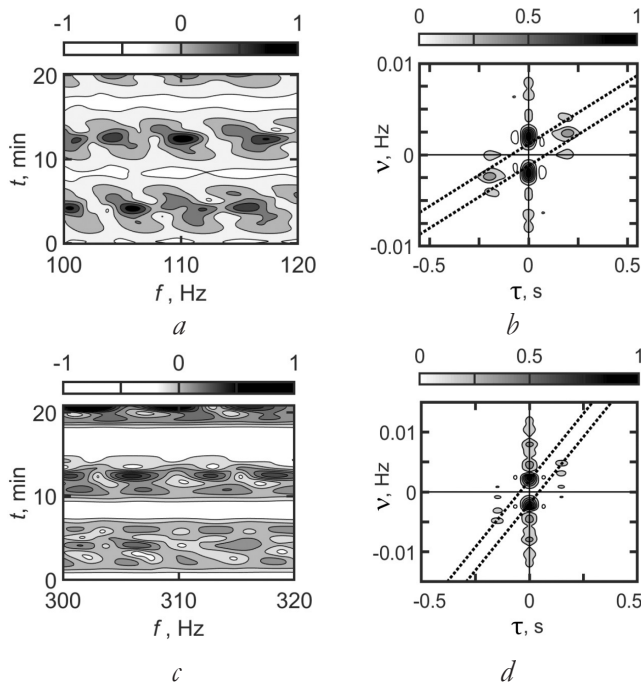


Рис. 3. Нормированные муаровые интерферограммы (a, c) и голограммы (b, d) в присутствии возмущения: (a, b) – частотный диапазон f_1 , (c, d) – частотный диапазон f_2

Муаровые интерферограммы и модули голограмм при пересечении пучком солитонов трассы показаны на **Рис. 3**. Возмущение водной среды вызывает изменение показателя преломления. Это приводит к преобразованию интерференционных полос и изменению конфигурации спектральных плотностей голограмм. На муаровых интерферограммах (Рис. 3a,b) появляются горизонтальные полосы шириной $\Delta T_1 \approx 5.6$ мин (f_1), $\Delta T_2 \approx 5.9$ мин (f_2) с квазипериодической структурой расположения фокальных пятен. Линейные размеры фокальных пятен: $\delta f_1 \approx 2.4$ Гц, $\delta t_1 \approx 1.1$ мин (f_1) и $\delta f_2 \approx 2.8$ Гц, $\delta t_2 \approx 1.1$ мин (f_2). Масштабы периодичности максимумов фокальных пятен: $\delta A_1 \approx 5.6$ Гц, $\delta T_1 \approx 8.3$ мин (f_1) и $\delta A_2 \approx 6.8$ Гц, $\delta T_2 \approx 8.1$ мин (f_2). Хотя значения параметров фокальных пятен на интерферограммах примерно те же, что и в случае неподвижного источника, интерферограммы заметно различаются по контрастности и симметричности расположения горизонтальных интерференционных полос [8]. На голограммах (Рис. 3b,g) спектральная плотность в форме фокальных пятен сосредоточена преимущественно на оси

частоты, что дает представление о влиянии рефрагированного сигнала.

В отличие от муаровых интерферограмм, конфигурация расположения фокальных пятен на голограммах позволяет отдельно наблюдать спектральные плотности невозмущенного и возмущенного полей. Под невозмущенным и возмущенным полями в присутствии ИВВ понимаются поля, формируемые прямым и рефрагированным сигналами. В натуральных условиях, когда пучок состоит из солитонов разной формы и различными параметрами, это, естественно, будет приводить к снижению контрастности интерференционной картины и расширению области расположения фокальных пятен на голограмме.

Результаты очищения спектральных плотностей голограмм от возмущенного поля в окрестности оси частоты ν и их образ Фурье приведены на **Рис. 4**. Форма расположения спектральных плотностей на голограммах невозмущенного волновода (Рис. 2bg) и восстановленных при наличии ИВВ (Рис. 4bg), близки между собой. Координаты пика первого фокального пятна оцениваются как: $\tau_1 = 1.50 \cdot 10^{-1}$ с, $\nu_1 = 2.05 \cdot 10^{-3}$ Гц (f_1); $\tau_1 = 4.08 \cdot 10^{-2}$

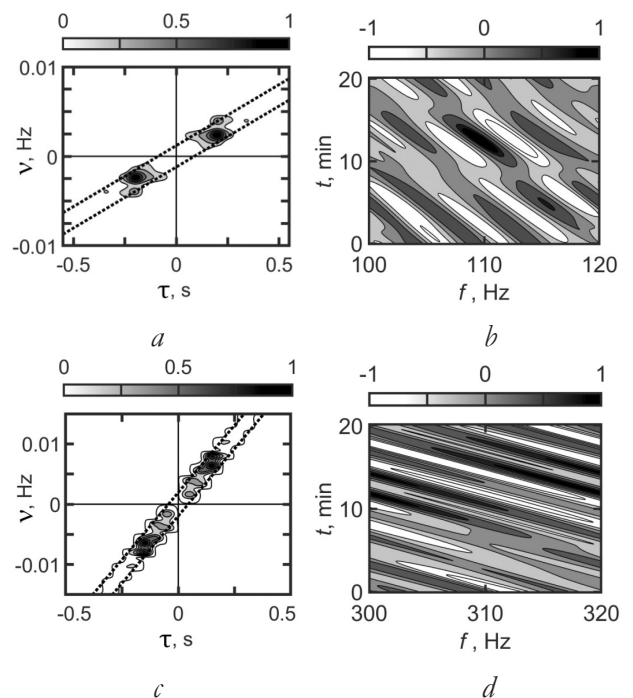


Рис. 4. Нормированные отфильтрованные модули голограмм (a, c) невозмущенного поля и восстановленные по ним интерферограммы (b, d): (a, b) – частотный диапазон Δf_1 , (c, d) – частотный диапазон Δf_2

с, $\nu_1 = 1.54 \cdot 10^{-3}$ Гц (f_2). Согласно (15) и данным Таблиц 1, 2 восстановленные параметры источника

$$\dot{w} = -1.2 \text{ m/s}, \dot{x}_0 = 13.7 \text{ km} (f_1);$$

$$\dot{w} = -1.0 \text{ m/s}, \dot{x}_0 = 12.0 \text{ km} (f_2).$$

Для частотного диапазона f_1 возмущение приводит к увеличению погрешности восстановления параметров источника, для частотного диапазона f_2 присутствие возмущения не влияет на погрешность восстановления параметров источника. Это объясняется усилением влияния горизонтальной рефракции волн на формирование звукового поля источника с понижением частоты [14]. Восстановленные интерферограммы невозмущенного поля в присутствие пуга солитонов представлены на Рис. 4*b,d*. Угловые коэффициенты интерференционных полос оцениваются $\delta f / \delta t \approx -0.017 \text{ c}^{-2} (\Delta f_1)$ и $\delta f / \delta t \approx -0.042 \text{ c}^{-2} (\Delta f_2)$, что близко к их значениям в отсутствие возмущения среды.

Степень близости двумерных интерферограмм невозмущенных полей в отсутствие и в присутствие ИВВ будем оценивать по близости их одномерных интерферограмм, являющихся горизонтальным сечением для фиксированного момента времени. При

выбранной модели равномерного спектра сигнала одномерные интерферограммы с точностью до постоянного множителя равны передаточным функциям волновода в отсутствие и при наличии возмущения. На Рис. 5 приведены одномерные нормированные спектральные плотности интерферограмм невозмущенных полей в отсутствие возмущения (сплошная линия) и реконструированные при его наличии (точки) для момента времени $t = 10$ мин. Нормированная величина обозначена сверху значком «крышка». Погрешность восстановления интерферограмм оценивалась как

$$d(t) = \frac{\sum_{j=1}^J |I_1(f_j, t) - I_2(f_j, t)|}{\sum_{j=1}^J |I_1(f_j, t)|}, \quad (15)$$

где число отсчетов $J = 80$. Здесь $I_{1,2}$ – одномерная интерферограмма невозмущенного поля для момента времени t в отсутствие возмущения и восстановленная при его наличии соответственно. Для диапазона частот f_1 ошибка $d = 0.45$, для диапазона частот $f_2 - d = 0.60$. По сравнению с неподвижным источником [8] погрешность возросла в 3.7 раз и в 6.2 раза для диапазонов частот f_1 и f_2 соответственно. Указанное различие величин погрешностей объясняется

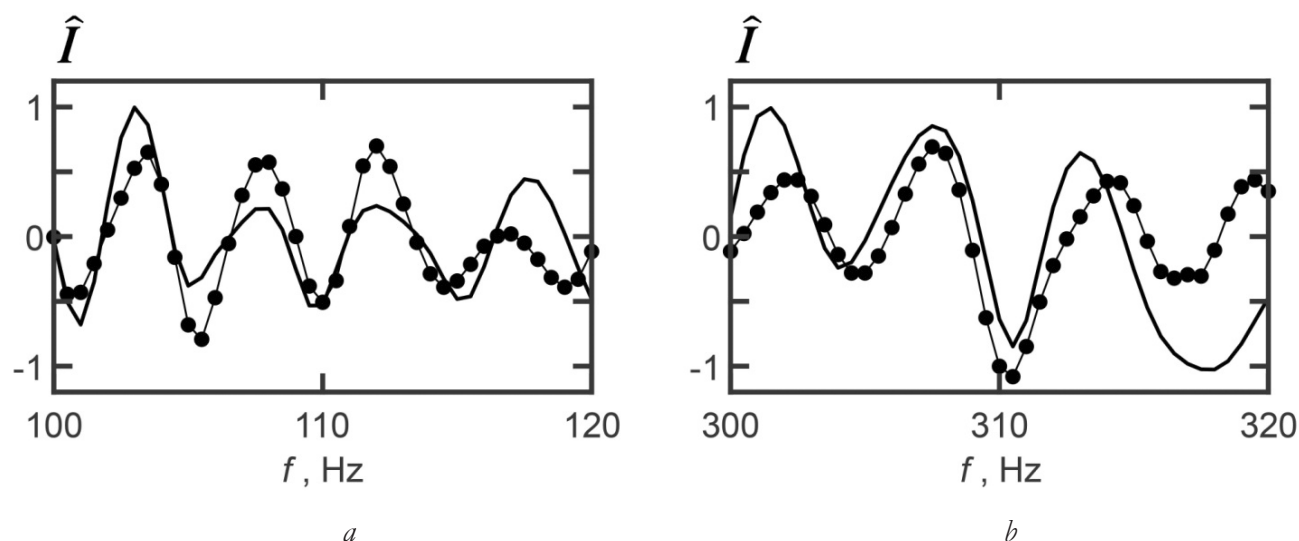


Рис. 5. Зависимости нормированных одномерных интерферограмм невозмущенных полей \hat{I} от частоты f в отсутствие возмущения (сплошная линия) и реконструированные при его наличии (точки): (а) частотный диапазон f_1 , (б) частотный диапазон f_2 .

различным характером изменчивости среды. При неподвижном источнике имеет место временная изменчивость среды, а при движущемся источнике – пространственно-временная изменчивость. Заметим, что погрешность (16) зависит от выбранного момента времени.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках численного моделирования продемонстрирована устойчивость голографического метода локализации движущегося широкополосного источника звука в присутствии ИВВ, обуславливающих горизонтальную рефракцию звуковых волн. Устойчивость обработки основана на том, что на голограмме спектральные плотности невозмущенного и возмущенного полей не перекрываются, так что каждую из них можно наблюдать отдельно. Фильтрация этих областей дает возможность с минимальными искажениями восстановить голограмму невозмущенного поля движущегося источника в присутствии ИВВ, чтобы оценить его параметры. С увеличением частотного диапазона погрешность восстановления удаления и радиальной скорости источника уменьшается. Применение к невозмущенной голограмме обратного преобразования 2D-FT позволяет реконструировать интерферограмму невозмущенного поля в присутствии ИВВ. Интерферограммы невозмущенного поля в отсутствие и в присутствии ИВВ различаются по контрастности, но их угловые коэффициенты интерференционных полос сопоставимы по величине.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cockrell KL, Schmidt H. Robust passive range estimation using the waveguide invariant. *Acoust. Soc. Am.*, 2010, 127(5):2780-2789; doi: 10.1121/1.3337223.
2. Kuznetsov GN, Kuz'kin VM, Pereselkov SA, Kaznacheev IV. Noise source localization in shallow water. *Phys. Wave Phenom.*, 2017, 25(2):156-163; doi: 10.3103/S1541308X17020145.
3. Emmetiere R, Bonnel J, Gehant M, Cristol X, Chonavel T. Understanding deep-water striation patterns and predicting the waveguide invariant as a distribution depending on range and depth. *Acoust. Soc. Am.*, 2018, 143(6):3444-3454; doi: 10.1121/1.5040982.
4. Chuprov SD. *Interference structure of a sound field in a layered ocean. Ocean Acoustics. Current State.* Moscow, Nauka Publ., 1982, pp. 71-91.
5. Apel J, Badiey M, Chiu C, Finette S, Headrick RH, Kemp J, Lynch J, Newhall A, Orr M, Pasewark B, Tielburger D, Turgut A, Heydt KVD, Wolf S. An overview of the SWARM 1995 shallow-water internal wave acoustic scattering experiment. *IEEE J. Ocean. Eng.*, 1997, 22:465-500; doi: 10.1109/48.611138.
6. Frank SD, Badiey M, Lynch J, Siegmann W. Analysis and modeling of broadband airgun data influenced by nonlinear internal waves. *J. Acoust. Soc. Am.*, 2004, 116(6):3404-3422; doi: 10.1121/1.1819499.
7. Badiey M, Kuz'kin VM, Pereselkov SA. Interferometry of hydrodynamics of oceanic shelf caused by intensive waves. *Fundam. Prikl. Gidrofiz.*, 2020, 13(1):45-55; doi: 10.7868/S2073667320010050.
8. Kaznacheeva ES, Kuz'kin VM, Pereselkov SA. Interferometric processing of hydroacoustic information in the presence of intense internal waves. *Phys. Wave Phenom.*, 2021, 29(3):278-284; doi: 10.3103/S1541308X21030067.
9. Kuz'kin VM, Lyakhov GA, Pereselkov SA, Kaznacheeva ES. The information transmission through random-inhomogeneous ocean environment. *Fundam. Prikl. Gidrofiz.*, 2021, 14(2):54-64; doi: 10.7868/S2073667321020052.
10. Коняев КВ, Сабинин КД. *Волны внутри океана.* Санкт-Петербург, Гидрометеиздат, 1992, 271 с.
11. Zhou J, Zhang XZ, Rogers PH. Resonant interaction of sound wave with internal solitons in the coastal zone. *Acoust. Soc. Am.*, 1991, 90(4):2042-2053; doi: 10.1121/1.401632.
12. Hsu MK, Liu AK, Liu C. An study of internal waves in the China seas and yellow sea using SAR. *Continental Shelf Research*, 2000, 20(4-5):389-410; doi: 10.1016/S0278-4343(99)00078-3.
13. Li X, Clemente-Colon P, Friedman KS. Estimating oceanic mixed-layer depth from

- internal wave evolution observed from Radarsat-1 SAR. *Johns Hopkins APL Technical Digest.*, 2000, 21(1):130-135.
14. Katsnel'son BG, Pereselkov SA. Low-frequency horizontal acoustic refraction caused by internal wave solitons in a shallow sea. *Acoust. Phys.* 2000, 46(6):684-691; doi: 10.1134/1.1326723.
15. Oba R, Finette S. Acoustic propagation through anisotropic internal wave fields: transmission loss, cross-range coherence, and horizontal refraction. *Acoust. Soc. Am.*, 2002, 111(2):769-784; doi: 10.1121/1.1434943.
16. Flatte SM (ed.) *Sound transmission through a fluctuating ocean*. Cambridge University Press, 1979, 299 p.

Кузькин Венедикт Михайлович

д.ф.-м.н.

ИОФ им. А.М. Прохорова РАН
38, ул. Вавилова, Москва 119991, Россия
E-mail: kumiov@yandex.ru

Пересёлков Сергей Алексеевич

д.ф.-м.н.

Воронежский государственный университет
1, Университетская пл., Воронеж 394018, Россия
E-mail: pereselkov@yandex.ru

Грачев Владимир Иванович

к.ф.-м.н., с.н.с.

ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН
11/7, ул. Моховая, Москва 125009, Россия
E-mail: grachev@cplire.ru

Ткаченко Сергей Александрович

инженер

Воронежский государственный университет
1, Университетская пл., Воронеж 394018, Россия
E-mail: sega-th@mail.ru

Ладыкин Николай Владимирович

инженер

Воронежский государственный университет
1, Университетская пл., Воронеж 394018, Россия
E-mail: ladykin.edu@yandex.ru

Куцов Михаил Викторович

к.ф.-м.н.

Воронежский государственный университет
1, Университетская пл., Воронеж 394018, Россия
E-mail: mkutsov.edu@yandex.ru

DOI: 10.17725/rensit.2023.15.327

Оценка качества изображений, полученных дистанционным зондированием

Кокошкин А.В., Новичихин Е.П.

Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязинский филиал, <http://fireras.su/>

Фрязино 141190, Московская область, Российская Федерация

E-mail: shvarts65@mail.ru, epnov@mail.ru

Поступила 28.03.2023, рецензирована 03.04.2023, принята 10.04.2023

Представлена действительным членом РАЕН А.А. Потаповым

Аннотация: Предложено тестирование восстановленных цифровых изображений методами интерполяции последовательно вычисляемого спектра Фурье, сплайн-интерполяции, методом проекций на выпуклые множества (projections onto convex sets) и методом амплитудных итераций. Задача представляет собой реконструкцию смоделированной по случайно-равномерному закону разреженности (отсутствует 90 процентов информации). Кроме известных оценок качества изображений вводятся новые – мера гистограммного подобия, среднеквадратичное отклонение разницы фазовых спектров. Показано, что предложенные критерии эффективны для оценки качества полученных дистанционным зондированием изображений.

Ключевые слова: дистанционное зондирование, обработка изображений, объективная оценка эффективности методов восстановления, мера гистограммного подобия, среднеквадратичное отклонение разницы фазовых спектров

УДК 621.397

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН № 075-01110-23-01.

Для цитирования: Кокошкин А.В., Новичихин Е.П. Оценка качества изображений, полученных дистанционным зондированием. РЭНСИТ: Радиозлектроника. Наносистемы. Информационные технологии, 2023, 15(3):327-334. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.327.

Evaluation of images quality obtained by remote sensing

Alexander V. Kokoshkin, Evgeny P. Novichikhin

Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of RAS, Fryazinsky branch, <http://fireras.su/>
Fryazino 141190, Moscow region, Russian Federation

E-mail: shvarts65@mail.ru, epnov@mail.ru

Received March 28, 2023, peer-reviewed April 03, 2023, accepted April 10, 2023

Abstract: Testing of digital images restoration by methods of sequentially calculated Fourier spectrum interpolation, spline interpolation, projections onto convex sets and amplitude iterations is proposed. The task is a reconstruction of the sparseness modeled according to the randomly uniform law (90 percent of the information is missing). In addition to the well-known image quality estimates, new ones are introduced - a measure of histogram similarity, the rms deviation of the difference in phase spectra. It is shown that the proposed criteria are effective for assessing the quality of images obtained by remote sensing.

Keywords: remote sensing, image processing, objective evaluation of the efficiency of reconstruction methods, measure of histogram similarity, standard deviation of phase spectrum difference

UDC 621.397

Acknowledgments: The work was carried out within the framework of the state task of the Kotelnikov IRE of RAS No. 075-01110-23-01.

For citation: Alexander V. Kokoshkin, Evgeny P. Novichikhin. Evaluation of images quality obtained by remote sensing. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information Technology*, 2023, 15(3):327-334e. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.327.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (328)
 2. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ К РАЗРЕЖЕННЫМ ИЗОБРАЖЕНИЯМ (328)
 3. ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ВОССТАНОВЛЕНИЯ РАЗРЕЖЕННЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ (329)
 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (333)
- ЛИТЕРАТУРА (334)

1. ВВЕДЕНИЕ

В системах дистанционного зондирования (ДЗ), в различных диапазонах электромагнитных волн, полученные данные зачастую представлены в виде цифровых изображений. При решении практических задач эти изображения обрабатываются тем или иным методом. Задачи могут быть чрезвычайно разнообразны: восстановление дефокусированного частично затененного изображения, борьба с шумами, увеличение пространственного разрешения, поиск информации об искажающей аппаратной функции, реконструкция утерянных данных (лакун) и др. [1-5]. Таким образом, объективная оценка эффективности работы методов восстановления чрезвычайно актуальна, поскольку является важной частью систем обработки изображений, получаемых при ДЗ.

В настоящей работе предлагаются новые критерии объективной оценки качества реконструированных изображений относительно исходного "идеального" (неискаженного). Применение известных и новых объективных оценок качества изображений позволяет оценить конкурентоспособность методов обработки изображений в системах дистанционного зондирования. Здесь алгоритмы реконструкции применяются к разреженным изображениям (из неравномерно расположенных выборок). Т.е. к таким изображениям, по всему полю которых имеется в наличии только некоторое количество их элементов, в то время как большинство элементов отсутствует. Моделируется высокая степень разреженности

(отсутствует 90 процентов информации). Для восстановления цифровых изображений используются методы, разработанные в ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН. В работах [6,7,8,9] подробно описаны алгоритмы для метода интерполяции последовательно вычисляемого спектра Фурье (МИПВС), метода проекций на выпуклые множества (projections onto convex sets, POCS) и метода амплитудных итераций (МАИ), адаптированные для реконструкции разреженных двумерных сигналов.

Дополнительно, в качестве идеологической альтернативы методам, работающим в частотной области, в нашем исследовании применяется сплайн-интерполяция [10,11]. Физический смысл этого метода заключается в том, что для произвольного набора опорных точек (узлов) решается система линейных уравнений, моделирующая поведение изогнутой упругой пластинки. В результате получается соотношение, описывающее двумерную сплайн-поверхность. Такой подход обладает определённой универсальностью и может быть применен для сравнительного анализа.

2. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ К РАЗРЕЖЕННЫМ ИЗОБРАЖЕНИЯМ

В качестве примера, для иллюстрации эффективности работы методов реконструкции разреженных изображений используем аэрокосмическое изображение прищвартованного в порту города Сан-Диего (США) авианосца "Midway", превращённого с 1998 года в корабль-музей (размер 1296 на 558 пикселей) на **Рис. 1**. Для этого используется общедоступная Яндекс-карта.

Непосредственно при моделировании разреженности и последующей обработке используется фрагмент исходного изображения **Рис. 1** – область вблизи кормы авианосца размером 256 на 256 пикселей (**Рис. 2a**). На **Рис. 2b** показано разреженное изображение, где 90



Рис. 1. Исходное аэрокосмическое изображение (размер 1296 на 558 пикселей).

процентов информации удалено по случайно-равномерному закону (чёрный цвет). В отличие от предыдущих работ здесь для моделирования разреженности (в программе на языке Delphi), применяется "маска". Это позволяет не производить сдвиг яркостей вверх, чтобы резервировать "нулевую" интенсивность под "места отсутствия информации", и тем самым не вносить, хоть и небольшое, но сжатие диапазона яркостей. На Рис. 2*c* показано восстановление Рис. 2*b* с помощью МИПВС (128 гармоник, 1

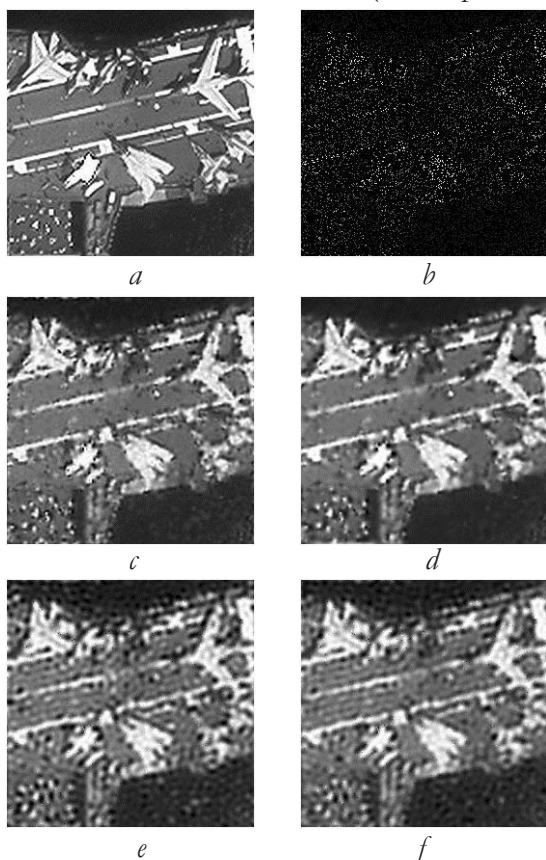


Рис. 2. Фрагмент исходного изображения рис. 1 (размер 256 на 256 пикселей) – (a); разреженное изображение (90 процентов информации Рис. 2a отсутствует) – (b); восстановление Рис. 2b с помощью МИПВС – (c); восстановление Рис. 2b с помощью сплайна – (d); восстановление Рис. 2b с помощью POCS – (e); восстановление Рис. 2b с помощью МАИ – (f).

итерация). Рис. 2*d* демонстрирует реконструкцию Рис. 2*b* с помощью сплайна. Восстановление Рис. 2*b* с помощью POCS (частотное окно радиусом 31 гармоника, 2500 итераций) изображено на Рис. 2*e*. И, наконец, интерполяцию разреженности Рис. 2*b* с помощью МАИ (частотное окно радиусом 31 гармоника, 2500 итераций) можно увидеть на Рис. 2*f*.

3. ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ВОССТАНОВЛЕНИЯ РАЗРЕЖЕННЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ

Эксперт-наблюдатель может визуально сравнить эффективность работы методов. Наиболее "похожими" на "идеальный" Рис. 2*a* являются реконструкции с помощью МИПВС (Рис. 2*c*) и с помощью сплайна (Рис. 2*d*). Восстановление разреженного изображения с помощью POCS (Рис. 2*e*) и с помощью МАИ (Рис. 2*f*) происходит заметно хуже, чем у двух первых конкурирующих методов. Частично объяснить это можно относительно малым рабочим частотным окном радиусом 31 гармоники. Дело в том, что если задать частотное окно значительно шире, то на реконструированных изображениях, помимо кажущегося повышения резкости, появляется значительно больше мешающих артефактов.

Чтобы адекватно оценить эффективность работы методов необходимо вычислить критерии качества. **Таблица 1** показывает объективные оценки качества реконструированных изображений [1,12]: МСП – мера структурного подобия, ОР – оценка резкости, СК – средний контраст, СКО1 – среднее квадратичное отклонение от своего среднего значения, СКО2 – среднее квадратичное отклонение

Таблица 1
Объективные оценки качества реконструированных изображений

	Исходное	МИПВС	Сплайн	POCS	МАИ
мера структурного подобия	1	0.894	0.895	0.826	0.847
оценка резкости	16.337	8.149	6.264	8.23	7.207
средний контраст	0.144	0.114	0.093	0.154	0.13
СКО1	66.709	61.19	62.269	63.522	61.719
СКО2	0	29.553	29.519	38.44	35.52
эксцесс	-0.101	-0.102	-0.114	-0.354	-0.253
асимметрия	0.88	0.773	0.77	0.643	0.666

попиксельной разницы между эталонным и реконструированным изображением, эксцесс, асимметрия.

Мера структурного подобия максимальна при сравнении исходного "идеального" изображения с самим собой – равна 1. Для всех четырёх методов реконструкции разреженности МСП довольно близки. МСП МИПВС и сплайна практически одинаковы, в то время как РОСС и МАИ имеют немного меньшие показатели (худший из всех РОСС). Тем не менее РОСС показывает "лучший" результат по оценкам резкости. По этому показателю рядом находится только МИПВС. Объяснить это можно тем, что на оценку резкости сильно влияют паразитные артефакты (перепады яркостей сравните Рис. 2*с* и Рис. 2*е*). По этой же причине РОСС превосходит по "среднему контрасту" даже исходное "идеальное" изображение. Аналогично и обе оценки СКО для РОСС выше, чем у конкурирующих методов. СКО2 (отклонение попиксельной разницы между эталонным и реконструированным изображением) у МАИ заметно превышают СКО2 при МИПВС и сплайне. Это свидетельствует о наличии более существенных структурных отличий с "идеалом" изображений, восстановленных РОСС и МАИ, чем у реконструкций МИПВС и сплайн. Эксцесс значений яркостей для цифрового изображения указывает, насколько плоско- или островершинным является распределение при сравнении с нормальным распределением. То, что вычисленные значения эксцесса для всех изображений меньше нуля указывает на то, что все распределения плосковершинные (относительно нормального, эксцесс которого равен нулю). Что касается абсолютных значений эксцесса для исследуемых методов, то наиболее близким с исходным является МИПВС.

Асимметрия значений яркостей для цифрового изображения измеряет асимметрию распределения около среднего. Положительные значения асимметрии для всех четырёх методов указывают на то, что "хвост" распределения вытянут в направлении положительных значений. Если бы асимметрия значений яркостей изображения была равна нулю, то распределение было бы симметрично около своего среднего (как в случае нормального).

По этому показателю метод интерполяции последовательно вычисляемого спектра Фурье превосходит конкурентов в этом исследовании – он ближе к "идеальному".

Проанализировав данные Таблицы 1 можно констатировать, что по вычисленным выше объективным оценкам качества реконструированных изображений, некоторое преимущество перед конкурирующими методами имеет МИПВС. Экспертная оценка тоже склоняется на сторону метода интерполяции последовательно вычисляемого спектра Фурье. В [13] был введён ещё один объективный критерий качества. Как видно из Таблицы 1 некоторые из оценок могут выдать противоречивые результаты. Предлагается сравнивать формы распределений яркостей реконструированных изображений с аналогичным распределением для эталона. Реализовано практически это на гистограммах. Причём гистограммы необходимо немного "огрубить", т.е. не брать их по всем градациям яркостей (256), а вычислять усреднено, например по 8 (получим 32 столбика в каждой гистограмме). Это связано с тем, что пиксели некоторых из градаций яркостей могут чисто физически отсутствовать на тех или иных изображениях [13]. **Рис. 3** иллюстрирует нормированные гистограммы яркостей обсуждаемых изображений.

Рис. 3*б* свидетельствует о чрезвычайно малом количестве значимой информации (10 процентов), присутствующем на разреженном изображении. При внимательном рассмотрении Рис. 3 можно заметить, что вид гистограмм существенно меняется для разных методов интерполяции разреженности. И если каждую из них численно сравнить с "эталоном" (Рис. 3*а*), то будет получен объективный критерий оценки качества изображений. По аналогии с уже известной мерой структурного подобия (structural similarity index measure (SSIM)), назовём его "мера гистограммного подобия" (histogram similarity index measure (HSIM)) [13].

Вычислять меру гистограммного подобия предлагается следующим образом [13]:

$$\text{HSIM} = \frac{\sum_{ihl=0}^{31} |\text{hist1}_{ihl} - \text{hist2}_{ihl}|}{32}.$$

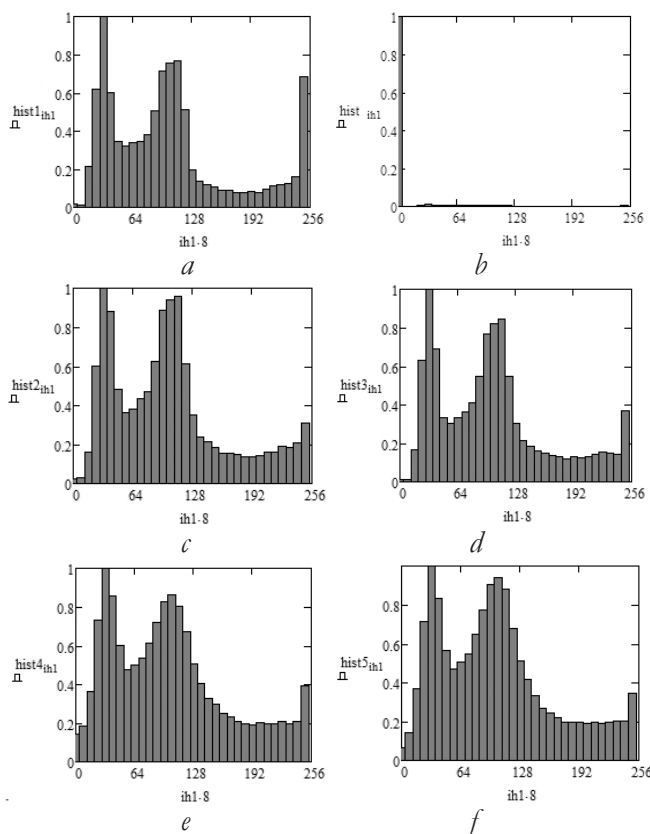


Рис. 3. Гистограммы яркостей для: исходного изображения Рис. 2а – (а); разреженного изображения Рис. 2б – (б); восстановленного Рис. 2б с помощью МИПВС – (с); восстановленного Рис. 2б с помощью сплайна – (д); восстановленного Рис. 2б с помощью POCS – (е); восстановленного Рис. 2б с помощью МАИ – (ф).

В этой формуле: $hist1_{ih1}$ – значения по столбикам эталонной нормированной гистограммы (Рис. 3а); $hist2_{ih1}$ – значения по столбикам тестируемой нормированной гистограммы (Рис. 3с). Вычисляется усреднённый модуль разности по каждой паре столбиков гистограмм. В предлагаемом примере 32 равно количеству столбиков в гистограммах (256 делить на 8). Таким образом, приведённая выше формула вычисляет HSIМ для МИПВС. Аналогично вычисляются меры гистограммного подобия для сплайна при этом подставляя в формулу как тестируемую гистограмму значения $hist3_{ih1}$ (Рис. 3д), для POCS, подставляя в формулу $hist4_{ih1}$ (Рис. 3е), или $hist5_{ih1}$ (Рис. 3ф) при вычислении HSIМ для МАИ. В Таблице 2 приводятся вычисленные по предлагаемой методике меры гистограммного подобия для исследуемых изображений. HSIМ для исходного (эталонного) изображения, в нашем случае, означает сравнение с самим собой, таким образом разница значений равна нулю [13].

Таблица 2

Мера гистограммного подобия

	Исходное	МИПВС	Сплайн	POCS	МАИ
HSIМ для нормированных гистограмм	0	0.094	0.049	0.153	0.157
HSIМ для ненормированных гистограмм	0	360.625	266.875	583.689	545.875

При оценке реконструкций разреженности различными методами преимущество перед конкурентами имеет сплайн, МИПВС на втором месте. Наиболее существенно (в процентном отношении) это проявляется, если для вычислений использовать данные нормированных гистограмм.

На Рис. 4 показаны в логарифмическом масштабе амплитудные пространственные спектры: исходного ("идеального") изображения Рис. 2а – Рис. 4а; разреженного изображения Рис. 2б – Рис. 4б; реконструкция разреженности

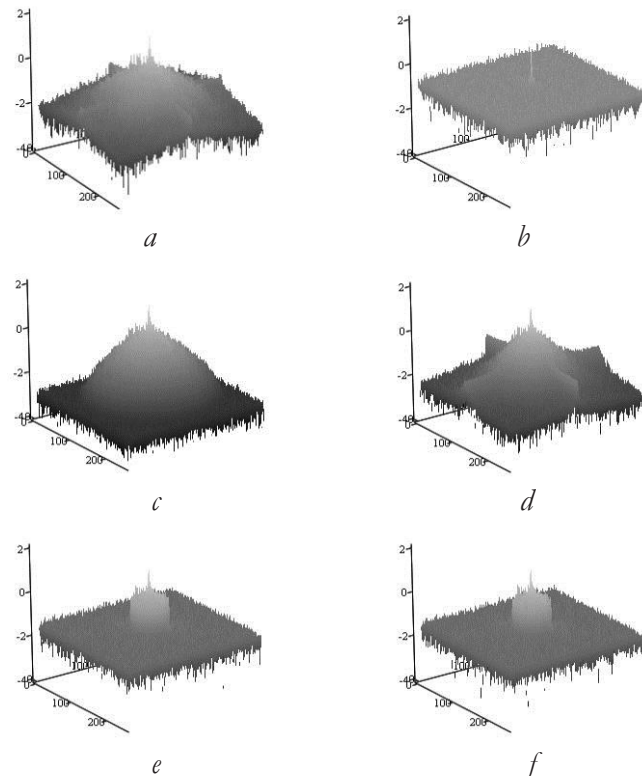


Рис. 4. Амплитудные пространственные спектры в логарифмическом масштабе для: исходного изображения Рис. 2а – (а); разреженного изображения Рис. 2б – (б); восстановленного Рис. 2б с помощью МИПВС – (с); восстановленного Рис. 2б с помощью сплайна – (д); восстановленного Рис. 2б с помощью POCS – (е); восстановленного Рис. 2б с помощью МАИ – (ф).

с помощью МИПВС (Рис. 2*е*) – Рис. 4*г*; реконструкция разреженности с помощью сплайна (Рис. 2*д*) – Рис. 4*д*; реконструкция разреженности с помощью РОСС (Рис. 2*е*) – Рис. 4*е*; реконструкция разреженности с помощью МАИ (Рис. 2*ж*) – Рис. 4*ж*. По вертикали Рис. 4 отложены значения амплитуд пространственных спектров (в логарифмическом масштабе), по остальным осям – значения индексов пикселей яркостей в поле изображений.

В [1] констатируется: амплитуда двумерного дискретного преобразования Фурье есть массив, компоненты которого задают интенсивности на изображении, а соответствующие им фазы составляют массив смещений, который содержит значительную часть информации о том, где видимые объекты размещаются на изображении. Таким образом, основная информация о контурах (деталях) объектов на изображениях содержится в фазовом спектре. В этой связи возникает идея о создании некоего объективного критерия оценки качества фазового спектра восстановленных изображений. Визуально фазовый спектр изображений трудно интерпретировать каким-либо образом. Рис. 5*а* показывает фазовый спектр исходного "идеального" изображения, а Рис. 5*б* спектр разреженного изображения. По вертикали Рис. 5 отложены значения фазы пространственных спектров (в интервале $(-\pi, \pi]$), по остальным осям – значения индексов пикселей яркостей в поле изображений.

Предлагаем попиксельно вычислить разницы фазовых пространственных спектров между исходным ("идеальным") и разреженным изображениями (см. Рис. 5). Массив значений результата проведённой операции находится в интервале $(-2\pi, 2\pi]$. Все аналогичные массивы для

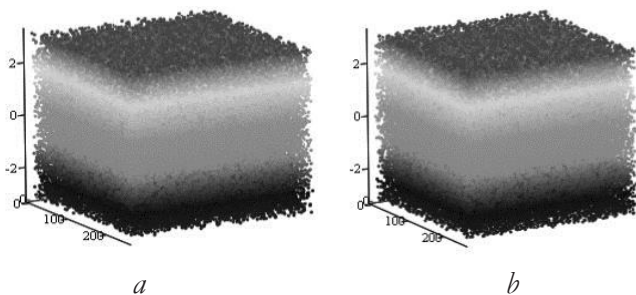


Рис. 5. Фазовые пространственные спектры значения находятся в интервале $(-\pi, \pi]$: исходного изображения Рис. 2*а* – (а); разреженного изображения Рис. 2*б* – (б).

разницы фазовых пространственных спектров между исходным ("идеальным") и любым из четырёх восстановленных исследуемыми здесь методами изображений должны иметь меньший разброс значений. На Рис. 6 показаны разрезы массивов значений: фазовый спектр "идеального" изображения минус фазовый спектр разреженного изображения Рис. 6*а*, и фазовый спектр "идеального" неискажённого исходного изображения минус фазовый спектр восстановления разреженности с помощью МИПВС Рис. 6*б*. По вертикали Рис. 6 отложены значения разности фаз пространственных спектров (в интервале $(-2\pi, 2\pi]$), по горизонтали – значения индексов пикселей яркостей в поле изображений.

Из Рис. 6 видно, что вблизи центральной частоты спектра (соответствующей средней яркости изображения) разницы фаз относительно небольшие. Но по мере удаления в область высоких частот значения разности фаз в среднем возрастают. В первой строке

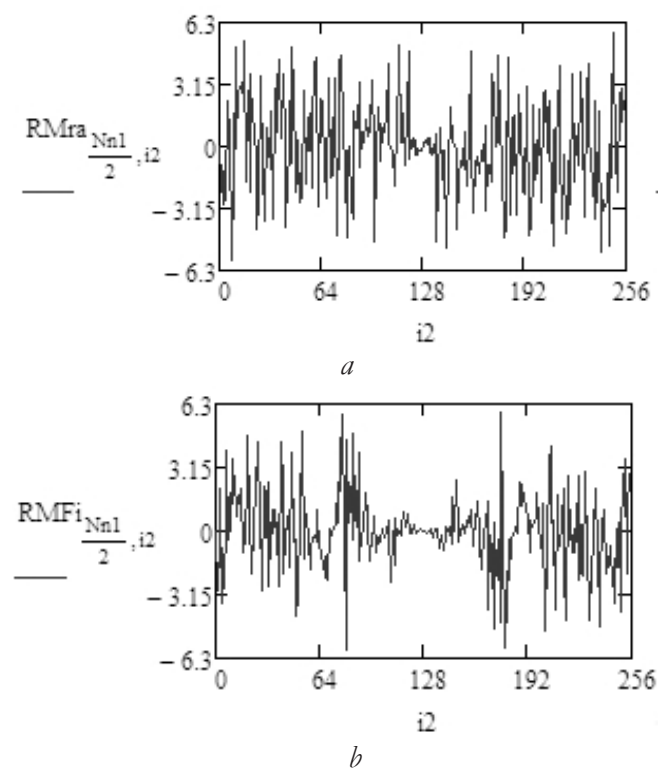


Рис. 6. Разрезы разницы полных фазовых пространственных спектров: "идеального" неискажённого исходного изображения (Рис. 2*а*) минус фазовый спектр разреженного изображения (Рис. 2*б*) – (а); "идеального" неискажённого исходного изображения (Рис. 2*а*) минус фазовый спектр восстановления разреженности с помощью МИПВС (Рис. 2*в*) – (б).

Таблица 3

СКО разницы фазовых спектров (в рад.) между "идеальным" и восстановленным изображениями

	Исходное	Разрек.	МИПВС	Сплайн	POCS	МАИ
СКО для полного спектра	0	2.529	2.423	2.362	2.442	2438
СКО для центральной части спектра (радиусом 31 гармоника)	0	0.893	0.63	0.641	0.714	0.701

Таблицы 3 приведены СКО разницы фаз для полного спектра между "идеальным" и восстановленным рассматриваемыми здесь методами изображениями.

Результаты для разреженного изображения являются заведомо худшими. СКО разницы фазовых спектров (в рад.) "идеального" изображения с самим собой является массив нулей (первый столбец Таблицы 3), т.е. наилучший результат. Чтобы поставить конкурирующие методы в более равные условия, ограничим вычисление разности между фазовыми спектрами областью вблизи центральной частоты радиусом 31 гармоника. Это соответствует выбранному в этой работе размеру частотного окна для POCS и МАИ.

Рис. 7 демонстрирует соответствующие разрезы для центральных зон (радиусом 31 гармоника) разницы фазовых пространственных спектров.

В Таблице 3, во второй строке, приведены значения СКО для центральной части спектра (радиусом 31 гармоника) разницы фазовых спектров (в рад.) между "идеальным", разреженным и восстановленными изображениями. По этому показателю первое место занимает МИПВС, второе сплайн, третье МАИ, а последнее POCS.

4.ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предлагаются новые объективные оценки качества изображений, получаемых при дистанционном зондировании – мера гистограммного подобия и среднеквадратичное отклонение разницы фазовых спектров. В качестве тестируемых методов используются: метод интерполяции последовательно вычисляемого спектра Фурье (МИПВС), сплайн-интерполяция, метод проекций на выпуклые множества

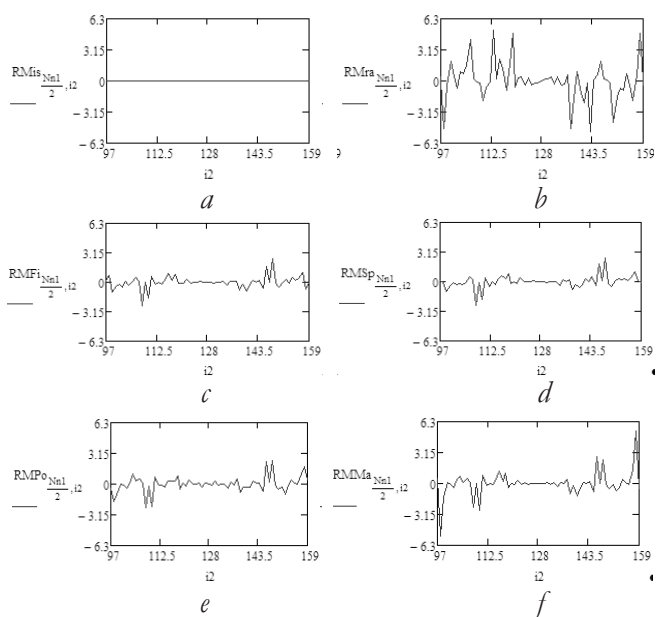


Рис. 7. Разрезы для центральных зон (радиусом 31 гармоника) разницы фазовых пространственных спектров: "идеального" неискажённого исходного изображения (Рис. 2а) минус фазовый спектр самого себя – (а); "идеального" неискажённого исходного изображения (Рис.2а) минус фазовый спектр разреженного изображения (Рис. 2б) – (b); "идеального" неискажённого исходного изображения (Рис. 2а) минус фазовый спектр восстановления разреженности с помощью МИПВС (Рис. 2с) – (с); "идеального" неискажённого исходного изображения (Рис. 2а) минус фазовый спектр восстановления разреженности с помощью сплайна (Рис. 2d) – (d); "идеального" неискажённого исходного изображения (Рис. 2а) минус фазовый спектр восстановления разреженности с помощью POCS (Рис. 2e) – (e); "идеального" неискажённого исходного изображения (Рис. 2а) минус фазовый спектр восстановления разреженности с помощью МАИ (Рис. 2f) – (f).

(projections onto convex sets, POCS) и метод амплитудных итераций (МАИ). Конкурирующие методы реконструировали смоделированную по случайно-равномерному закону разреженность (отсутствует 90 процентов информации). Наилучшие показатели почти по всем оценкам продемонстрировал МИПВС. Проведенное исследование позволяет сделать заключение о принципиальной возможности применения предложенных критериев для оценки качества изображений, получаемых при дистанционном зондировании. Это позволяет проверять эффективность методов восстановления цифровых изображений используемых для решения различных практических задач.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gonzalez RC, Woods RE. *Digital Image Processing. Intern. Version 3rd Edition*. NJ, Prentice Hall, 2012, 1071p.
2. Huang H, Makur A. A new iterative reconstruction scheme for signal reconstruction. *Proceedings of the IEEE Asia Pacific Conference on Circuits and Systems (APCCAS '08)*. 2008; doi: 10.1109/APCCAS.2008.4746028.
3. Зражевский АЮ, Кокошкин АВ, Коротков ВА, Коротков КВ. Восстановление дефокусированного частично затененного изображения. *Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]*, 2014, №10. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/oct14/9/text.html>.
4. Кокошкин АВ. Особенности применения метода перенормировки с ограничением к изображениям со спекл-шумом. *Радиотехника и электроника*. 2022, 67(12):1167-1178. DOI: 10.31857/S0033849422120075.
5. Кокошкин АВ, Коротков ВА, Новичихин ЕП. Сравнение методов интерполяции при достижении сверхразрешения изображений на основе анализа нескольких кадров. *РЭНСИТ: Радиотехника. Наносистемы. Информационные технологии*. 2019, 11(1):85-91. DOI: 10.17725/rensit.2019.11.085.
6. Кокошкин АВ, Коротков ВА, Коротков КВ, Новичихин ЕП. Ретуширование и восстановление отсутствующих частей изображений с помощью итерационного вычисления их спектров. *Компьютерная оптика*, 2019, 43(6):1030-1040. DOI: 10.18287/2412-6179-2019-43-6-1030-1040.
7. Кокошкин АВ, Коротков ВА, Новичихин ЕП. Реконструкция акустических сигналов по неполным данным. *Радиотехника и электроника*, 2020, 65(12):1181-1189. DOI: 10.31857/S0033849420120104.
8. Кокошкин АВ, Новичихин ЕП. Применение метода интерполяции последовательно вычисляемого спектра Фурье к разреженным изображениям. *РЭНСИТ: Радиотехника. Наносистемы. Информационные технологии*, 2022, 14(2):165-174. DOI: 10.17725/rensit.2022.14.165.
9. Кокошкин АВ. Алгоритмы метода амплитудных итераций и POCS для реконструкции разреженных двумерных сигналов. *Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]*. 2022, №9; doi: 10.30898/1684-1719.2022.9.7.
10. Ашкеназы АВ. *Сплайн-поверхности. Основы теории и вычислительные алгоритмы*. Тверь, Изд-во Тверского гос. ун-та, 2003, 82 с.
11. Нестеренко ЕА. Возможность использования сплайнповерхности для построения поверхностей по результатам съемок. *Записки Горного института*, 2013, 204:127-133.
12. Кокошкин АВ, Коротков ВА, Коротков КВ, Новичихин ЕП. Сравнение объективных методов оценки качества цифровых изображений. *Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]*, 2015, №6. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/jun15/15/text.html>.
13. Кокошкин АВ. Методы интерполяции разреженных изображений, работающие в частотной области. *Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]*. 2023, №3; doi: 10.30898/1684-1719.2023.3.10.

Кокошкин Александр Владимирович

с.н.с.

ФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

Фрязино 141190, Московская область, Россия
shvarts65@mail.ru

Новичихин Евгений Павлович

к.ф.-м.н., с.н.с.

ФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

Фрязино 141190, Московская область, Россия
ernov@mail.ru

DOI: 10.17725/rensit.2023.15.335

70 ЛЕТ ИНСТИТУТУ РАДИОТЕХНИКИ И ЭЛЕКТРОНИКИ ИМ. В.А. КОТЕЛЬНИКОВА РАН

Редакция журнала РЭНСИТ

Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, <http://cplire.ru/>
Москва 125009, Российская федерация

E-mail: grachev@cplire.ru

Поступила 18.09.2023, рецензирована 20.09.2023, принята 22.09.2023

Аннотация: Представлена информация об организации и деятельности Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук. Освещены его научные направления, отмечены основные результаты фундаментальных научных, поисковых и прикладных исследований, а также подготовка кадров высшей квалификации (кандидатов и докторов наук) и наличие тесных международных научных связей.

Ключевые слова: радиофизика, микро- и нанoeлектроника, радиоэлектроника, фотоника, телекоммуникации, информационные технологии

УДК 621.396

Для цитирования: Редакция журнала РЭНСИТ. 70 лет Институту радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН. РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии, 2023, 15(3):335-338. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.335.

70 YEARS OF KOTELNIKOV INSTITUTE OF RADIOENGINEERING AND ELECTRONICS OF RAS

Editorial board RENSIT journal

Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of RAS, <http://cplire.ru/>
Moscow 125009, Russian Federation

E-mail: grachev@cplire.ru

Received September 18, 2023, peer-reviewed September 20, 2023, accepted September 22, 2023

Abstract: Information is presented on the organization and activities of Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Sciences. Its scientific directions are covered, the main results of fundamental scientific, exploratory and applied research are noted, as well as the training of highly qualified personnel (candidates and doctors of science) and the presence of close international scientific ties.

Keywords: radiophysics, micro- and nanoelectronics, radio electronics, photonics, telecommunications, information technology

UDC 621.396

For citation: Editorial board RENSIT journal. 70 years of Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of RAS. RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information technologies, 2023, 15(3):335-338e. DOI: 10.17725/rensit.2023.15.335.



Институт радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова Российской академии наук,
Москва, Моховая ул., 11, к.7

28 сентября 2023 года в Москве прошло празднование 70-летия Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН.

Институт радиотехники и электроники (ИРЭ) был образован в Отделении технических наук АН СССР постановлением Совета Министров СССР от 29-го августа 1953 г. и соответствующим постановлением президиума Академии наук СССР от 18-го сентября 1953г.

Цель создания ИРЭ – разработка 5-ти (в то время) основных проблем радиоэлектроники:

- исследование физических процессов и разработка теории явлений, происходящих в электронных приборах при радиочастотах;
- физические исследования и разработка полупроводниковых материалов, а также разработка методики применения полупроводников в электронике и радиотехнике;
- исследование распространения, излучения и канализации электромагнитной энергии высокой частоты в свободном пространстве, ограниченных объемах и различных средах;
- разработка новых методов измерений электрических и магнитных величин на высоких и сверхвысоких частотах;
- изыскание новых областей применения радиотехнических методов в науке, народном хозяйстве и оборонной технике.

Исполняющим обязанности директора ИРЭ был назначен академик, инженер-адмирал Аксель Иванович Берг. В конце октября – начале ноября 1953 г. заместителями директора ИРЭ были назначены только что выбранный сразу в академики Владимир Александрович Котельников и одновременно с ним выбранный в члены-корреспонденты АН СССР Дмитрий Владимирович Зёрнов.

Для размещения ИРЭ было выделено старинное здание Физического института и физфака МГУ 1906 года постройки на Моховой, 11.

Для развития широкомасштабных исследований, укрепления материально-технической базы Института и ускорения внедрения результатов разработок в промышленность в 1955 г. в г. Фрязино Московской области по постановлению СМ СССР была образована Фрязинская часть ИРЭ (ныне

ОСНОВАТЕЛИ ИРЭ АН СССР



БЕРГ
Аксель Иванович



КОТЕЛЬНИКОВ
Владимир Александрович



ВВЕДЕНСКИЙ
Борис Алексеевич



ДЕВЯТКОВ
Николай Дмитриевич



КОБЗАРЕВ
Юрий Борисович



ЗЁРНОВ
Дмитрий Владимирович

Фрязинский филиал ИРЭ им. В.А.Котельникова РАН). В 1979 г. решением ГКНТ СССР и постановлением Президиума АН СССР создан Саратовский филиал ИРЭ им. В.А.Котельникова РАН, а в 1990 г. постановлением Президиума АН СССР в г. Ульяновске создан Ульяновский филиал ИРЭ им. В.А.Котельникова РАН.

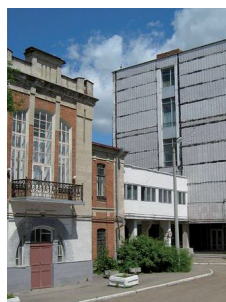
В целях увековечения памяти выдающегося российского ученого академика В.А. Котельникова – в 2006 г. Институту было присвоено его имя.

С 1988 г. по 2014 г. директором Института был академик РАН Ю.В. Гуляев. Сейчас он научный руководитель Института. С 2015 г. директор Института – академик РАН С.А. Никитов.

В настоящее время Институт состоит из 4-х структурных частей: Московская часть ИРЭ (22 лаборатории), Фрязинский филиал (29 лабораторий и 2 тематические группы), Саратовский филиал (9 лабораторий), Ульяновский филиал (2 лаборатории).



ФРЯЗИНСКИЙ ФИЛИАЛ
г. Фрязино Моск. области,
пл. Введенского, 1



САРАТОВСКИЙ ФИЛИАЛ
г. Саратов, ул. Зеленая, 38



УЛЬЯНОВСКИЙ ФИЛИАЛ
Ульяновск, ул. Гончарова, 48/2



Никитов Сергей Аполлонович
д.ф.-м.н., профессор, академик
РАН



Гуляев Юрий Васильевич
д.ф.-м.н., профессор, академик
РАН

Основная задача института – проведение фундаментальных, поисковых и прикладных исследования в области радиофизики, микро- и нанoeлектроники, фотоники, телекоммуникаций, информационных технологий, а также разработка и развитие физико-математических и технических основ новой элементной базы радиоэлектроники и фотоники.

Институт проводит фундаментальные и прикладные научные исследования по 15-ти научным направлениям в области физических наук, нано- и информационных технологий, к которым относятся радиофизические исследования Солнечной системы, методы дистанционного зондирования Земли, изучение распространения радиоволн в атмосфере Земли, околоземном и космическом пространствах, разработка методов генерации, приема и преобразования электромагнитных волн, фундаментальные проблемы радиофизических методов связи, локации и диагностики, актуальные научные проблемы оптики и лазерной физики, исследование нелинейных динамических систем, создание новых материалов и структур, включая метаматериалы, исследования в области квантовой макрофизики, мезоскопии, физики наноструктур, спинтроники и сверхпроводимости, исследования в области биомедицинской радиоэлектроники и др. Результаты работ публикуются в ведущих российских и мировых научных изданиях. Институт осуществляет подготовку кадров высшей квалификации (кандидатов и докторов наук), имеет тесные международные научные связи.

Общая численность Института – 930 человек, в том числе 587 научных работников. В настоящее время в ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН трудится 5 академиков РАН: Ю.В. Гуляев,

С.А. Никитов, Н.А. Кузнецов, В.А. Черепенин и А.С. Бугаев, 6 профессоров РАН, 98 докторов наук, 220 кандидатов наук.

В 1969 г. Институт награжден орденом Трудового Красного Знамени. Работы Института были удостоены высоких наград: 2-х премий Европейского физического общества, 2-х Ленинских премий, 24-х Государственных премий СССР, 6-и Государственных премий РФ, 4-х премий Совета Министров СССР, 3-х премий Правительства Российской Федерации, 3-х премий Ленинского комсомола, 2-х Государственных премий УССР, 1-й премии Правительства Российской Федерации в области образования, 1-й Государственной премии Российской Федерации имени Маршала Советского Союза Г.К. Жукова в области военной науки, 4-х премий Правительства Москвы для молодых ученых.

Основные наиболее крупные достижения Института, отмеченные международными и государственными наградами:

- Первые в мире радиолокационные исследования планет Венера, Меркурий и Марс (Ленинская премия, 1964)

- Первая в мире подробная радиолокационная съемка поверхности планеты Венера с космических аппаратов «Венера-15», «Венера-16» (Ленинская премия, 1986; государственные премии СССР, премия Ленинского комсомола, 1985)

- Развитие методов и аппаратуры дистанционного зондирования Земли радиофизическими методами (2 государственные премии СССР)

- Экспериментальное обнаружение электронно-дырочных капель и многочастичных экситон-примесных комплексов в полупроводниках (Премия Европейского физического общества, 1975, государственная премия СССР, 1988)

- Разработка научных основ акустоэлектроники и акустоэлектронных приборов обработки информации (премия Европейского физического общества, 1979; премия IEEE В.Г.Кэди (The W.G.Cady Award), 6 государственных премий СССР, 2

государственные премии РФ, премия Ленинского комсомола, 1984)

– Создание научных основ спин-волновой электроники (государственная премия СССР, 1988, премия Ленинского комсомола 1984, государственная премия УССР, 1986).

– Разработка сверхпроводниковых приемников ТГц диапазона с квантовой чувствительностью (премия им. Ван Дузера (the Van Duzer Prize), присужденная Советом по сверхпроводимости IEEE, 2012).

– Создание уникальной научной установки «Криоинтеграл» – технологического и измерительного комплекса для создания сверхпроводниковых наносистем на основе новых материалов.

– Разработка научных основ биомедицинской радиоэлектроники (государственная премия РФ, 2000).

Общий уровень финансирования составляет 1.2 млрд руб., из них 0.7 млрд. руб. выделяется бюджетом на выполнение 16 тем государственного задания.

В рамках национального проекта «Наука и университеты» созданы и успешно функционируют 3 молодежные лаборатории, средний возраст сотрудников которых не превышает 35 лет. Кроме этого, в рамках интеграции с ведущими российскими вузами в Институте создано 8 базовых кафедр. Институт также имеет собственную аспирантуру и два диссертационных совета. В аспирантуре ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН обучается 40 человек. За последние годы ряд молодых ученых Института удостоены премий Правительства Москвы в области науки. В 2021-2023 г.г. более 20 научных сотрудников Института награждены государственными и ведомственными наградами.

Сотрудники Института ежегодно публикуют более 350 статей в высокорейтинговых зарубежных и российских журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus; более 1000 статей и тезисов, индексируемых в РИНЦ.

Ежегодно издается около 10 монографий и учебных пособий, регистрируются российские и международные патенты. Результаты, полученные сотрудниками Института, получили безусловное международное признание. В 2022 году количество цитирований статей, опубликованных сотрудниками Института, составило более 28 тысяч.

Коллектив редакции и редколлегия журнала "РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии" желают ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН процветания и дальнейших научно-производственных свершений, поздравляют всех сотрудников, ученых и инженеров с юбилейной датой и желают новых творческих успехов на пути технического прогресса нашей страны.

**Коллектив редакции и редколлегия
журнала РЭНСИТ**