

*Проблемы
Оптической
Физики*

SFM - 2006

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

ПРОБЛЕМЫ ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Материалы 10-ой Международной молодежной научной школы
по оптике, лазерной физике и биофизике

26– 29 сентября 2006 года
Саратов

ИЗДАТЕЛЬСТВО
«Новый ветер»
2007

УДК 535(068)
ББК 22.343.43

Проблемы оптической физики: Материалы 10 – ой Междунар. Молодежной научн. Школы по оптике, лазерной физике и биофизике. – Саратов: Изд-во «Новый ветер», 2007. – 248 с.: ил

В сборник вошли конспекты лекций и краткие доклады участников 10 – ой Международной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофизике, организованной и проведенной в Саратове в сентябре 2006 года.

Для научных работников, аспирантов и студентов старших курсов физических факультетов университетов, специализирующихся в области оптики, лазерной физики, оптических технологий в биофизике и медицине, спектроскопии и оптоэлектроники.

Редакционная коллегия:

В.В. Тучин (редактор), д-р физ.-мат. наук, Л.М. Бабков, д-р физ.-мат. наук,
Л.А. Мельников, д-р физ.-мат. наук, В.Л. Дербов, д-р физ.-мат. наук,
В.П. Рябухо, д-р физ.-мат. наук, Д.А. Зимняков, д-р физ.-мат. наук,
Г.В. Симоненко (отв. секретарь), канд. физ.-мат. наук

*Международная молодежная научная школа проведена при финансовой поддержке
РФФИ (грант 06-02-26144),*

*Российского отделения Международного общества по оптической технике (SPIE),
Научно – образовательного центра Саратовского государственного университета
(грант CRDF REC – 006 SR – 006-X1/BG6206)*

*Издание осуществлено при финансовой поддержке Научно – образовательного центра Саратовского
государственного университета (грант CRDF SR – 006-X1/BG6206)*

УДК 535(068)
ББК 22.343.43

Работа выполнена в авторской редакции
Научное издание

ПРОБЛЕМЫ ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Материалы 10 – ой Международной молодежной научной школы
по оптике, лазерной физике и биофизике

Отв. за выпуск Г.В. Симоненко
Технический редактор Перепелицина О.А. Корректор Лакодина Н.А.
Оригинал – макет подготовил А.А. Миронов

Подписано в печать 25.01.2007. Формат 60×84 ½. Бумага офсетная
Гарнитура Times New Roman Суг. Печать офсетная. Усл. Печ. Л. 23,25(25). Уч.-изд.л. 28,2.
Тираж 100. Заказ №2125

Издательство «Новый ветер»
Отпечатано в типографии ООО «Новый ветер»

ISBN 978 – 5 – 98116 – 036 – 3

© Саратовский государственный университет, 2007

СОДЕРЖАНИЕ

ПРОГРАММНЫЕ И ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ КОМИТЕТЫ ШКОЛЫ	5
Семинар «Оптические технологии в биофизике и медицине VIII»	5
Семинар «Когерентная оптика упорядоченных и случайных сред VII»	6
Семинар «Лазерная физика и фотоника VIII»	6
Семинар «Спектроскопия и молекулярное моделирование VII»	6
Семинар «Английский язык как средство коммуникации в научном обществе V»	7
Семинар «Электромагнетизм микроволн, субмиллиметровых и оптических волн IV»	7
Семинар «Управление коммерциализацией высоких технологий III»	7
Семинар «Люминесценция II»	7
Семинар «Наноструктуры и наночастицы: изготовление, свойства и приложения II»	7
Семинар «Телемедицина: возможности, применение, перспектива »	7
Предисловие	8
СТАТЬИ И ДОКЛАДЫ	
Малинова Л.И., Симоненко Г.В., Денисова Т.П., Довгалецкий П.Я., Тучин В.В. КЛИНИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ СРАВНИТЕЛЬНОГО АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ КРОВОТОКА	9
Малинова Л.И., Сергеева Ю.В., Симоненко Г.В., Денисова Т.П., Тучин В.В. ВЛИЯНИЕ ГРУБОДИСПЕРСНОЙ ФРАКЦИИ БЕЛКОВ ПЛАЗМЫ КРОВИ НА ПРОЦЕССЫ ЕЕ ДЕГИДРАТАЦИОННОЙ САМООРГАНИЗАЦИИ У БОЛЬНЫХ ИШЕМИЧЕСКОЙ БОЛЕЗНЬЮ СЕРДЦА	13
Дубровский В.А., Дворецкий К.Н. ОПТИМИЗАЦИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА РЕГИСТРАЦИИ ПРОЦЕССОВ АГГЛЮТИНАЦИИ ЭРИТРОЦИТОВ IN VITRO	16
Дубровский В.А., Волох А.В., Долмашкин А.А., Дворецкий К.Н. МНОГОПРОХОДНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ ПОЛЯРИМЕТР ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ	22
Иванов А.П., Барун В.В., Петрук В.Г. СПЕКТРАЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ СВЕТА КАК СРЕДСТВО НЕИНВАЗИВНОЙ ДИАГНОСТИКИ СТРУКТУРНЫХ И БИОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КОЖИ	26
Барун В.В., Иванов А.П., Волотовская А.В., Улащик В.С., Сорокина Ю.Л., Сторожик Е.Т. МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЛУБИНЫ ПРОНИКНОВЕНИЯ СВЕТА И СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ НОРМАЛЬНОЙ И ПАТОЛОГИЧЕСКИ ИЗМЕНЕННОЙ КОЖИ	37
Кузьмина М.Ю., Генина Э.А., Башкатов А.Н., Тучин В.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ДИФFUЗИИ ИНДОЦИАНИНА ЗЕЛЕННОГО В КОЖЕ	48
Симоненко Г.В., Папаев А.В., Малинова Л.И.* , Кирилова Е., Тучин В.В. СТРУКТУРА ДИНАМИКИ ИММЕРСИОННОГО ПРОСВЕТЛЕНИЯ БИОТКАНЕЙ	56
Касимов О.В., Карченова Е.В., Максимова И.Л. СИМБИОЗ ТЕЛЕМЕДИЦИНЫ И НЕЙРОСЕТЕВОГО ПОДХОДА КАК НОВЫЙ СПОСОБ РЕШЕНИЯ МЕДИЦИНСКИХ ПРОБЛЕМ	61
Долотов Л.Е., Синичкин Ю.П., Коблова Е.В., Башкатов А.Н., Генина Е.А., Каменских Т.Г., Тучин В.В. ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ПИГМЕНТА МЕЛАНИНА В РАДУЖНОЙ ОБОЛОЧКЕ ГЛАЗА ЧЕЛОВЕКА ПУТЕМ АНАЛИЗА ЕЕ ЦВЕТОВОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ	64
Пронченкова Г.Ф. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕТА В «ANTI-AGE» ТЕРАПИИ	73
Капралов С.В., Шапкин Ю.Г., Лычагов В.В., Тучин В.В. ПРИМЕНЕНИЕ ЭНДОСКОПИЧЕСКОЙ ЛАЗЕРНОЙ ФЛОУМЕТРИИ В ЭКСПЕРИМЕНТЕ И В КЛИНИЧЕСКОЙ ХИРУРГИИ КРОВОТОЧАЩЕЙ ЯЗВЫ	76
Лапаева Л.Г., Рогаткин Д.А. РАЗВИТИЕ МЕТОДА КУБЕЛКИ-МУНКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИОЛОГИЧЕСКИХ ТКАНЕЙ В НЕИНВАЗИВНОЙ МЕДИЦИНСКОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ	80
Осин А.Б., Пулин О.В., Элькин М.Д. МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ БЕЗОПАСНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ УНИЧТОЖЕНИЯ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ	86
Афоница О.И., Филина Е.В., Мареев О.В., Правдин А.Б. АВТОФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ПРИМЕНЕНИИ К ЗАДАЧАМ ДИАГНОСТИКИ НЕОПЛАЗИИ ГЛОТКИ И ГОРТАНИ	94
Ганилова Ю. А., Ульянов С. С. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ СПЕКТЛ-МЕТРОЛОГИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МИКРОЦИРКУЛЯЦИИ КРОВИ В ГОЛОВНОМ МОЗГЕ	100
Любимов В.В. МОДЫ РЕАЛЬНЫХ ОТКРЫТЫХ РЕЗОНАТОРОВ И УГЛОВАЯ РАСХОДИМОСТЬ ИЗЛУЧЕНИЯ ЛАЗЕРОВ	105
Дербов В.Л., Пластун И.Л., Серов В.В., Трофимов А.В. ВЛИЯНИЕ РЕЗОНАНСНОГО САМОВОЗДЕЙСТВИЯ И НЕСТАЦИОНАРНЫХ КОГЕРЕНТНЫХ ЭФФЕКТОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧАСТОТНО - МОДУЛИРОВАННОГО ЛАЗЕРНОГО ПУЧКА	119

Тепер Н.И., Дербов В.Л. ЛАЗЕРНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ВОЛНОВЫХ ПАКЕТОВ РИДБЕРГОВСКИХ АТОМОВ	123
Лычагов В.В., Лякин Д.В., Модель М.Д., Рябухо В.П. НИЗКОКОГЕРЕНТНАЯ ИНТЕРФЕРОМЕТРИЯ ОБЪЕКТНОГО ПОЛЯ	127
Горбатенко Б.Б., Максимова Л.А., Норов Ю.В., Рябухо В.П. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ФАЗОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ В РАССЕЙАННЫХ КОГЕРЕНТНЫХ СВЕТОВЫХ ПОЛЯХ, АЛГОРИТМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФОРМЫ ИХ ИСТОЧНИКОВ	130
Миронов А.А., Симоненко Г.В. ВЛИЯНИЕ НА ДВУМЕРНУЮ УПРУГУЮ ДЕФОРМАЦИЮ ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА, ВЫЗВАННУЮ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ, КОНСТРУКТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТВИСТ - ИНДИКАТОРА	135
Давидович М.В. РЕГУЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР ОБЪЕМНЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ	140
Давидович М.В., Шилин И.В., Стефюк Ю.В. ВОЛНЫ В АКТИВНЫХ И ДИССИПАТИВНЫХ ПЛОСКОСЛОИСТЫХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ И КВАЗИПЕРИОДИЧЕСКИХ ОДНОМЕННЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛАХ	151
Спивак А.В., Дружина О.А., Синичкин Ю.П., Яковлев Д.А. КРОСС-ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАТНОГО РАССЕЙАНИЯ АНИЗОТРОПНЫХ СРЕД	155
Нечаев В.В., Березин К.В. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПЕКТРА РКР БАКТЕРИОХЛОРОФИЛЛА (А) НА ОСНОВЕ КОНЦЕПЦИИ ЛОКАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ	161
Березин К.В., Березин В.И. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРАХ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ	163
Березин В.И., Березин К.В. ИНВАРИАНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ПУЛАИ ДЛЯ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ В ЗАВИСИМЫХ КООРДИНАТАХ	169
Березин В.И., Березина Р.И. ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ	175
Березин В.И., Березина Р.И. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙАНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ	180
Березин В.И., Березин К.В. УЧЕТ СИММЕТРИИ ПРИ МАСШТАБИРОВАНИИ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ В ЗАВИСИМЫХ КООРДИНАТАХ	187
Кривохижина Т.В., Нечаев В.В., Березин К.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ 8,12-ДИЭТИЛ-2,3,7,13,17,18-ГЕКСАМЕТИЛКОРРОЛА МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ	194
Элькин П.М., Эрман Е.А. DFT АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРОВ ТАУТОМЕРНЫХ ФОРМ АДЕНИН	199
Гавва С.П. ОСОБЕННОСТИ КИНЕМАТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ КОЛЕБАНИЯХ МОЛЕКУЛ С СОСТАВНЫМИ ЧАСТОТАМИ	205
Элькин Л.М., Смирнов А.П., Костерина Э.К. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ГУАНИНА	209
Элькин Л.М., Осин А.Б., Джалмухамбетова Е.А. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ ДИБЕНЗОЦИКЛОВ (ДИБЕНЗО-N-ДИОКСИНА, АНТРАЦЕНА, АКРИДОНА, АНТАХИНОНА)	214
Джалмухамбетова Е.А., Эрман М.А. СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ МЕТАЛОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ $M(MDA)^2$ ($M=BE, MG, CA, NI$; $MDA=C_3O_2N_3$)	221
Бабков Л. М., Давыдова Н. А., Баран Я., Успенский К.Е. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ 2-, 3-, И 4-БИФЕНИЛМЕТАНОЛОВ	228
Эрман М.А., Коломин В.И. КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ЦИТОЗИНА МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ	242

ПРОГРАММНЫЕ И ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ КОМИТЕТЫ ШКОЛЫ

Annual International Multidisciplinary School for Young Scientist and Students

On Optics, Laser Physics and Biophysics

Международная междисциплинарная молодежная школа
по оптике, лазерной физике и биофизике

Saratov Fall Meeting 2006

Chair:

Valery V. Tuchin

(Saratov State University, Russia)

General Organizing Committee

Chair

Dmitry A. Zimnyakov, Saratov State University
(Russia)

Conference Secretary

Elina A. Genina, Saratov State University

General Program Committee

Lev M. Babkov, Saratov State University

Valentin I. Berezin, Saratov State University

Michael V. Davidovich, Saratov State University

Vladimir L. Derbov, Saratov State University

Nikolai G. Khlebtsov, Institute of Biochemistry and
Physiology of Plants and Microorganisms of RAS

Vyacheslav I. Kochubey, Saratov State University

Leonid A. Melnikov, Saratov State University

Alexander B. Pravdin, Saratov State University

Vladimir P. Ryabukho, Saratov State University

Alexander M. Sergeev, Institute of Applied Physics
RAS

Sergey N. Shtykov, Saratov State University

Lubov' I. Sokirkina, Saratov State University

Valery V. Tuchin, Saratov State University

Dmitry A. Zimnyakov, Saratov State University

Sergey N. Sokolov, INJECT Enterprise

Members of Organizing Committee

Garif G. Akchurin, Saratov State University

Edmund I. Akopov, SPIE/RUS

Alexey N. Bashkatov, Saratov State University

Kirill V. Berezin, Saratov State University

Elina A. Genina, Saratov State University

Andrey I. Konyukhov, Saratov State University

Nina A. Lakodina, Saratov State University

Vladislav V. Lychagov, Saratov State University

Igor V. Meglinsky, Cranfield University (UK),
Saratov State University (Russia)

Olga A. Perepelitsina, Saratov State University

Georgy V. Simonenko, Saratov State University

Maxim A. Vilensky, Saratov State University

Maria V. Storozhenko, Saratov State University

Internet group

Co-chairs

Dmitry A. Agafonov, Saratov State University

Ivan V. Fedosov, Saratov State University

Members

Georgy V. Simonenko, Saratov State University

Mikhail M. Stolnitz, Saratov State University

Igor V. Krutikhin, Saratov State University

Семинар «Оптические технологии в биофизике
и медицине VIII»

Workshop on Optical Technologies in Biophysics &
Medicine VIII

Workshop Chair

Valery V. Tuchin, Saratov State University (Russia)

Secretary Elina A. Genina, Saratov State University
(Russia)

International Program Committee

*Victor N. Bagratashvili, Institute of Laser and
Information Technologies RAN (Russia),*

*Gregory E. Brill, Saratov State Medical University
(Russia),*

Britton Chance, University of Pennsylvania (USA),

Wei Chen, University of Central Oklahoma (USA),

*Paul M.W. French, Imperial College of Science,
Technology and Medicine (UK),*

James G. Fujimoto, MIT (USA),

*Christoph K. Hitzenberger, University of Vienna
(Austria),*

Joseph A. Izatt, Duke University (USA),

Steven L. Jacques, Oregon Medical Laser Ctr. (USA),

*Sean J. Kirkpatrick, Oregon Health Sciences
University (USA),*

Juergen Lademann, Humboldt University (Germany),

*Qingming Luo, Huazhong University of Science and
Technology (China),*

*Igor V. Meglinsky, Cranfield University (UK), Saratov
State University (Russia),*

Risto Myllyla, University of Oulu (Finland),

Theodore G. Papazoglou, FORTH-IESL (Greece),

*Alexander V. Priezzhev, Moscow State University
(Russia),*

Valery V. Tuchin, Saratov State University (Russia),

*Lihong Wang, Washington University in St. Louis
(USA),*

*Ruikang K. Wang, Oregon Health Sciences University
(USA),*

*Dmitry A. Zimnyakov, Saratov State University
(Russia)*

INTERNET PLENARY SESSION

*Chairs: Alexander V. Priezzhev, M.V. Lomonosov
Moscow State University, Valery V. Tuchin, Saratov
State University (Russia)*

**Семинар «Когерентная оптика упорядоченных и случайных сред VII»
Workshop on Coherent Optics of Ordered and Random Media VII**

Workshop Chair

Dmitry A. Zimnyakov, *Saratov State University (Russia)*

Secretary Liana V. Kuznetsova, *Saratov State University (Russia)*

International Program Committee

Oleg V. Angelsky, Chernivtsy State University (Ukraine),

J.D. Briers, Kingston University (UK),

Vladimir L. Derbov, Saratov State University (Russia),

Victor V. Kotlyar, IPSI, Samara (Russia),

Leonid A. Melnikov, Saratov State University (Russia),

Alina N. Ponyavina, Institute of Atomic and Molecular Physics NAS (Belarus),

Vladimir P. Ryabukho, Saratov State University (Russia),

Valery V. Tuchin, Saratov State University (Russia),

Sergey S. Ulyanov, Saratov State University (Russia),

Jun Uozumi, Hokkai-Gakuen University (Japan),

Alexander G. Ushenko, Chernivtsy State University (Ukraine)

**Семинар «Лазерная физика и фотоника VIII»
Workshop on Laser Physics and Photonics VIII**

Workshop Chairs

Leonid A. Melnikov, *Saratov State University (Russia)*,
Vladimir L. Derbov, *Saratov State University (Russia)*,

Secretary Andrey I. Konukhov, *Saratov State University (Russia)*

International Program Committee

Vladimir L. Derbov (Chair), Saratov State University (Russia),

Alexander P. Kuznetsov, Saratov Division of Institute of Radio-Engineering of RAS (Russia),

Leonid A. Melnikov, Saratov State University (Russia),

Marian Marciniak, National Institute of Telecommunications (Poland),

Alexander P. Nizovtsev, Institute of Physics of NASB (Belarus),

William A. Beck, MicroSound Systems (USA),

Aleksey M. Zheltikov, Lomonosov Moscow State University (Russia),

Vladimir P. Ryabukho, Saratov State University, IPM&C RAS (Russia),

Alexander V. Gorokhov, Samara State University (Russia),

Yuri V. Popov, Lomonosov Moscow State University (Russia),

Bogos B. Joulakian, University of Metz (France),

Sergue I. Vinitsky, Joint Institute for Nuclear Research (Dubna, Russia)

**Семинар «Спектроскопия и молекулярное моделирование VII»
Workshop on Spectroscopy and Molecular Modeling VII**

Workshop Chairs

Valentin I. Berezin, **Lev M. Babkov**, **Michael D. Elkin**
Saratov State University (Russia)

Secretaries Kirill V. Berezin, Galina N. Ten Saratov State University, (Russia)

International Program Committee

Valentin I. Berezin, *Saratov State University (Russia),*

Lev M. Babkov, *Saratov State University (Russia),*

Michael D. Elkin, *Saratov State University (Russia),*

Lev A. Gribov, **Institute named by V. I. Vernadskyi RAS (Moscow Russia),**

Dmitry S. Umreiko, *Belarus State University (Minsk, Belorussia),*

Galina A. Puchkovskaya, **Institute of Physics, NAS of Ukraine,**

Tatiana G. Bourova, **Saratov State Pedagogical Institute (Russia),**

Nikolai V. Burenin, **Institute of Applied Physics RAS (Moscow, Russia),**

Victor L. Furer, **Kazan Civil Engineer Academy (Russia),**

Igor M. Umansky, **Saratov State Socioeconomic University (Russia),**

Alexander V. Gorohov, **Samara State University**

**Семинар «Электромагнетизм микроволн, субмиллиметровых и оптических волн IV»
Workshop on Electromagnetics of Microwaves, Submillimeter and Optical Waves IV**

Workshop Chair

Michael V. Davidovich, *Saratov State University (Russia)*

Secretary Ivan V. Shilin, *Saratov State University (Russia)*

International Program Committee

Alexandr M. Lerer, *Rostov-Don State University (Russia),*

Andrey D. Grigoriev, *St. Petersburg Electrotechnical University "LETI" (Russia),*

Dmitry I. Trubetskov, *Saratov State University (Russia),*

Igor S. Nefedov, **Helsinki University of Technology (Finland),**

Igor Sukhoivanov, **Guanajuato University, Salamanca (Mexico),**

Michael V. Davidovich, *Saratov State University (Russia),*

Michal Mrozowski, **Technical University of Gdansk (Poland),**

Michael Steer, **North Carolina State University (USA),**

Nikita M. Ryskin, *Saratov State University (Russia),*
Revaz Zaridze, *Tbilisi State University (Georgia),*

*Sergei Tretyakov, Helsinki University of Technology (Finland),
Thomas Weiland, Technical University of Darmstadt (Germany),
Valery V. Tuchin, Saratov State University (Russia)*

**Семинар «Менеджмент коммерциализации
высоких технологий и региональных
инновационных систем III»
Workshop «Management of High Technologies
Commercialization and Regional Innovation
Systems III»**

Workshop Chair Valery V. Tuchin, Saratov State University (Russia)

Secretary Elina A. Genina, Saratov State University (Russia)

International Program Committee

*Gregory B. Altshuler, Palomar Medical Technologies Inc. (USA),
Robert Breault, Breault Research Organization, Arizona Optics Industry Association (USA),
Viktor I. Fedotov, Chamber of Commerce of Saratov region (Russia),
Olga V. Lavrova, Institute of Business and Business Administration (Saratov, Russia),
Igor Meglinski, School of Engineering of the Cranfield University (UK),
Boris Reznik, BioRASI, Inc. (USA),
Natalya V. Romanova, Saratov State University (Russia),
Sergey N. Sokolov, INJECT Enterprise (Russia),
Dmitry A. Zimnyakov, Saratov State University (Russia).*

**Семинар «Люминесценция II»
Workshop on Luminescence II**

Workshop Chairs

Sergey N. Stykov, Vyacheslav I. Kochubey, Saratov State University (Russia)

Secretary Irina Yu. Goryacheva, Saratov State University (Russia)

Program Committee

Alexander O. Dmitrienko, Saratov State University (Russia),

*Sergey A. Eremin, Moscow State University (Russia),
Tatyana D. Smirnova, Saratov State University (Russia)*

**Семинар «Наноструктуры и наночастицы:
изготовление, свойства и приложения II»
Seminar on Nanostructures and Nanoparticles:
Fabrication, Properties, and Applications II**

Seminar Chair

Nikolai G. Khlebtsov, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms of RAS, Saratov State University (Russia)

Secretary Lev Dykman, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms of RAS, Saratov State University (Russia)

International Program Committee

*Gleb Sukorukov, Department of Materials, Queen Mary University of London, UK,
Vladimir Zharov, University of Arkansas for Medical Sciences, USA,
Nicholas M. Ushakov, Institute for Radio Engineering & Electronics Russian Academy of Science, Saratov Branch, (Russia),
Dmitry Gorin, Saratov State University (Russia),
Valery V. Tuchin, Saratov State University (Russia),
Vladimir Bogatyrev, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms of RAS*

**Семинар «Английский язык как средство
коммуникации в научном мире V»
English as a Communicative Tool for Scientific
Community V**

Workshop Chairs

Vladimir L. Derbov, Alexander B. Pravdin, Saratov State University (Russia)

Moderator: Svetlana V. Eremina, Saratov State University (Russia)

**Семинар «Телемедицина: возможности,
применения, перспективы»
Seminar «Telemedicine: Opportunities,
Applications, Prospects»**

Seminar Chairs

*Irina L. Maksimova, Saratov State University (Russia),
Elena V. Karchenova, Saratov Railway Clinical Hospital*

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящий сборник включены материалы лекций, докладов и сообщений, которые были представлены на 10 – ой Международной междисциплинарной молодежной научной школе по оптике, лазерной физике и биофизике, состоявшейся с 26 по 29 сентября 2006 года. Школа была посвящена 60 – летию кафедры оптики Саратовского университета и 100 – летию со дня рождения основателя кафедры профессора Каца Марка Львовича. Все школы, начиная с первой, были организованы в Саратове Саратовским государственным университетом при финансовой поддержке РФФИ и Международного общества по оптической технике (SPIE). В июле 2000 года в рамках Фонда гражданских исследований и развития США при Саратовском университете был создан научно – образовательный центр (НОЦ) «Нелинейная динамика и биофизика» (CRDF REC – 006), одной из задач которого является развитие научных и образовательных программ. С этого момента НОЦ принимал самое активное участие в организации и финансировании мероприятия в 2000 – 2006 годах.

В 2006 году Школа собрала большое число участников, которыми было сделано более 300 докладов и сообщений, включая Интернет – секции, с обширной географией (более 30 стран).

Кроме пленарных заседаний всей Школы было организовано также 10 научных семинаров:

- Оптические технологии в биофизике VIII (В.В. Тучин – председатель).
- Когерентная оптика упорядоченных и случайных сред VII (Д.А. Зимняков – председатель).
- Лазерная физика и фотоника VIII (В.Л. Дербов, Л.А. Мельников – председатели).
- Спектроскопия и молекулярное моделирование VII (В.И. Березин, Л.М. Бабков, М.Д. Элькин – председатели).
- Английский язык как средство коммуникации в научном сообществе V (В.Л. Дербов, А.Б. Правдин - председатели).
- Электромагнетизм микроволн, субмиллиметровых и оптических волн IV (М.В. Давыдович – председатель).
- Менеджмент коммерциализации высоких технологий и региональных инновационных систем III (В.В. Тучин – председатель)
- Люминесценция II (С.Н. Штыков, В.И. Кочубей – председатели).
- Наноструктуры и наночастицы: изготовление, свойства и приложения II (Н.Г. Хлебцов – председатель).
- Телемедицина: возможности, применение, перспектива (И.Л. Максимова, Е.В. Карченкова – председатели)

Кроме представленного вашему вниманию сборника статей подготовлены к опубликованию три тома SPIE с полными текстами докладов, которые выйдут в свет в 2007 году:

Optical Technologies in Biophysics and Medicine VII, International School for Young Scientists and Students on Optics, Laser Physics and Biophysics / Ed. V.V. Tuchin. Proc SPIE, Bellingham, USA, 2007. V. 6535

Coherent Optics of Ordered and Random Media, International School for Young Scientists and Students on Optics, Laser Physics and Biophysics / Eds. D.A. Zimnyakov and N.G. Khlebtsov. Proc SPIE, Bellingham, USA, 2006. V. 6536

Laser Physics and Photonics, International School for Young Scientists and Students on Optics, Laser Physics and Biophysics / Eds. V.L. Derbov, L.A. Melnikov, L.M. Babkov. Proc SPIE, Bellingham, USA, 2006. V. 6537

Организаторы Школы благодарят всех лекторов и участников за содержательные лекции, интересные доклады и плодотворные дискуссии, а также за большой труд при подготовке публикаций. Особую благодарность организаторы приносят всем организациям и фондам, которые материально поддержали Школу (РФФИ, Российское отделение SPIE, НОЦ CRDF REC – 006, CRDF - SR –006-X1/BG6206).

Как руководитель Школы приношу глубокую благодарность всем профессорам, доцентам, докторантам, аспирантам и студентам Саратовского государственного университета и научным сотрудникам ИПТМУ РАН и ИРЭ РАН, принявшим активное участие в организации школы.

Председатель 10 – ой Международной междисциплинарной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофизике, заслуженный деятель науки РФ, академик РАН, профессор В.В. Тучин

КЛИНИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ СРАВНИТЕЛЬНОГО АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ КРОВОТОКА

Малинова Л.И.^{1,2}, Симоненко Г.В.³, Денисова Т.П.², Довгалецкий П.Я.¹, Тучин В.В.³

¹Саратовский НИИ кардиологии

²Саратовский государственный медицинский университет

³Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Представленные результаты демонстрируют различие в формировании структуры кровотока у практически здоровых лиц, пациентов со стабильными и острыми формами ишемической болезни сердца, проявляющимися в изменении ширины скоростных зон кровотока, изменении линейных скоростей, модификации функциональных свойств форменных элементов крови, как эритроцитов, так и лейкоцитов. Показано модифицирующее влияние концентрации глюкозы и введения гепарина на структуру кровотока. Применяемый в настоящем исследовании метод можно считать достаточно чувствительным для проведения визуализирующих исследований структуры кровотока.

Введение. Поддержание постоянного тока крови является необходимым условием жизнеобеспечения человеческого организма [1]. Однако, кровоток – не простой механический гидродинамический процесс, он является результатом суммации работы многочисленных функциональных систем организма, отражает функциональное состояние сократительной способности миокарда, синтетической активности эндотелия и т.д. При этом центральное место занимают процессы межклеточного взаимодействия как форменных элементов крови, так и клеток внутренней сосудистой оболочки – эндотелия [1, 2, 3].

К настоящему времени ряд характеристик кровотока стали достаточно хорошо изученными и используются в рутинной клинической практике, например, измерение артериального и венозного кровяного давления, вискозиметрия крови и ее компонентов, определение концентрации форменных элементов крови, исследование функциональной активности тромбоцитов, исследование кровотока отдельных бассейнов кровообращения ультразвуковым доплеровским методом. Но ни один из вышеперечисленных методов не дает полной информации об особенностях межклеточного взаимодействия в потоке крови, таких как, например, динамическая спонтанная агрегация и дезагрегация эритроцитов, лейкоцитарная активность в потоке, взаимодействие форменных элементов крови и сосудистой стенки, линейные скорости разных слоев потока крови.

В исследованиях на животных и *in vitro* было показано, что распределение и «поведение» клеток крови в потоке (например, эритроцитов) не определяется только их массой, но вероятно является отражением их функциональных свойств, формируя особую динамическую структуру, которую в дальнейшем мы будем называть структурой кровотока [4]. Последняя играет роль в регуляции функции эндотелия, определении локальных параметров кровяного давления, особенностях снабжения тканей кислородом и питательными веществами. Все это и обуславливает все возрастающий интерес исследователей, как клиницистов, так и биофизиков к проблеме изучения структуры кровотока.

Ишемическая болезнь сердца (ИБС) остается одной из ведущих причин, как ранней смертности, так и инвалидизации людей трудоспособного возраста. При этом состояние миокардиальной перфузии определяет обеспечение адекватного функционирования миокарда [5]. Таким образом, исходя из известных на настоящий момент фрагментов патогенеза ИБС, пациенты с указанной формой нозологии были выбраны нами как эталон тканевых перфузионных нарушений.

Все вышесказанное и определило цель настоящего исследования: определение особенностей структуры кровотока у больных ИБС в сравнении с практически здоровыми лицами.

Материалы и методы. Субъект исследования составили три группы пациентов. Основная группа была сформирована из больных стабильной стенокардией II и III функционального класса (Канадская классификация). Все пациенты (n = 7) мужчины от 45 до 56 лет. Группу сравнения составили пациенты, поступившие в блок интенсивной терапии Саратовского НИИ кардиологии с диагнозом острый коронарный синдром (n = 5). Все включенные в эту

группу были тоже мужчинами в возрасте от 49 до 59 лет. В контрольную группу вошли практически здоровые мужчины ($n = 5$) в возрасте от 32 до 47 лет.

Во всех обследованных группах забирались образцы крови, которые стабилизировались раствором цитрата натрия (3,8%) и использовались для дальнейшего изучения.

Экспериментальная установка для исследования структуры кровотока состояла из двух основных частей. Первая часть представляла собой специальную помпу, которая обеспечивала постоянный пульсационный ток жидкости. Объемная скорость кровотока была 1 мл/ч. Вторая включала в себя прозрачную силиконовую трубку, диаметром 0,1 мм, оптического микроскопа и РС совместимой видеокамеры, позволяющей фиксировать видеофильмы, которые затем использовались для послыдогового анализа. Для оптимальной визуализации цельная кровь разводилась физиологическим раствором в соотношении 8,5:1,5. Изучение структуры кровотока осуществлялось под влиянием введения 40% раствора глюкозы (5 мл) и 10 000 ED гепарина в систему.

Изучались особенности пространственного распределения и взаимодействия клеток в потоке, количественный и качественный анализ агрегационной активности эритроцитов, линейные скорости слоев потока суспензии крови.

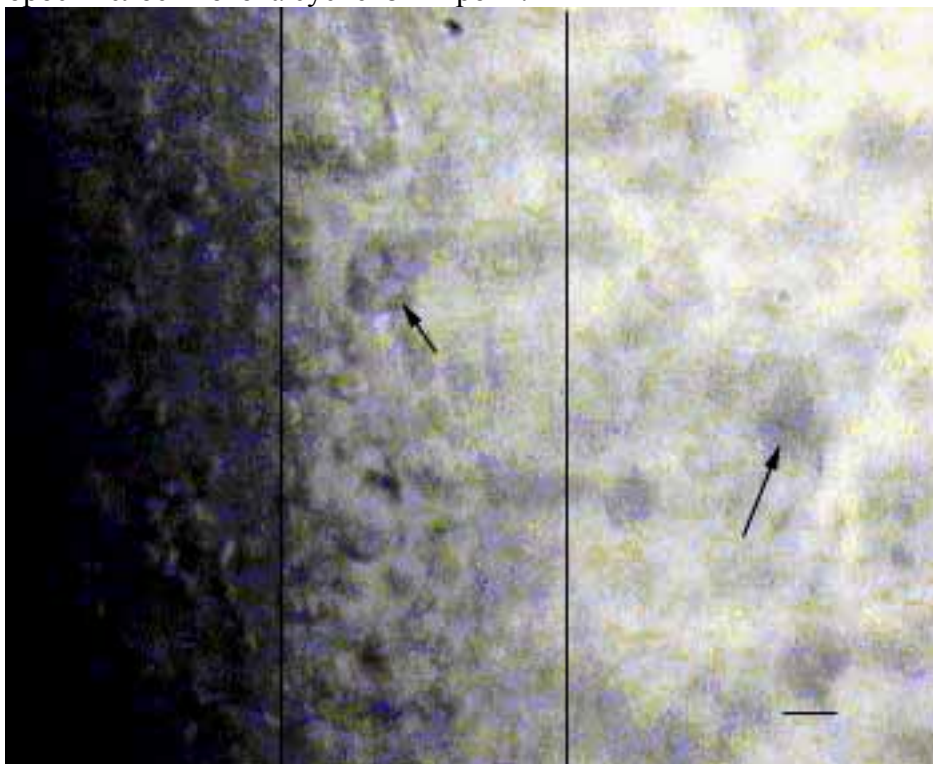


Рис. 1. Кадр течения суспензии крови у пациента Н. (стенокардия III). Линиями показано деление на зоны. Стрелками показаны эритроцитарные агрегаты. Длина горизонтальной линии равна 10 мкм

Рассчитывались параметры описательной статистики, включая эксцесс и симметричность распределения. Статистические гипотезы проверялись при помощи методов непараметрической статистики для малых выборок: критерий Вальда-Вольфовица для малых выборок и χ^2 критерий с поправкой Йетса.

Результаты. Во всех исследованных группах принципиальная структура суспензии крови была аналогична описанной в работах [6] и [7]. Условно, мы разделили поток на три основные зоны по линейной скорости форменных элементов крови в нем. Центральная зона соответствовала осевому слою течения с максимальной линейной скоростью форменных элементов. При нормализации значений линейных скоростей форменных элементов крови в потоке (по максимальному значению) центральной зоне в нашем исследовании соответствовали значения от 0,29 до 1,0, промежуточной – 0,69-0,3 и периферической от 0,29 до 0, соответственно.

Обратило на себя внимание различие в поперечных размерах описанных зон во всех указанных группах больных. Причем отличие по ширине центральной зоны в контрольной

группе и группе сравнения не достигало статистической достоверности. В то время как у пациентов со стабильной стенокардией отмечалось достоверное ее уменьшение по сравнению с практически здоровыми лицами. Указанное уменьшение было за счет возрастания размеров периферической зоны и может трактоваться как косвенное отражение увеличения степени адгезивности эритроцитов к сосудистой стенке.

Таблица 1. Сравнение ширины зон кровотока

Группы / Ширина зоны, мм	Практически здоровые	Стабильная стенокардия	Инфаркт миокарда
Центральная	0,030 ± 0,003*	0,021 ± 0,003*	0,041 ± 0,009
Промежуточная	0,021 ± 0,004*	0,009 ± 0,005*	0,019 ± 0,004
Периферическая	0,049 ± 0,005*	0,070 ± 0,004*	0,050 ± 0,003*

Примечание: * - $p < 0,05$

Добавление глюкозы приводило к достоверному уменьшению ширины центральной зоны и увеличению периферической во всех обследованных группах, причем степень уменьшения центральной была максимальной в группе пациентов с инфарктом миокарда. Последующее введение гепарина не оказывало существенного влияния на соотношение зон кровотока как у практически здоровых, так и у пациентов с ишемической болезнью сердца.

Другим анализируемым параметром была агрегационная активность эритроцитов, оцениваемая по количеству агрегатов в поле зрения, количеству клеток в них и пространственной структуре. Используемый метод исследования позволил наблюдать и фиксировать динамику процесса спонтанного агрегатообразования и дезагрегации эритроцитов при течении крови. Процесс агрегации эритроцитов в нашем исследовании был затруднен вследствие разведения крови стабилизатором и физраствором и не может считаться идеальным моделированием «поведения» эритроцитов в условиях целостного организма, но полученные результаты позволили провести сравнительную оценку функциональных свойств красных кровяных клеток во всех исследованных группах.

В группе практически здоровых лиц отмечались единичные эритроцитарные агрегаты в поле зрения, которые в течении 0,1-0,2 сек, разрушались течением суспензии крови. Агрегаты состояли максимально из четырех клеток, пространственно разветвленные формы отсутствовали. В группе стабильной стенокардии наблюдалось максимально выраженное эритроцитарное агрегатообразование, вплоть до появления обширных (на весь просвет сосуда) эритроцитарных сгустков, в которых хорошо визуализировались нити фибрина. У пациентов инфарктом миокарда отмечались более крупные по сравнению с практически здоровыми лицами, но и более легко разрушаемые током крови эритроцитарные агрегаты.

Таблица 2. Число эритроцитов в агрегатах

Группы	Практически здоровые	Стабильная стенокардия	Инфаркт миокарда
Количество эритроцитов в агрегатах	2-3	3-15	5—8

Введение глюкозы повышало степень агрегации во всех обследованных группах, способствовало образованию более сложно организованных агрегатов. Однако, в контрольной группе выраженность указанных изменения была минимальной.

Интересно отметить особенности влияния количества лейкоцитов на агрегационную активность эритроцитов в процессе введения глюкозы. Лейкоциты обнаруживались преимущественно в периферической зоне, как бы прокатываясь по стенке сосуда. Была выявлена сильная корреляционная связь между количеством лейкоцитов в поле зрения и количеством эритроцитарных агрегатов, числом клеток в них ($r = 0,72$, $p = 0,04$).

Условия проведения эксперимента были одинаковы во всех обследованных группах. Однако, несмотря на одинаковую объемную скорость, значения линейных скоростей значительно отличались во всех обследованных группах, как до, так и после введения раствора глюкозы и

гепарина. После нормализации значений линейных скоростей в центральной зоне стало очевидным, что максимальная линейная скорость наблюдалась в группе сравнения после введения раствора глюкозы.

Обращает на себя внимание противоположная «реакция» суспензии крови на введение глюкозы в группе практически здоровых лиц и больных ишемической болезнью сердца. Если в контрольной группе наблюдалось снижение линейной скорости в центральной зоне, несколько возмужавшее после введение гепарина, то у пациентов основной группы и группы сравнения отмечалось ее повышение в ответ на введение глюкозы, степень которого возрастала при добавлении гепарина.

Таблица 3. Нормализованные значения линейных скоростей в центральной зоне.

	Контроль	Введение глюкозы	Введение гепарина
Практически здоровые	1	0,56	0,94
Стабильная стенокардия	0,62	0,97	0,99
Инфаркт миокарда	0,84	1,64	1,32

Обсуждение и заключение. Используемый в настоящем исследовании метод позволил визуализировать межклеточные взаимодействия крови в процессе течения по сосуду. Предлагаемая модель ограничена разрешающей способностью оптической микроскопии и не может претендовать на идеальную презентацию всех особенностей кровотока в реальном организме. Однако, высокая сопоставимость групп исследуемых пациентов по ряду клинико-лабораторных показателей, позволяет экстраполировать полученные данные на структуру реального кровотока.

Полученные результаты демонстрируют принципиальные отличия в формировании структуры кровотока у пациентов с ишемической болезнью сердца в отличие от практически здоровых лиц. Первое, что обращает на себя внимание – выраженные адгезивные свойства эритроцитов у больных стабильной стенокардией, проявляющиеся в увеличении пристеночного слоя и увеличении количества более прочных агрегатов. Подобное изменение функциональных свойств способствует механическому повреждению эндотелия и повышает протромбогенный потенциал, увеличивая вероятность сосудистой катастрофы. Логично предположить, что в условиях коронарного атеросклероза подобное изменению структуры кровотока является серьезным фактором риска острых коронарных событий. В условиях же свершившегося инфаркта интенсивность агрегатообразования и эритроцит-эндотелиального взаимодействия уменьшается как результат острой адаптации, активации антикоагуляционного звена системы гемостаза, активации симпатoadреналовой системы.

Гемореологические нарушения лишь тогда приводят к существенному изменению микроциркуляции, когда они сочетаются с падением напряжения сдвига в микрососудах. [8]. Даже жесткие эритроциты не блокируют микроциркуляцию, если напряжение сдвига остается в пределах нормы. Таким образом, именно структура кровотока представляет собой основную функциональную характеристику адекватного кровообращения.

Снижение деформируемости эритроцитов и уменьшение электрического заряда на поверхности этих клеток препятствуют их правильному ориентированию в потоке [9]. Радиально-кольцевая структура потока нарушается. Хаотическое расположение эритроцитов увеличивает сопротивление движению крови, что и ведет в итоге к уменьшению объемной скорости кровотока и к ухудшению транспортной функции крови.

Гемореологический статус пациента вносит свой вклад в уровень артериального давления посредством образования пространственных структур макромолекул и эритроцитов [10]. В работах M.L. Ellsworth (2000) представлены данные о возможности самих эритроцитов увеличивать величину кровотока и доставки кислорода тканям [11]. Эритроциты участвуют в регуляции сосудистого тонуса за счет высвобождения микромолярного количества АТФ при попадании их в среду с низким содержанием кислорода [12].

Модификация структуры кровотока введением глюкозы поднимает еще одну проблему – состояние углеводного обмена и коронарная болезнь сердца. Несмотря на большое количество работ, посвященных этой проблеме [13, 14, 15], до сих пор остаются не до конца изучен-

ным механизмы взаимодействия и взаимного утяжеления атеросклеротического процесса и нарушений углеводного обмена. Полученные нами данные убедительно показывают влияние повышенной концентрации глюкозы на формирование структуры кровотока, агрегационную активность эритроцитов и их адгезивность к сосудистой стенке, изменение скоростного профиля кровотока. Таким образом, можно считать доказанным: моделирование структуры коронарного кровотока уровнем глюкозы крови.

Подводя итог, можно сказать, что полученные результаты демонстрируют различие в формировании структуры кровотока у практически здоровых лиц, пациентов со стабильными и острыми формами ишемической болезни сердца, проявляющимися в изменении ширины скоростных зон кровотока, изменении линейных скоростей, модификации функциональных свойств форменных элементов крови, как эритроцитов, так и лейкоцитов. Показано модифицирующее влияние концентрации глюкозы и введения гепарина на структуру кровотока. Применяемый в настоящем исследовании метод можно считать достаточно чувствительным для проведения визуализирующих исследований структуры кровотока.

Литература

1. Berne R.M., Levy M.N., Koepfen B.M., Stanton V.A. Physiology. 5th ed., 2004.
2. Левтов В.А., С.А. Регирер, Н.Х. Шадрина Реология крови. – М.: Медицина. – 1987
3. Davies P.F. // *Physiol. Rev.* 1995. Vol. 75. PP. 519
4. McHedlishvili G., Maeda N. // *Jpn. J. Physiol.* 2001 Vol. 51, No1. PP.19.
5. Akasaka T. et al. // *Circulation.* 2000. Vol.101. PP. 2361.
6. Pfafferoth C., Nash G.B., Meiselman H.J. // *Biophysical Journal.* 1985. Vol 47. PP. 695.
7. Behling R.W., Tubbs H.K., Cockman M.D., Jelinski L.W. // *Biophysical Journal.* 1990. Vol 85. PP. 267.
8. Шмид-Шонбейн Г. // *Кардиол.* 1982. Т. 22, № 3. С. 82.
9. Чижевский А. Л. Биофизические механизмы реакции оседания эритроцитов. – Новосибирск: Наука, 1980. – 175 с.
10. London M. // *Clin. Hemorheol. Microcirc.* 1997. V. 17. N 2. P. 93.
11. Ellsworth M. L. // *Acta Physiol. Scand.* 2000. V. 168, N 4. P. 551.
12. Dietrich H. H., Ellsworth M. L., Sprague R. S. et al. // *Am. J. Physiol.* 2000. V. 278, Suppl. 4. P. H1294.
13. Aronson D., Rayfield E.J. // *Cardiovascular Diabetology.* 2002. N 1. P.1.
14. Balkau B. et al. // *Diabetes Care* 1998 V. 21 P. 360.
15. Beckman J.A., Creager M.A., Libby P. // *JAMA.* 2002. Vol. 287. P. 2570.

ВЛИЯНИЕ ГРУБОДИСПЕРСНОЙ ФРАКЦИИ БЕЛКОВ ПЛАЗМЫ КРОВИ НА ПРОЦЕССЫ ЕЕ ДЕГИДРАТАЦИОННОЙ САМООРГАНИЗАЦИИ У БОЛЬНЫХ ИШЕМИЧЕСКОЙ БОЛЕЗНЬЮ СЕРДЦА

Малинова Л.И.^{1,2}, Сергеева Ю.В.², Симоненко Г.В.³, Денисова Т.П.², Тучин В.В.³

¹Саратовский НИИ кардиологии

²Саратовский государственный медицинский университет

³Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Проведено исследование плазмы крови. Полученные результаты свидетельствуют о влиянии соотношения мелко - и грубодисперсных белковых фракций на дегидратационное структурообразование жидкой части крови пациентов с ишемической болезнью сердца и практически здоровых лиц. Показана возможность получения более выраженных морфологических отличий фаз плазмы и сыворотки крови изменением концентрации солевого компонента.

Введение. Изучение процессов дегидратационной самоорганизации сравнительно недавно привлекло внимание исследователей. Пионерскими можно считать исследования Е.Г. Рапис, которые впервые обратили внимание исследователей на особенности структурообразования растворов белков в процессе их дегидратации [7, 8]. Рядом отечественных и зарубежных авторов были предприняты попытки расшифровки сложного механизма структурообразования [1, 3, 8], происходящие в высыхающей капле биологических жидкостей, однако, проблема остается далекой от ее разрешения.

К настоящему времени накоплен значительный феноменологический материал по исследованию морфологии препаратов сыворотки крови, цереброспинальной жидкости, слезной жидкости, мочи, слюны и т.д. как при различных патологических состояниях, так и в условиях физиологической нормы [4, 5, 6, 10]. К практическим выходам подобных исследований можно отнести разработку диагностической «ЛИТОС-системы», используемой для комплексной диагностики мочекаменной болезни, мониторинга процесса камнеобразования у данного конкретного больного и выбора оптимального вида и времени лечения [9]. При помощи указанной «ЛИТОС-системы» также возможна диагностика достаточно широкого спектра нефропатий.

В своих предыдущих исследованиях мы показали значимые различия морфологической картины плазмы крови у пациентов со стабильными и острыми формами ишемической болезни сердца [2]. Так как в большинстве работ по указанной проблеме использовалась сыворотка крови как субъект исследования, то нами была поставлена цель - установить причины вероятных отличий морфологии сыворотки и плазмы выбранных категорий больных.

Материалы и методы. Для реализации поставленной цели нами был обследован 61 больной ишемической болезнью сердца, из них 42 – пациенты со стенокардией напряжения II и III функционального класса, 32 – пациенты с острым Q – инфарктом миокарда. Все обследованные были мужчинами, в возрастном диапазоне от 45 до 60 лет. Контрольную группу составили практически здоровые мужчины ($n = 25$). Во всех исследуемых группах забирались образцы крови, которые использовались для получения цитратной плазмы (бедной тромбоцитами) и сыворотки, которые подвергались исследованию методом модифицированной клиновидной дегидратации.

Для изучения влияния соотношения белок-соль на дегидратационное структурообразование образцы плазмы и сыворотки делились на три части. Одна из них оставалась интактной и считалась контрольной в каждой серии исследований. Вторая и третья инкубировались с эквивалентным количеством физиологического раствора или альбумина, после чего также использовались для приготовления морфологических препаратов (фаций) исследуемых жидкостей.

Изучение проводилось при помощи оптического микроскопа с РС совмещенной видеокамерой, в полученных препаратах анализировалась принципиальная структура, организация, выраженность и размеры основных морфологических элементов. Для статистического анализа количество последних было ранжировано: 1 – отсутствие элементов в препарате, 2 – единичные в поле зрения (до 3), 3 – умеренная встречаемость (4-6) и 4 – выраженная встречаемость (больше 6 в поле зрения).

Статистическая обработка проводилась при помощи компьютерных программ Microsoft® Office Excel 2003, SPSS 12.0 for Windows, STATISTICA 6.0. Рассчитывались параметры описательной статистики: среднее арифметическое, медиана, мода, частота моды, стандартное отклонение, ошибка стандартного отклонения, вариабельность, оценивался вид распределения исследуемого параметра. В случае отклонения от нормального закона распределения использовались методы непараметрической статистики. Корреляционный анализ проводился методом Спирмена.

Результаты. Во всех полученных образцах принципиальная структура фаций была аналогична описанной в работах 1, 3, 10 и 11. Вид и частота встречаемости морфологических элементов в фациях плазмы и сыворотки отличались во всех обследованных группах по системе образованных трещин, размерам центральной и периферической зон, наличию «морщин», выраженности образования т.н. структур листа и т.д. Обращал на себя внимание более выраженный характер радиального трещинообразования в образцах плазмы крови по сравнению с фациями сыворотки во всех исследованных группах ($p < 0.05$).

При инкубировании сыворотки как больных ишемической болезнью сердца, так и практически здоровых лиц с раствором альбумина, т.е. привнесение извне мелкодисперсного белка приводило к достоверно более выраженному формированию системы трещин фации. Так же во всех обследованных группах инкубирование образцов с физиологическим раство-

ром (раствором хлорида натрия 0,9%), приводило к формированию так называемых солевых дендритов в центральной зоне препарата (Рис. 1).

Добавление извне соли (инкубирование с физиологическим раствором) у пациентов с инфарктом миокарда способствовало формированию специфических «плотных» солевых дендритов, что встречалось только в этой группе.

Практически здоровые лица выделялись среди всех обследованных групп по образованию однородно выполненной солевыми дендритами центральной зоне, плотность которых была наивысшей.

Обсуждение и заключение. Плазма крови представляет собой ее жидкую часть и содержит практически полный набор белков и солей, которые в растворенной форме циркулируют в организме, за исключением некоторой части веществ, адсорбируемых форменными элементами крови и сосудистой стенкой. Сыворотка представляет собой жидкую часть крови, полученную после ее свертывания, т.е. лишена прежде всего фибриногена и значительной части прокоагулянтных веществ. Таким образом, упрощенно можно считать, что основным различием этих биологических жидкостей является концентрация фибриногена, основного белка грубодисперсной фракции.

В ряде работ [1, 3, 8] показано влияние концентрации белков на структурообразование жидкостей в процессе их самоорганизации, на примере искусственных композитов из бычьего сывороточного альбумина и раствора хлорида натрия. Выявленные нами различия в формировании структуры фаций плазмы и сыворотки свидетельствуют о роли грубодисперсных протеинов в формировании системы трещин. Добавление раствора альбумина, мелкодисперсного белка, способствует формированию системы трещин, но выраженность последних не достигает степени выраженности их в препаратах плазмы крови.

Таким образом, можно сделать вывод, что именно концентрация белка в плазме крови является ведущим фактором, влияющим на формирование системы трещин, причем наибольшее значение имеет соотношение грубо и мелкодисперсных фракций.

В работах Deegon R. и соавторов показано влияние концентрации соли на формирование специфического узора трещин на примере водного золя оксида кремния [1, 8]. Исследованиями Palacios A.C. и соавторов установлено, что повышение концентрации соли в белково-солевых растворах угнетает гелеобразование, сопровождается уменьшением коэффициента диффузии воды через гель. Таким образом, гелеобразование в высыхающей капле сыворотки (плазмы) предшествует фазовому переходу солей (цит. по Тарасевич Ю.Ю., 2004).

Увеличение концентрации неорганических солей приводило в наших исследованиях к формированию выраженной кристаллической структуры в центральной зоне, причем вид, симметрия и плотность распределения полученных солевых дендритов значимо различались во всех обследованных группах. Таким образом, показано влияние концентрации соли (в нашем случае хлорида натрия) на дегидратационную самоорганизацию плазмы и сыворотки крови больных ишемической болезнью сердца.

Полученные результаты свидетельствуют о влиянии соотношения мелко - и грубодисперсных белковых фракций на дегидратационное структурообразование жидкой части крови пациентов с ишемической болезнью сердца и практически здоровых лиц. Показана возможность получения более выраженных морфологических отличий фаций плазмы и сыворотки крови изменением концентрации солевого компонента.

Литература

1. Deegan R. D. // Physical Review E. 2000. V. 61. No 1. P. 475.
2. Malinova L.I. et al. // Proc. SPIE V. 6163, 61631L
3. Яхно Т.А. и др. // Журн. тех. физики. 2004. Т. 74. Вып. 8. С. 100.
4. В.М Завьялов, С.Н. Шатохина, В.Н. Шабалин Динамический контроль за эффективностью медикаментозного лечения больных с атеросклеротической ишемией нижних конечностей // Мат. «МЕДИКО-ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ФОРУМ – 2003», 2003. – С. 92.
5. Деев Л. А., Шабалин В. Н., Шатохина С. Н. Структурные особенности твердой фазы внутриглазной жидкости у лиц пожилого возраста с различными стадиями глаукомы. //Актуальные проблемы геронтологии. - Москва, 1999. - С. 181-183.

6. Зубеев П.С., Потехина Ю.П., Коновалов В.А. // Пробл. эндокринологии. 1998. №5. С. 24.
7. Рапис Е. // Журн. тех. физики. 2004. Т. 72. Вып. 4. С.139.
8. Тарасевич Ю.Ю. // Успехи Физ.наук. 2004. Т. 174. №7. С. 779.
9. Шабалин В. Н., Шатохина С. Н. Структурная форма информации в биологических жидкостях //Актуальные проблемы геронтологии.- М., 1999. - С. 139-143.
10. Шабалин В.Н., Шатохина С.Н. Морфология биологических жидкостей человека. – М., Изд-во Хризостом, 2001. – 304с.
11. Шабалин В.Н., Шатохина С.Н // Клин. лаб. диагностика. 2002. №3. С.25.

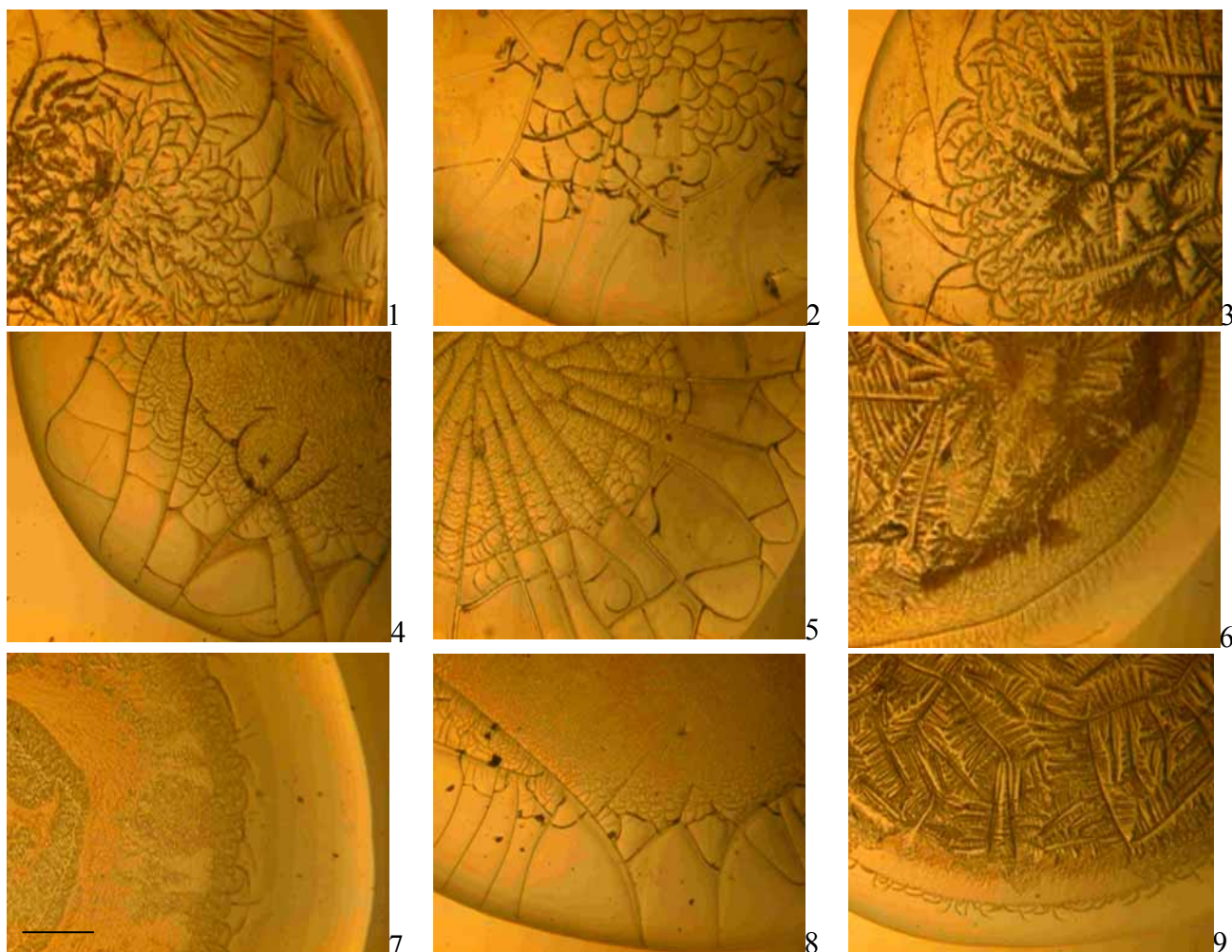


Рис. 1. Фрагменты фаций пациента П. (стабильная стенокардия II функционального класса) 1 – сыворотка, 2 – сыворотка + альбумин, 3 – сыворотка + физраствор, пациента Р. (острый инфаркт миокарда) 4 – сыворотка, 5 – сыворотка + альбумин, 6 – сыворотка + физраствор, обследуемого А. (практически здоровый) 7 – сыворотка, 8 – сыворотка + альбумин, 9 – сыворотка + физ раствор. Горизонтальная линия – 10 мкм.

ОПТИМИЗАЦИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА РЕГИСТРАЦИИ ПРОЦЕССОВ АГГЛЮТИНАЦИИ ЭРИТРОЦИТОВ IN VITRO

Дубровский В.А., Дворецкий К.Н.
Саратовский государственный медицинский университет

Предложена оптимизированная схема исследования крови фотометрическим методом

Введение. Одной из важных медицинских проблем является повышение надежности диагностических методов, основанных на явлении специфического взаимодействия антигенов и антител. Как известно, широкое распространение в практической иммунологии получили

методы, основанные на контакте препаратов антител и антигенов, и наблюдение тем или иным способом образовавшихся комплексов антиген-антитело. Однако традиционные методы обнаружения иммунологических реакций зачастую требуют значительного времени, большого расхода исходных компонентов или требуют сложной методики пробоподготовки [1].

Агглютинация (склеивание) клеток *in vitro* (в пробирке), как результат иммунного процесса по принципу "антиген-антитело", лежит в основе многих медицинских диагностических методик и биологических исследовательских тестов. Среди методов регистрации процесса агглютинации наиболее информативными и часто используемыми на практике являются оптические. Такие как, например, фотометрический [2-4], нефелометрический [5-7] и флуоресцентный [8,9] методы. По сравнению с другими классическими методами регистрации процессов агглютинации клеток (например: центрифугационные, седиментационные и вискозиметрические методы), оптические методы обладают рядом преимуществ: 1) высокая абсолютная чувствительность [10]; 2) при измерении не требуется сложная методика пробоподготовки; 3) позволяет получать информацию без воздействия, приводящего к изменению образца; 4) оптическая аппаратура малоинерционна и удобна для непрерывной регистрации как *in vivo* (в организме), так и *in vitro*, что позволяет следить за изменением состояния биологических суспензий, происходящим за короткие промежутки времени.

Иногда, в патологических случаях, наблюдаемое специфическое взаимодействие антигенов и антител может идти со слабой агглютинационной способностью реагентов. В этом случае уровень разрешающей способности большинства методов может оказаться недостаточным для уверенной регистрации агглютинационного процесса.

Поэтому повышение чувствительности методов анализа иммунного процесса, сокращение времени проведения диагностического теста являются актуальными задачами, как с биомедицинской точки зрения, так и аппаратурной.

Настоящая работа посвящена повышению чувствительности, разрешающей способности (отношение величины отклика фотоприемника при специфической реакции агглютинации к величине отклика при спонтанной реакции агглютинации) фотометрического метода регистрации процесса агглютинации клеток, усиленного с помощью ультразвукового излучения [11-12]. Для этого была проведена оптимизация таких параметров выбранной оптической схемы как угол наблюдения и длина волны источника света.

В качестве экспериментального материала выбраны нормальные эритроциты человека и изогомоагглютинирующая сыворотка крови человека (агглютинины системы АВО групповой принадлежности крови), так как доступность этих материалов делает их удобным объектом для изучения.

Экспериментальная часть. Для измерения индикатрис рассеянного света, на основе гониометра ГС-2, был собран нефелометр (рис. 1) с диапазоном измеряемых углов 0 ± 140 градусов. В качестве источника света использовался He-Ne лазер (длина волны 632,8 нм, непрерывный режим, мощность 28 мВт). Объект исследования помещался в цилиндрическую кварцевую кювету с внешним диаметром 28,4 мм и толщиной стенок 2,5 мм. Расстояние от кюветы с объектом исследования до фотоприемника составляет 450 мм. Естественно, что сигнал регистрировался из некоторого телесного угла, размеры которого регулировались с помощью диафрагм. Для измерения поляризационных свойств между диафрагмами помещался анализатор. Интенсивность рассеянного света регистрировалась фотодиодом ФД-24. Данные оцифровывались посредством аналогово-цифрового преобразователя и обрабатывались с помощью IBM совместимого компьютера. Для избавления от паразитной засветки лазерный луч на входе модулировался с помощью механического модулятора. Преобразованный фотодиодом оптический сигнал подавался на усилитель, связанный посредством оптронной пары (светодиод – фотодиод) с модулятором и выделяющий из сигнала только переменную составляющую, что позволяет исключить из регистрируемого сигнала сигнал соответствующий засветке.

Для измерения индикатрисы рассеянного света от суспензии эритроцитов, цельная донорская кровь (стабилизированная гепарином) разводилась изотоническим раствором хлорида натрия (0,85%) до нужной концентрации. Процедура пробоподготовки образцов к измерениям занимала 2–3 мин. Продолжительность эксперимента с каждым конкретным образцом крови занимала не более 5 минут, поэтому влияние на результаты измерений седиментации крови было пренебрежимо мало.

Диапазон исследуемых концентраций клеток крови составлял от 0,05 до 3,2%, что соответствует разведениям цельной крови от 1:2000 до 100:3125. Угловой диапазон измерений составлял от 0 до 130 градусов.

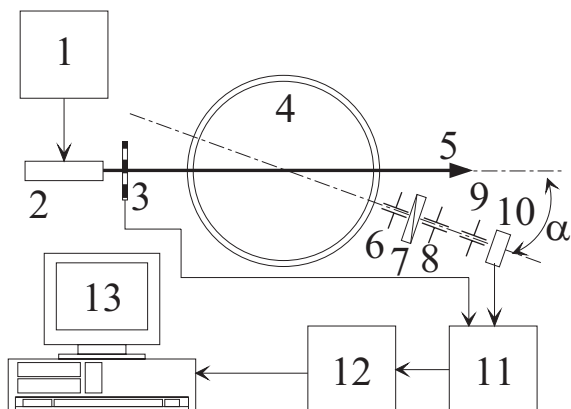


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки. 1) источник питания лазера; 2 – He-Ne лазер; 3 – модулятор луча; 4 – кварцевая кювета; 5 – падающий луч; 6, 8 и 9 – диафрагмы; 7 – анализатор; 10 – фотодиод; 11 – усилитель; 12 – аналогово-цифровой преобразователь; 13 – IBM-совместимый компьютер.

Всего было исследовано 7 растворов цельной крови со следующими разведениями: 1: 2000, 1: 1000, 1: 500, 1: 250, 1: 125, 10: 625 и 100: 3125. Угловые зависимости величины рассеянного света для этих растворов крови приведены на (рис. 2).

Обработывая данные, полученные при гониофотометрических исследованиях растворов крови при разных концентрациях эритроцитов (рис. 2.), можно построить зависимость величины рассеянного света под фиксированным углом в зависимости от концентрации эритроцитов (рис. 3). Такое поведение регистрируемого оптического сигнала возможно, например, при длительном наблюдении под определенным углом за величиной рассеянного света, когда начинает сказываться седиментация эритроцитов и их количество в наблюдаемом объеме уменьшается.

Из (рис. 3) видно, что для среднего диапазона углов наблюдения наблюдается немонокотное поведение кривой. Сначала с увеличением числа клеток крови величина рассеянного света увеличивается, т.е. она прямо пропорциональна (для режима однократного рассеяния) количеству рассеивателей. А затем, при больших концентрациях, значительную роль начинают играть эффекты многократного рассеяния, что приводит к увеличению доли рассеянного света под большими углами и уменьшения доли рассеянного света под всеми остальными. Это делает неприемлемым использование этого углового диапазона ($10^0 - 100^0$) для регистрации процессов, которые идут с изменением концентрации рассеивателей (например, седиментации) т.к. растворы крови с разными концентрациями могут давать одинаковую величину рассеянного света в данном направлении.

Полученные экспериментальным путем данные показывают, что только малоугловой диапазон наблюдения обладает монотонностью и максимальной чувствительностью к изменению числа рассеивателей.

Теоретическая часть. Действительная и мнимая часть показателя преломления эритроцитов зависят от длины волны. Эта зависимость показана на (рис. 4). Видно, что для длины волны 632,8 нм (это соответствует длине волны HeNe лазера, который использовался в качестве источника света в данной работе) действительная часть показателя преломления n_{Re} составляет по оценкам разных авторов [13-16] $1,40 \div 1,42$ и определяются составом эритроцита: гемоглобином (1,615) и водой (1,333), которых в эритроците 25 и 70 % соответственно. Показатель преломления мембраны эритроцита, билипидного слоя толщиной 7 нм составляет 1,46 [17], и ее влиянием в большинстве случаев можно пренебречь. Мнимая часть показателя

преломления для длины волны 632,8 нм составляет для эритроцита примерно $10^{-4} - 10^{-6}$ [14,18].

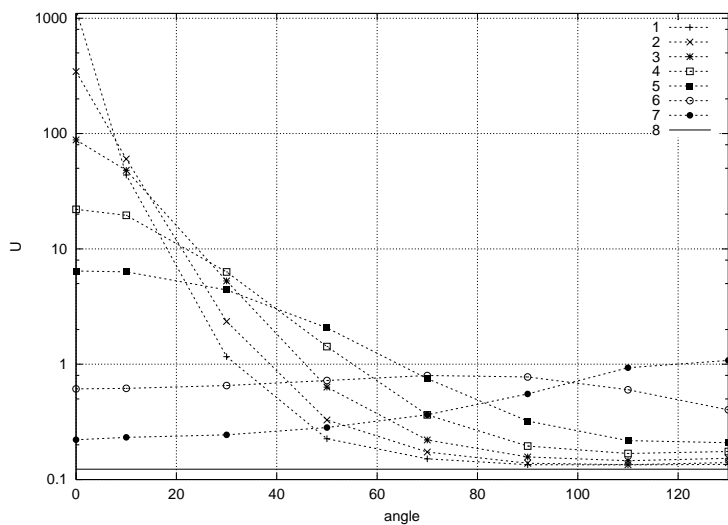


Рис. 2. Зависимость величины рассеянного сигнала U (в мВ) от угла наблюдения (в градусах) для следующих разведений цельной крови: 1 – 1: 2000, 2 – 1: 1000, 3 – 1: 500, 4 – 1: 250, 5 – 1: 125, 6 – 10: 625 и 7 – 100: 3125. Сплошной прямой линией обозначен уровень шумов (0,12 мВ).

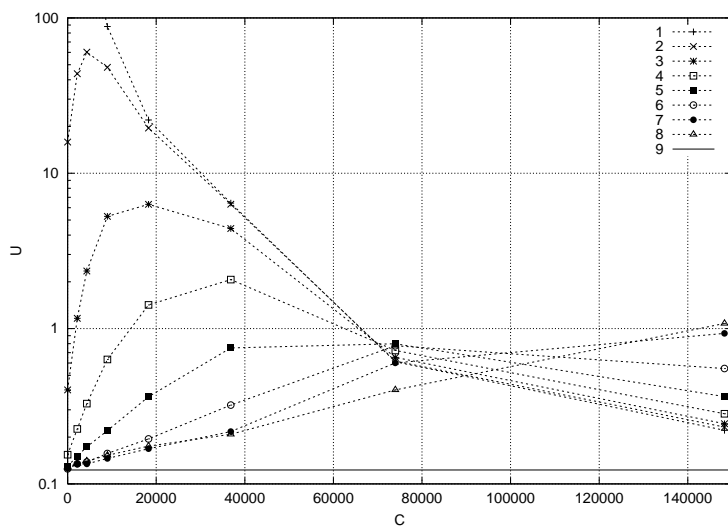


Рис. 3. Зависимость величины рассеянного сигнала U (в мВ) от количества клеток в 1мм^3 для следующих углов наблюдения: 1 – 0° , 2 – 10° , 3 – 30° , 4 – 50° , 5 – 70° , 6 – 90° , 7 – 110° и 8 – 130° . Сплошной прямой линией обозначен уровень шумов

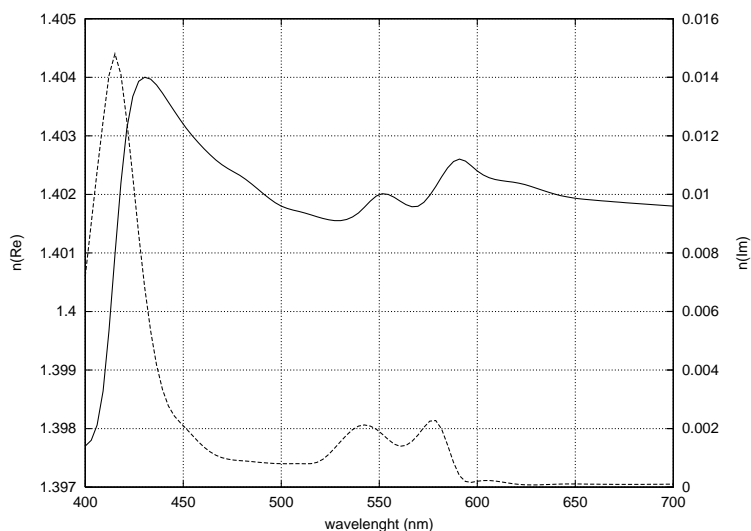


Рис. 4. Зависимость показателя преломления эритроцита от длины волны [14]. Гладкая кривая - действительная часть показателя преломления n_{Re} , пунктирная - мнимая часть n_{Im} .

Используя зависимость показателя преломления эритроцитов от длины волны (рис. 4), нами были рассчитаны величины сечения поглощения и рассеяния в видимом диапазоне. Для

этого мы воспользовались теорией Ми [19], так как известно, что для эритроцитов она дает хорошее совпадение с экспериментальными данными [14].

В связи с тем, что исследуемый нами объект представляет собой сильно концентрированную суспензию частиц, сильно различающихся по размерам, существующие теории однократного рассеяния света не дают удовлетворительных оценок доли прошедшего света. Использование теории многократного рассеяния света дисперсными системами в общем виде требует использования громоздких математических методов и малодоступных физических сведений. Для прохождения нормально падающего света через суспензию эритроцитов в предположении, что практически всё излучение рассеивается в переднюю полуплоскость, при ряде дополнительных упрощений из общей теории следует [20]:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-C\sigma_a d} \left[e^{-C\sigma_s d} + q(1 - e^{-C\sigma_s d}) \right],$$

где I и I_0 – интенсивности прошедшего и падающего световых потоков; C – концентрация рассеивателей; σ_a и σ_s – сечения поглощения и рассеяния; d – толщина рассеивающего слоя, а q описывает долю полной мощности, рассеянную в телесный угол приёма от одиночного рассеивателя. Для теоретического расчета величины q необходимо знание геометрии эксперимента, а также зависимости интенсивности рассеянного света от угла наблюдения. Последнее весьма затруднительно для эритроцитов с учетом их распределения по размерам, форме и ориентациям. Поэтому при моделировании величина q подбиралась эмпирически, исходя из величин фототоков в начальный момент времени (когда концентрация частиц была достоверно известна) и в конечный момент времени (когда после седиментации клеток их концентрация в наблюдаемом объеме равнялась нулю).

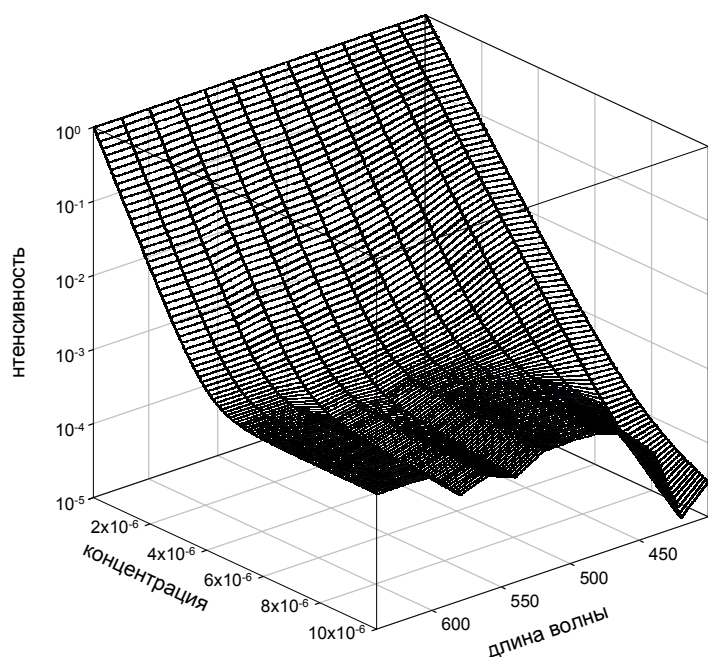


Рис. 5. Доля прошедшего света через суспензию эритроцитов в зависимости от их концентрации и длины волны.

Доля прошедшего света через суспензию эритроцитов в зависимости от их концентрации и длины волны представлена на (рис. 5). Видно, что максимальная чувствительность к изменению числа рассеивателей достигается при длине излучения 415 нм, что соответствует максимуму поглощения (рис. 4). На (рис. 5) область низких концентраций рассеивателей соответствует специфической (положительной) реакции эритроцитов, когда в результате процесса агглютинации образуются крупные и быстро седиментирующие эритроцитарные комплексы [11,12]. Наоборот, область высоких концентраций клеток соответствует спонтанной (отрицательной) реакции агрегации эритроцитов. Так как в этом случае одиночные эритроциты и их слабые комплексы долго находятся в зоне наблюдения. Отношение долей прошедшего света при положительной и отрицательной реакции эритроцитов, для данной длины волны, дает нам величину разрешающей способности. Чем

больше эта величина, тем с большей достоверностью можно различать реакции спонтанной от реакций вынужденной агглютинации эритроцитов *in vitro* даже в случае образцов крови с патологически низкой агглютинационной способностью эритроцитов.

На (рис. 6.) отображена зависимость величины разрешающей способности при разных длинах волн. Области закрашенной серым цветом соответствуют экспериментальные данные по определению разрешающей способности на волне излучения He-Ne лазера [11,12]. Видно, что при длине излучения соответствующей максимуму поглощения наблюдается максимальное значение величины разрешающей способности.

Заключение. Для выбранной оптической схемы регистрации процессов агглютинации эритроцитов *in vitro* [11,12] экспериментально был проведен анализ зависимости разрешающей способности метода от таких факторов как угол наблюдения и длина излучения. Было экспериментально выяснено, что в исследуемом диапазоне углов наблюдения (от 0 до 140 градусов) наиболее предпочтительным является нулевой угол. Так как при этом угле наблюдения величина регистрируемого фотометрического сигнала наиболее чувствительна к изменению концентрации рассеивателей и носит монотонный характер. Теоретический расчет доли прошедшего света в зависимости от концентрации эритроцитов при различных длинах волн в видимом диапазоне показал, что максимальное значение величины разрешающей способности достигается при длине излучения соответствующей максимуму поглощения (415 нм). Его величина может достигать $8 \cdot 10^4$. Это в 40-50 раз больше, экспериментально наблюдаемой авторами аналогичной величины для длины излучения He-Ne лазера. Полученный в результате оптимизации выигрыш в разрешающей способности позволит более достоверно отличать специфическое взаимодействие реагентов от спонтанного. Это особенно важно для образцов крови слабо выраженной агглютинационной способностью эритроцитов.

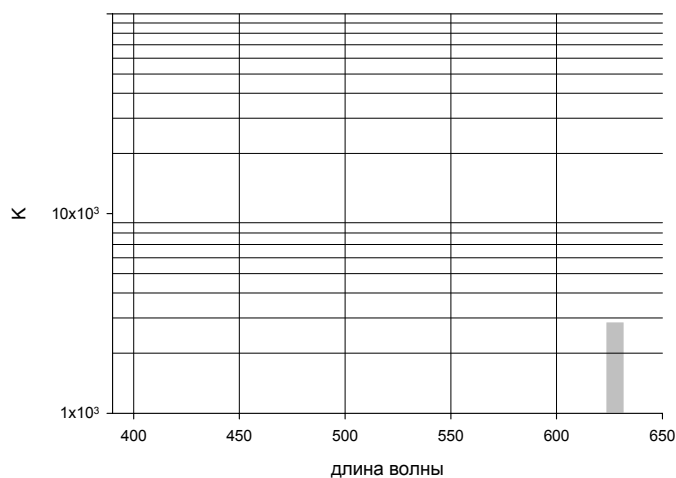


Рис. 6. Зависимость разрешающей способности K от длины излучения.

Литература

1. Voak D. // *Transfusion*. 1999. V. 39 P. 1037.
2. Muralidharan E., N. Tateishi, N. Maeda. // *Biorheology*. 1994. V. 31. N 3. P. 277.
3. Rasia R.J. et al. // *Sangre*. 1989. Vol. 34, N 5. P. 368.
4. Baskurt O.K., Meuselman H.J., Kayar E. // *Clin. hemorheology and microcirculation*. 1998. V.19. P. 307.
5. Halbhuber K.J., Frober J. // *Z. med. lab. diagn.* 1981. V. 22, N 2. P. 113.
6. Halbhuber K.J., Frober J. // *Z. med. lab. diagn.* 1983. V. 24, N 5. P. 299.
7. Muralidharan E., Tateishi N., Maeda N. // *Biomedica et biophysica acta*. 1994. V. 1194. N 2. P. 255.
8. Das P., Pal S., Pal S.C. // *J. diarrhoeal. dis.* 1984. V. 2. N 4. P. 238.
9. Berneman Z.N. et al. // *Vox. sang.* 1991. V. 61. N 4. P. 265.
10. Latimer P. // *Biophys. j.* 1979. V. 24 P. 117.
11. Дубровский В.А. , Дворецкий К.Н. // *Оптика и спектроскопия*. 2000. Т. 89. N 1. С. 109.
12. Doubrovski V.A., Dvoretzki K.N. // *Ultrasound. med. biol.* 2000. V. 26. N 4. P. 655.
13. Левтов В.А., Регирер С.А. , Шадрина Н.Х. *Реология крови.* // Из-во Медицина. – Москва. – 1982.
14. Hammer M. et al // *Applied optics*. 1998. V. 37. N 31. P. 7410.
15. Meyer R. A. // *Appl. opt.* 1977. V. 16 P. 2036.

16. Tycko D.H. et al. // Appl. optics. 1986. V. 24. N 9. P. 1355.
17. Barer R., Joseph S. // Q. j. microsc. sci. 1954. V. 95 P. 399.
18. Дубова Г.С., Хайрулина А.Я., Шумилина С.Ф. // ЖПС. 1977. Т. 27. N 5. P. 871.
19. Mie G. // Ann. d. physik. 1908. V. 25. N 3. P. 377.
20. Twersky V. J. // Opt. Soc. Amer. 1970. V. 60. P. 1084.

МНОГОПРОХОДНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ ПОЛЯРИМЕТР ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубровский В.А., Волох А.В., Долмашкин А.А., Дворецкий К.Н
Саратовский государственный медицинский университет

Предложена и экспериментально апробирована многопроходная оптическая схема поляриметра. Показано, что чувствительность такого прибора может быть соизмеримой с чувствительностью стандартных поляриметров, однако, он требует меньших объемов исследуемых веществ. Это достоинство предложенного поляриметра может быть принципиально важно для применения поляриметрического метода исследования в области клинической лабораторной иммунологии и для решения биохимических задач.

Введение. Оптические методы исследования нашли широкое применение в области медицинской лабораторной диагностики. Так, например, фотометрия используется для определения концентрации веществ в растворах, нефелометрия – для счета форменных элементов крови и решения других задач, флуоресцентный метод – для идентификации веществ, поляриметрический метод – для определения концентрации сахара в моче больных сахарным диабетом и т.п.

Следует отметить, что большое количество тестов медицинской лабораторной диагностики основано на иммунологическом подходе – регистрация специфического взаимодействия антиген-антитело *in vitro* (в пробирке). В этой области также используются вышеперечисленные оптические методы исследования, кроме поляриметрического, несмотря на его принципиально высокую чувствительность. Кроме того, достоинством поляриметрического метода является возможность создания таких оптических схем поляриметров, которые могут регистрировать оптическую активность биомолекулярных объектов вне зависимости от способности этих объектов поглощать свет [1]. На наш взгляд применение поляризационного метода для регистрации иммунологической реакции *in vitro* возможно, т.к. при ее прохождении полученные иммунные комплексы должны обладать иной оптической активностью по сравнению с активностью исходных молекулярных реагентов.

Как правило, иммунологические методы используют дорогостоящие сыворотки, поэтому при разработке новых оптических схем для таких исследований необходимо рассчитывать на малые объемы применяемых реагентов. Аналогичные задачи могут быть и для некоторых биохимических исследований.

Цель настоящей работы – поиск оптических решений, при которых объем исследуемой жидкости был бы ниже, по сравнению с объемами проб в традиционных, стандартных поляриметрических устройствах, но при сохранении или увеличении чувствительности поляриметра. Апробация предложенной многопроходной оптической схемы поляриметра проводилась на следующих объектах – растворы сахарозы, фермента лактатдегидрогеназы (ЛДГ), дезоксирибонуклеазы (ДНКазы) и фибриногена.

Оптическая схема поляриметра. С целью увеличения чувствительности устройства и соответственно снижения объема исследуемой пробы была реализована лазерная, многопроходная оптическая схема поляриметра (Рис.1 соответствует 2-х проходной оптической схеме). Ее метрологические возможности экспериментально сравнивались с результатами измерений для однопроходного лазерного устройства при тех же размерах используемой кюветы, а также со стандартным серийным поляриметром (СУ-5).

Многопроходный поляриметр состоял из источника линейно- поляризованного света (He-Ne лазер типа ЛГ-207), подвижной кюветы для исследуемых жидкостей, оптического анализатора, фотодиода (ФД-24К) и цифрового вольтметра (В7-31). Экспериментально

реализовывались 1, 2 или 3 прохождения лазерного луча через исследуемые объекты. Для этих целей служили выносные зеркала, количество которых было четным. Анализатор имел шкалу от 0° до 360° при чувствительности $1'$.

Анализируемые 1, 2 и 3 проходные оптические схемы апробировались на растворе сахарозы – $C_{12}O_{11}H_{22}$, а затем избранная 3-х проходная оптическая схема использовалась для экспериментов с растворами некоторых биомолекулярных соединений.

Результаты измерений. 1. Апробация лазерного многопроходного поляриметра на растворе сахарозы. Экспериментальные результаты для раствора сахарозы и 1, 2, и 3-проходных оптических схем приведены на рис. 2. Из рис. видно, что для всех оптических схем угол вращения возрастает практически линейно, причем рост чувствительности оптической схемы пропорционален числу проходов лазерного луча через исследуемый раствор.

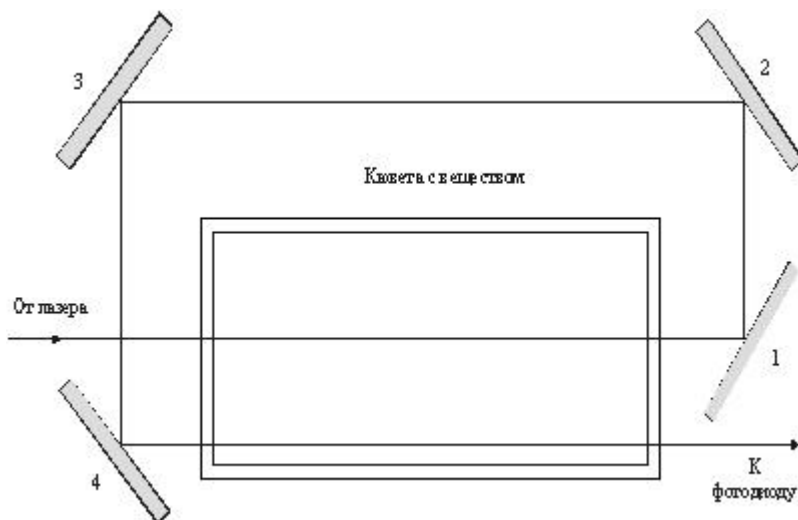


Рис. 1. Многопроходная оптическая схема (вид сверху): 1, 2, 3 и 4 – выносные зеркала.

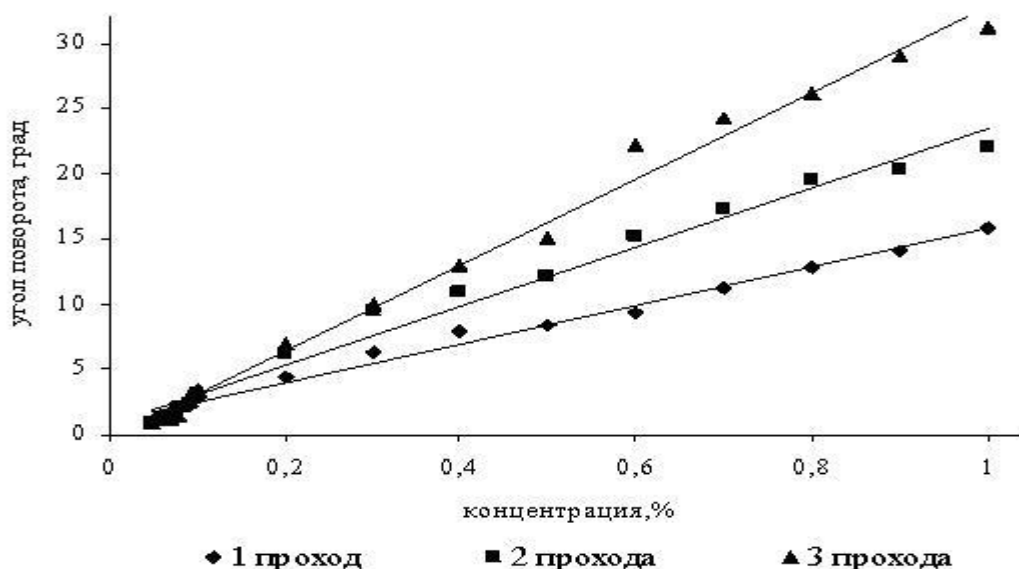


Рис. 2 Зависимость угла поворота плоскости поляризации от концентрации сахарозы

На рис. 3 приведена зависимость минимального значения фототока, соответствующего положению анализатора, настроенного на минимум пропускания линейно поляризованного зондирующего лазерного излучения, от концентрации сахарозы в растворе. Из рис. 3 видно, что минимальное значение тока составляет величину порядка $I_{\min} = 0.1$ мкА при концентрации 0.01%. Далее, I_{\min} резко возрастает с увеличением концентрации, однако,

после $C = 0.1\%$ его значения стремятся к насыщению. Оценки показывают, что при $C = 0.01\%$ число молекул сахарозы на длину волны светового потока λ составляет величину порядка 36, при этом размеры молекул значительно меньше расстояния между ними. Увеличение концентрации сахарозы в растворе приводит к взаимовлиянию молекул, так при концентрациях свыше 0.1% межмолекулярное расстояние приближается к размерам самих молекул. Естественно, это оказывает влияние на оптическую активность вещества. Кроме того, при больших концентрациях сахарозы рассеяние света носит многократный характер, что приводит к известной деполаризации зондирующего луча. В совокупности эти эффекты повышают уровень I_{\min} , что в свою очередь снижает точность измерения угла вращения плоскости поляризации оптически активным раствором.

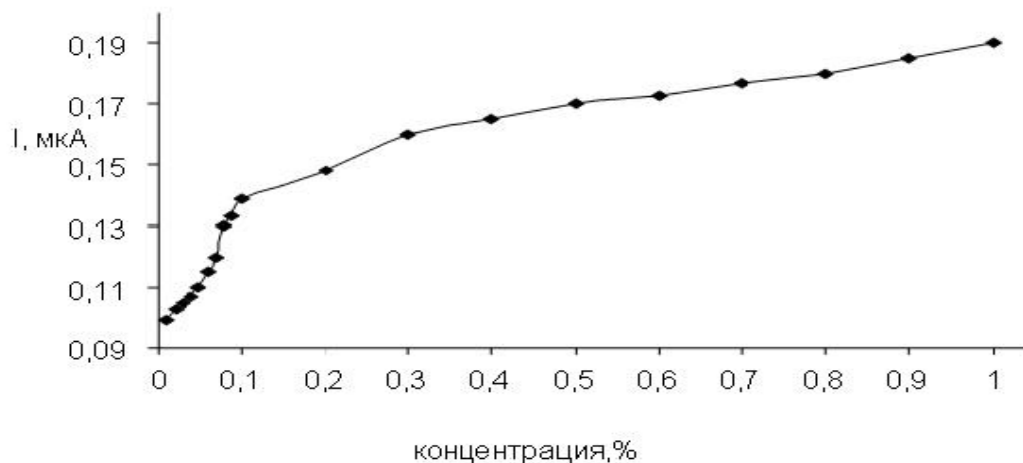


Рис. 3 Зависимость минимального значения сигнала от концентрации сахарозы

Параллельно эксперименты с сахарозой на лазерном поляриметре дублировались на стандартной сахариметре СУ-5. Измерения показали, что чувствительность 3-х проходного лазерного поляриметра соизмерима с чувствительностью однопроходного стандартного, однако, объем исследуемой пробы был почти втрое меньшим. Это указывает на то, что многопроходные лазерные системы могут быть применимы в поляриметрах, предназначенных для иммунологических или биохимических исследований.

2. Эксперименты с биологическими объектами. В качестве биологических объектов исследования и, соответственно, испытания разработанного 3-х проходного лазерного поляриметра использовались:

- Лактатдегидрогеназа (ЛДГ) – внутриклеточный фермент, находящийся во всех тканях организма. ЛДГ – тетрамер из четырех субъединиц (молекулярная масса каждой 35000 [3]). Самая высокая активность ЛДГ отмечается в почках, печени, скелетных мышцах, эритроцитах. Повышение активности ЛДГ наблюдается при инфаркте миокарда, лейкоцитозах и др. заболеваниях.
- Дезоксирибонуклеаза (ДНКаза) – фермент с молекулярным весом около 31000. ДНКаза находится в клетках животных и растений, микроорганизмов [4]. ДНКаза обладает способностью задерживать развитие вирусов герпеса, аденовирусов и др. вирусов, содержащих ДНК. Подавляя синтез вирусной ДНК, ДНКаза не повреждает вместе с тем ДНК клеток микроорганизмов.
- Фибриноген – растворимый белок крови, относящийся к группе глобулинов, способный под действием фермента тромбина превращаться в белок фибрин, сгустки которого составляют основу тромба при свертывании крови. Молекулярная масса фибриногена 339700 [4].

Обобщенные результаты измерений с растворами ЛДГ, ДНКазы и фибриногена представлены на рис. 4. Заметим, что растворителем биомолекулярных соединений был физрас-

твор (0.9% раствор NaCl). Из рис 4 видно, что максимальной оптической активностью из рассмотренных биообъектов обладает ДНКазы.

Результаты оценок коэффициентов удельного вращения α по данным рис 4 для растворов рассмотренных веществ сведены в таблицу:

<i>ДНКазы</i>	Фибриноген	ЛДГ
64, 2	26,4	1,8

На рис.5 представлены зависимости величин регистрируемых фототоков I , нормированных на их максимальное значение I_0 , для ЛДГ от угла поворота анализатора φ . Здесь же приведена кривая соответствующая физраствору.

Из рис 5 видно, что кривая для 0.9% раствора NaCl практически совпадает с кривой закона Малюса $I/I_0 = \cos^2 \varphi$. Однако, с повышением концентрации ЛДГ в растворе кривая изменяется, а значения ее минимума повышаются. Это обусловлено упругим светорассеянием на взвеси биомолекул, приводящим к деполаризации светового луча. Оценки степени поляризации светового луча, прошедшего через исследуемую молекулярную взвесь, на основе результатов рис.5 для ЛДГ приведены на рис. 6. Из рис. очевиден рост деполаризации лазерного луча зондирующего луча с увеличением концентрации ЛДГ. Естественно, эффект деполаризации приводит к снижению чувствительности поляриметрического метода. Заметим, что подобные кривые наблюдались и для ДНКазы, и для фибриногена.

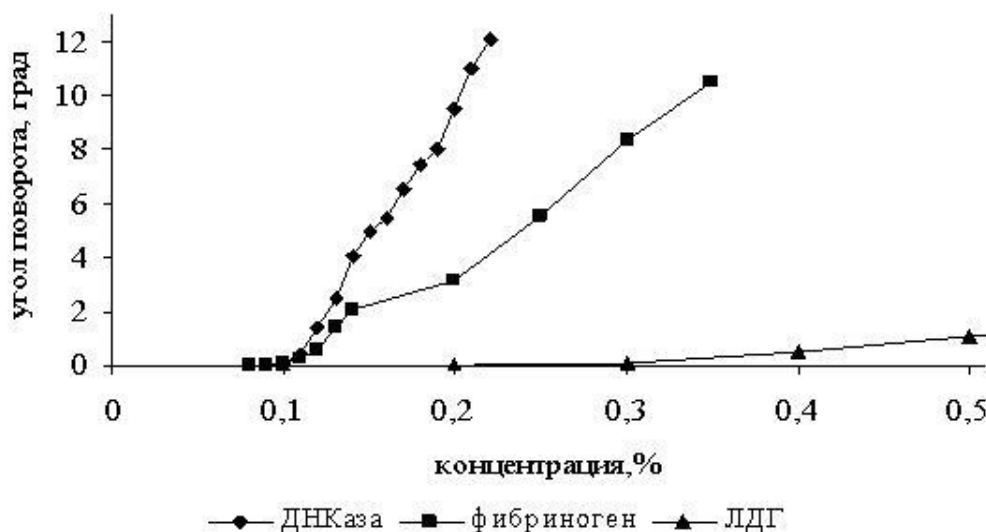


Рис. 4 Зависимость угла поворота плоскости поляризации от концентрации исследуемых биообъектов.

Заключение. Показано, что многопроходные оптические схемы с выносными зеркалами могут служить основой для создания поляриметров с повышенной чувствительностью.

Чувствительность 3-х проходного поляриметра сравнима с чувствительностью серийно выпускаемого поляриметра, однако, объем исследуемой пробы может быть в несколько раз меньше, чем в стандартных устройствах.

Пониженный требуемый объем исследуемой жидкости позволяет надеяться на то, что многопроходные поляриметрические системы могут найти применение в биомедицинских исследованиях.

Литература

1. Дубровский В.А. и др. // Опт. и сп. 1994. Т.77. №3. С. 507.

2. Кэй Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. М., 1962.
3. Уайт А. и др. Основы биохимии Т. 2 М. 1981
4. Ленинджер А. Биохимия М., 1976

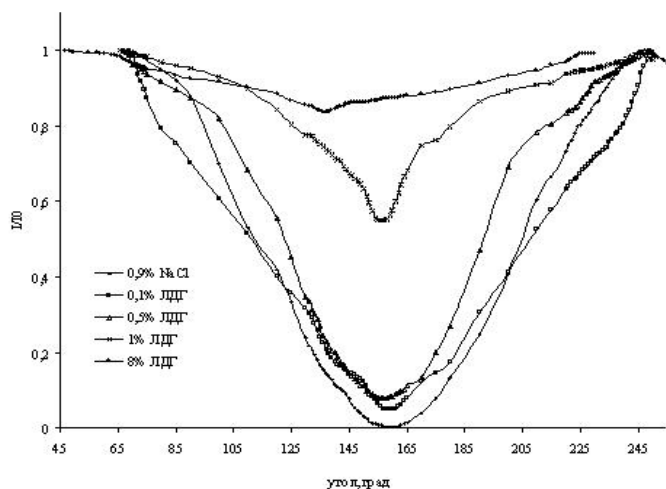


Рис. 5 Зависимости величин регистрируемых фототоков I , нормированных на их максимальное значение I_0 , для ЛДГ от угла поворота анализатора

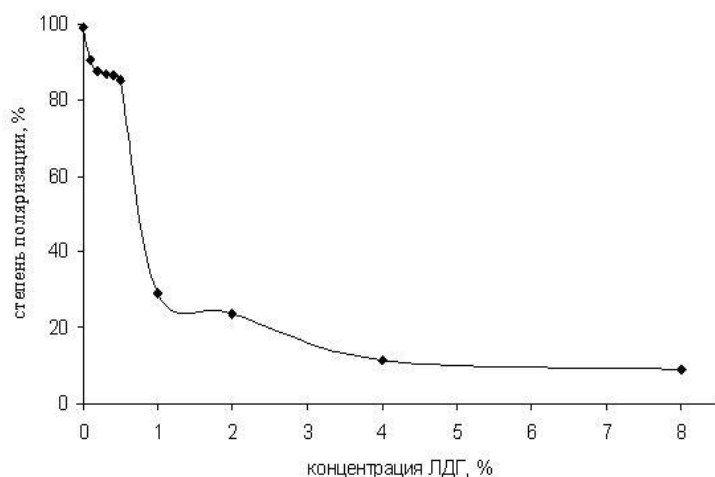


Рис. 6. Зависимость степени поляризации луча, прошедшего через раствор ЛДГ от концентрации раствора

СПЕКТРАЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ СВЕТА КАК СРЕДСТВО НЕИНВАЗИВНОЙ ДИАГНОСТИКИ СТРУКТУРНЫХ И БИОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КОЖИ

Иванов А.П.¹, Барун В.В.¹, Петрук В.Г.²

¹Институт физики им. Б.И.Степанова НАНБ, пр. Независимости 68, Минск 220072, Беларусь, email: ivanovap@dragon.bas-net.by, barun@dragon.bas-net.by

²Винницкий национальный технический университет, Хмельницкое шоссе 95, Винница 21001, Украина, email: petruk@vstu.vinnica.ua

В статье построены расчетная схема и алгоритм одновременной диагностики нескольких структурных и биофизических параметров кожи по отраженному излучению. Методика основана на том, что, после рассеяния и поглощения, отраженный тканью свет содержит информацию о ее структуре и оптически активных хромофорах. Нахождение искомых параметров – спектроскопическая задача в условиях многократного рассеяния. Последнее обстоятельство существенно усложняет получение решения и требует выработки подхода, специфичного для объекта исследования. Представленная методика основана на модели спектральных свойств ткани, предложенной ранее, и инженерных методах решения уравнения переноса. Искомыми параметрами являются объемные концентрации меланина f и капилляров c , толщина эпидермиса d , средний диаметр капилляров D и степень оксигенации крови S . На первом этапе были рассчитаны спектры $R(\lambda)$

коэффициента диффузного отражения кожи в интервале 400 – 850 нм. Затем, с целью оптимизации алгоритма по длинам волн и выработки экспериментальной схемы для диагностики, была исследована чувствительность $R(\lambda)$ к указанным параметрам. Показано, что по отраженному излучению в зелено – красной области спектра можно достаточно уверенно определить объемную концентрацию капилляров и произведение $f \cdot d$. По отдельности f и d , а также D можно найти по отражению синего света. На последнем этапе определяется S на длине волны около 600 нм.

Введение

Методы неинвазивной диагностики биологических тканей привлекательны по ряду причин, например, они безболезненны, оперативны, не приводят к повреждению ткани, не требуют дорогостоящих препаратов и т.д. Среди таких методов можно выделить оптические, которые работают в реальном масштабе времени, обеспечивают высокое пространственное разрешение и доставку излучения по волокну к труднодоступным участкам, практически не оказывают воздействия на саму ткань. Очевидно, что список достоинств можно продолжить. По-видимому, наиболее популярными и известными оптическими методами являются пульсоксиметрия и томография. Первый основан на различном поглощении света окси- и дезокси-гемоглобином и переменном кровенаполнении сосудов при работе сердца. Он позволяет определить насыщенность крови кислородом и частоту пульса. С этой целью обычно используют пульсации света на длинах волн около 805 нм (изобестическая точка спектра поглощения гемоглобинов) и, скажем, 600 – 650 нм. Хотя данный метод давно разработан, широко распространен, во многих странах промышленно выпускаются самые различные пульсоксиметры, существует реальная необходимость расширить перечень диагностируемых параметров тканей. С другой стороны, работоспособность многих медицинских процедур, например, оптической томографии, низкоинтенсивной лазерной терапии, лазерной гипертермии, сильно зависит от глубины проникновения света в ткань. Поэтому информация об оптически активных хромофорах ткани, влияющих на указанную глубину, позволила бы, в частности, скорректировать томографические изображения на рассеяние и поглощение света в среде или подобрать лазерную дозировку для доставки заданной мощности излучения к требуемому участку.

В статье оценены возможности неинвазивной диагностики нескольких структурных и биофизических параметров кожи человека по спектрам отражения света. Анализ базируется на модельных расчетах и ряде экспериментов. Кожа выбрана в качестве объекта исследования по ряду причин. Во-первых, это – самый верхний слой ткани тела человека, влияющий на все оптические диагностические процедуры вследствие рассеяния и поглощения света. Другими словами, именно кожный покров задает глубину проникновения излучения для томографических и терапевтических методов, применяемых без хирургического вмешательства. Во-вторых, отличие параметров кожи от нормальных значений косвенно указывает на возможные патологии. Например, в опухолевых участках повышена концентрация кровеносных сосудов по сравнению со здоровыми. Низкая степень оксигенации крови свидетельствует о недостатках кислородного обмена. Аномально малая концентрация меланина в эпидермисе говорит о нарушении пигментации кожи. Поэтому диагностика указанных и других параметров кожи представляет самостоятельный интерес. В данной работе искомыми параметрами являются объемные концентрации меланина и капилляров, толщина эпидермиса, средний диаметр капилляров и степень оксигенации крови.

2. Состав, структура и оптические характеристики кожи

2.1. Структура и компонентный состав

Кожа человека достаточно полно исследована в публикациях в отношении ее состава, структуры [1 – 3] и оптических свойств [1, 3 – 6]. Обычно используют слоистую модель кожи, свойства которой изменяются вдоль одной координаты – глубины z . Модель включает три основных слоя [3] – роговой, эпидермис и дерму. Их толщины варьируются в пределах соответственно 0.01 – 0.02, 0.04 – 0.15 и 1 – 4 мм. Эти слои обозначим ниже индексами 1, 2 и 3. Дерма, в свою очередь, состоит из ряда характерных подслоев с различной концентрацией капилляров [2, 7]. Диаметр капилляров может варьироваться от нескольких до десятков мкм.

Понятно, что такая структура достаточно условна. Реально между слоями нет ни резких границ, ни четко выраженных различий в показателях преломления. Ниже для наглядного описания отражения света от кожи примем простую трехслойную одномерную модель кожи, состоящую из рогового слоя, эпидермиса и макроскопически однородной дермы. Эту модель можно очевидным образом расширить на большее число слоев.

Полагаем, что основой всех трех слоев является «обескровленная» ткань или ткань-основа [5]. Она содержит меланин в эпидермисе и хаотически распределенные кровеносные сосуды (капилляры) в дерме. В коже имеется также вода, но для оценки коэффициента диффузного отражения (КДО) в видимой и ближней ИК областях спектра ею будем пренебрегать (см. п.2.2). Зафиксируем толщину (0.02 мм) рогового слоя. (Как показали дальнейшие расчеты, он играет незначительную роль в отражении света кожей из-за малости оптической толщины.) Характеристики двух других слоев варьируются и являются предметом диагностики. Краситель меланин определяет цвет кожи. Его объемная концентрация f (объем меланина в единице объема эпидермиса) варьируется от единиц % для людей со светлой кожей до нескольких десятков % для африканцев [5]. Объемная концентрация капилляров c обычно составляет несколько %. Кровь рассматриваем как смесь окси- и деоксигемоглобина с переменной степенью оксигенации S (отношение объема оксигемоглобина к объему всего гемоглобина).

2.2. Оптические характеристики

Оптические характеристики кожи, описывающие перенос излучения в среде, определяются через соответствующие свойства оптически активных компонент и их концентрации. Для элементарных объемов трех слоев кожи имеем

$$k_1 = k_t, \quad k_2 = fk_m + (1-f)k_t, \quad k_3 = c\alpha k_b + (1-c)k_t, \quad (1)$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_t, \quad \varepsilon_2 = (1-f)\varepsilon_t, \quad \varepsilon_3 = c\varepsilon_b + (1-c)\varepsilon_t, \quad (2)$$

где k и ε – показатель поглощения и приведенный показатель ослабления ($\varepsilon = \varepsilon'(1-g)$, ε' – показатель ослабления, g – средний косинус индикатрисы рассеяния, $g_{1,2,3} = 0.62 + 0.00029\lambda$, λ в нм [1, 3]); индексы “t”, “m” и “b” относятся соответственно к ткани-основе, меланину и крови. Поправочный коэффициент α учитывает локализованное поглощение света [8 – 10] кровеносными сосудами. Он будет рассмотрен ниже. В свою очередь, показатель поглощения крови k_b определяется показателями поглощения окси- (HbO_2) и деоксигемоглобина,

$$k_b = Hf_H [Sk_{\text{HbO}_2} + (1-S)k_{\text{HbO}}], \quad (3)$$

где H – гематокрит (объемная доля эритроцитов в крови), f_H – объемная доля гемоглобинов в эритроцитах. Из (2) и (3) видно, что поглощение кровью содержит произведение cHf_H , а не эти величины по отдельности. Поэтому из оптических экспериментов можно определить только указанное произведение. Пусть ниже $H = 0.4$ и $f_H = 0.25$. На рис.1 приведены спектры показателей поглощения и ослабления указанных оптически активных компонент. Из рис.1 (кривая 5) следует, что в видимой и ближней ИК областях можно с уверенностью пренебречь поглощением воды.

2.3. Локализованное поглощение света кровеносными сосудами

Формула (1) вводит эффект локализованного поглощения света [8 – 10] сосудами через поправочный коэффициент α . Было показано [8, 10], что α зависит от произведения $k_b D$ среднего диаметра капилляров на показатель поглощения крови. Физически коэффициент α означает, что не весь объем крови эффективно участвует в поглощении света. Действительно, если $k_b D \gg 1$, излучение полностью поглотится периферией сосуда, а его внутренняя часть просто не будет влиять на прохождение света. Это требует скорректировать объемную долю поглощающего вещества (крови в нашем случае), когда оно сосредоточено в пространственно ограниченных областях. В [10] предложена аналитическая формула для коэффициента α в случае хаотически распределенных капилляров, которая справедлива в диапазоне значений $k_b D$, типичном для биологических тканей в видимой и ближней ИК областях спектра:

$$\alpha = 2\sqrt{3} \frac{1 - \exp[-\pi k_b D(1 - 0.043k_b D)/(2\sqrt{3})]}{\pi k_b D} \quad (4)$$

Как видно, всегда выполняется неравенство $\alpha \leq 1$. Расчеты по (4) были сопоставлены [10] с результатами численного интегрирования [8] и моделирования методом Монте Карло [9] и показано их хорошее соответствие. Из (4) следует, что при $k_b D \ll 1$ имеет место обычное равномерное поглощение с $\alpha = 1$. Каковы же следствия данного эффекта для рассматриваемой здесь задачи диагностики? В синей – зеленой области, где имеет место сильное поглощение света кровью, произведение $k_b D$ порядка 1 и больше, так что показатель поглощения элементарного объема дермы зависит от D . В принципе, это открывает новые возможности определить D по характеристикам излучения, проходящего через ткань. Данный вопрос подробно обсужден в разделах 4 и 5. Отметим также, что при $\lambda > 600$ нм, из-за слабого поглощения крови коэффициент α практически равен 1 для реальных диаметров капилляров, так что D не влияет на показатель поглощения. Это – случай равномерного поглощения.

3. Аналитическое описание спектрального коэффициента диффузного отражения света кожей

Пусть кожа освежена направленным пучком. Распространение света можно схематично представить следующим образом. Сначала поверхность кожи отражает некоторую долю падающего потока с коэффициентом отражения r . Вследствие малости оптических толщин верхних двух слоев и сильной вытянутостью «вперед» их индикатрис рассеяния, проходящий через поверхность кожи свет падает на три последовательных ее слоя как направленный пучок. Затем при рассеянии или отражении излучение становится практически диффузным. Имеют место многократные переотражения между слоями. В конце концов, некоторый световой поток выходит с поверхности и собирается приемником – интегрирующей сферой. Отношение полного вышедшего потока к падающему есть КДО R кожи. Рассмотренная схема предполагает, что спектральные значения $R(\lambda)$ зависят от коэффициентов пропускания и отражения направленного и диффузного света роговым слоем и эпидермисом, а также от коэффициента отражения направленного и диффузного света дермой. Поэтому ниже приведены формулы для коэффициентов пропускания и отражения направленного и диффузного излучения соответствующими слоями. Величины, относящиеся к диффузному свету, помечены звездочкой (*). Как отмечалось, роговой слой и эпидермис имеют достаточно малые оптические толщины, поэтому для описания распространения в них направленного излучения использовано малоугловое приближение [13] теории переноса, а диффузного – асимптотическое приближение [13, 14]. С другой стороны, дерма – это оптически толстый слой, для которого хорошо работает асимптотическое приближение [13, 14]. Отметим, что дерма рассматривается как полубесконечная рассеивающая и поглощающая среда.

3.1. Пропускание и отражение света роговым слоем и эпидермисом

Коэффициенты пропускания и отражения света (T и R с соответствующими индексами) роговым слоем и эпидермисом, освещенными по нормали, можно вычислить по малоугловому приближению [13]

$$T_{1,2} = \exp[-\tau_{1,2}(1 - \Lambda_{1,2}F_{1,2})], \quad R_{1,2} = \Lambda_{1,2} \frac{1 - F_{1,2}}{1 - F_{1,2}\Lambda_{1,2}} \int_0^1 \{1 - \exp[-\tau_{1,2}(1 - \Lambda_{1,2}F_{1,2}) \frac{1 + \mu}{\mu}]\} d\mu, \quad (5)$$

где τ – оптическая толщина ($\tau = \varepsilon' d$, d – геометрическая толщина рогового слоя или эпидермиса); Λ – вероятность выживания фотона, $\Lambda = (\varepsilon' - k) / \varepsilon'$; F – доля рассеянного «вперед» света (при углах рассеяния $0 - 90^\circ$) относительно полного рассеянного потока, $F = 1 - (1 - g)/3$ [13]; μ – косинус угла рассеяния. При диффузном освещении [13, 14]

$$T_{1,2}^* = \frac{\sinh[4\sqrt{k_{1,2}/(3\varepsilon_{1,2})}]}{\sinh[d_{1,2}\beta_{1,2} + 4\sqrt{k_{1,2}/(3\varepsilon_{1,2})}]}, \quad R_{1,2}^* = \frac{\sinh(d_{1,2}\beta_{1,2})}{\sinh[d_{1,2}\beta_{1,2} + 4\sqrt{k_{1,2}/(3\varepsilon_{1,2})}]}, \quad (6)$$

где $\beta = \sqrt{3\epsilon k}$ – глубинный показатель ослабления соответствующего слоя.

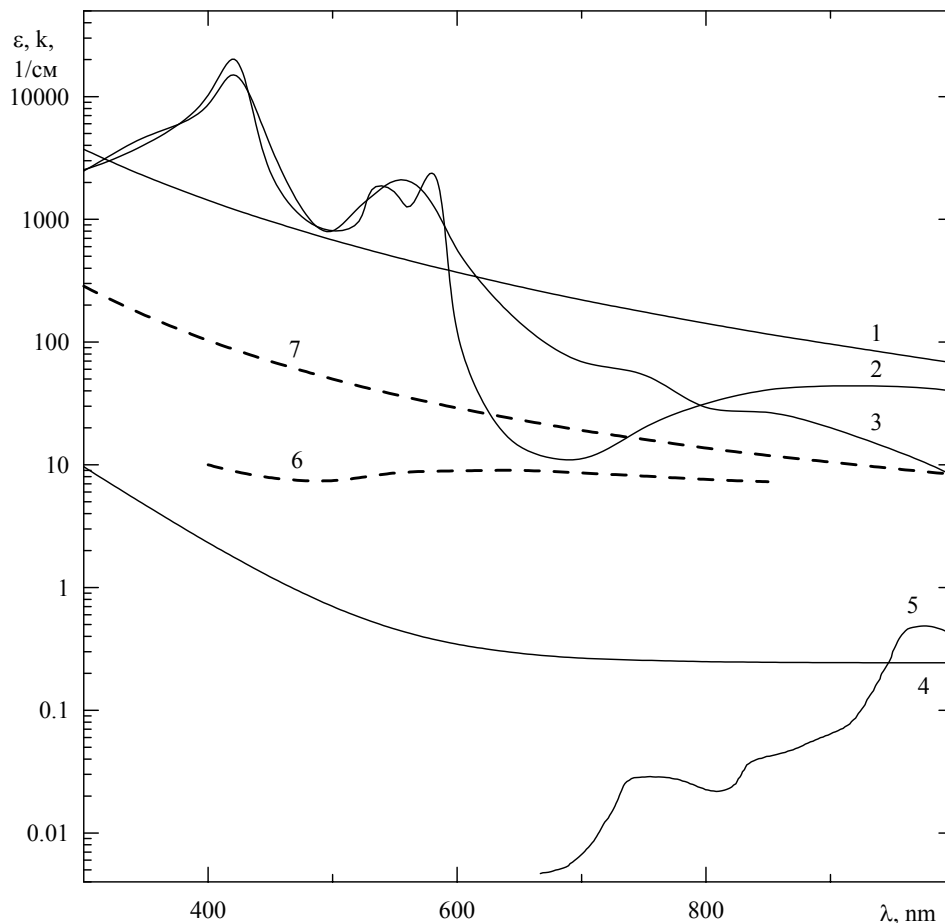


Рис. 1. Показатели поглощения (сплошные кривые) и приведенные показатели ослабления (штриховые) меланина [5] (кривая 1), окси- (2) и деоксигемоглобина (3) [5], ткани-основы (4, 7) [5], воды (5) [11] и цельной крови (6) [12] в зависимости от длины волны λ

3.2. Отражение света дермой

При направленном освещении по нормали [13, 14]

$$R_3 = \exp[-(36/7)\sqrt{k_3/(3\epsilon_3)}]. \quad (7)$$

При диффузном освещении [13, 14]

$$R_3^* = \exp[-4\sqrt{k_3/(3\epsilon_3)}], \quad (8)$$

что аналогично (6) при $d \rightarrow \infty$.

3.3. Коэффициент диффузного отражения кожи

Световые потоки, многократно переотраженные слоями кожи, образуют бесконечно убывающую геометрическую прогрессию. Легко найти ее сумму и получить КДО кожи

$$R = r + \frac{(1-r)(1-r^*)R_{123}}{1-r^*R_{123}}, \quad (9)$$

где $r = 0.04$, $r^* = 0.2$ – коэффициент отражения поверхности кожи, освещенной диффузным потоком изнутри, R_{123} and R_{123}^* – коэффициенты отражения «пирога» из трех слоев [роговой слой (1), эпидермис (2) и дерма (3)] без внешней границы (поверхности кожи) при направленном и диффузном освещении, соответственно. Коэффициенты R_{123} and R_{123}^* можно найти аналогично (9), суммируя соответствующие геометрические прогрессии:

$$R_{123} = R_1 + \frac{T_1 T_1^* R_{23}}{1 - R_1^* R_{23}}, \quad R_{123}^* = R_1^* + \frac{(T_1^*)^2 R_{23}^*}{1 - R_1^* R_{23}^*} \quad (10)$$

где R_{23} and R_{23}^* определяются, как в (9) и (10), суммами геометрических прогрессий.

$$R_{23} = R_2 + \frac{T_2 T_2^* R_3}{1 - R_2^* R_3}, \quad R_{23}^* = R_2^* + \frac{(T_2^*)^2 R_3^*}{1 - R_2^* R_3^*}, \quad (11)$$

Входящие в (9) – (11) коэффициенты пропускания и отражения даются в (5) – (8). Следует отметить, что (9), (10) и (11) подобны друг другу с учетом того, что $(1 - r)$ и $(1 - r^*)$ – это коэффициенты пропускания поверхности кожи при соответственно направленном и диффузном освещении. Из соотношений данного раздела видно, что КДО R определяется структурными и биофизическими параметрами кожи. Эти параметры необходимо найти.

4. Оптимальные длины волн для диагностики параметров кожи.

Теоретические исследования

Первым этапом решения поставленной обратной задачи было исследование чувствительности спектрального КДО к искомым параметрам кожи. В качестве тестового был выбран кожный покров с $f = 0.04$, $c = 0.02$, $d_2 = 100$ мкм, $D = 5$ или 40 мкм и $S = 0.75$. Подставляя эти значения в (1) – (4), можно найти все оптические характеристики элементарных объемов слоев кожи, описывающие перенос излучения. Используя далее (5) – (11), получаем требуемый спектр КДО. Расчеты показали, что рассмотренная ниже процедура оптимизации слабо зависит от конкретных значений указанных параметров, когда они, естественно, находятся в пределах, типичных для реальной кожи. Ниже чувствительность изучалась на основе расчетных спектров R , приведенных на рис.2 для двух значений диаметра капилляров, $D = 5$ и 40 мкм.

Различия в кривых 1 и 2 на рис.2 демонстрируют, что КДО в синей – зеленой области зависит от D . Эта зависимость аналитически дается формулами (7) и (8) с учетом (1) и (4). Как отмечалось выше, несколько большее отражение при $D = 40$ мкм по сравнению с $D = 5$ мкм обусловлено меньшей «эффективной» объемной долей крови, участвующей в поглощении света. Именно этот факт является физической основой оптической активности диаметра капилляров и его влияния на отражение кожи. Ниже с теоретических и экспериментальных позиций будут приведены количественные оценки возможности восстановить D (как и другие параметры). Здесь подчеркнем только, что принципиальная возможность определения диаметра из спектра $R(\lambda)$ существует, как следует из рис.2. Являются ли количественные различия в КДО кожи достаточными для практической оценки среднего диаметра капилляров и как это сделать – вопросы представленного ниже обсуждения.

4.1. Восстановление объемной концентрации капилляров и произведения концентрации меланина на толщину эпидермиса

Сначала были рассчитаны КДО тестового образца кожи в зависимости от объемной концентрации капилляров c на нескольких длинах волн при различных значениях f^*d , типичных для реального кожного покрова. Отметим, что указанное произведение есть физический эквивалент оптической толщины эпидермиса τ_2 . Соответствующие графики представлены на рис.3 для $\lambda = 400$ (a), 500 (b), 570 (c) и 800 нм (d). Поскольку эти длины волн являются изосбестическими точками спектров поглощения гемоглобинов, здесь КДО не зависит от степени оксигенации крови. Из рис.3 можно видеть, что КДО на длинах волн $\lambda = 500$, 570 и 800 нм практически определяется только произведением f^*d , а не значениями f и d по отдельности. (Пренебрегаем небольшими различиями КДО на $\lambda = 500$ и 570 нм при сравнительно больших объемных концентрациях капилляров, примерно $c > 0.04$, т.к. такие концентрации нетипичны для большинства кожных покровов.) С другой стороны, КДО кожи в синей об-

ласти (рис.3а) зависит от f и d по отдельности. Такое спектральное поведение КДО является физической предпосылкой восстановления c и $f*d$ в зеленом – ближнем ИК диапазоне и дальнейшего нахождения f и d по КДО в синей области (см. п.4.2). Вторая причина возможности восстановления c и $f*d$ в зеленом – ближнем ИК диапазоне – это слабая зависимость КДО на этих длинах волн от среднего диаметра капилляров (рис.2).

Почему же имеют место две указанные выше различные ситуации в отношении зависимости КДО от c и $f*d$ в зеленом – ближнем ИК диапазоне и от f и d по отдельности в синей области? Представим грубо, что КДО кожи есть сумма коэффициентов отражения эпидермиса и дермы для света, ослабленного соответственно роговым слоем, а также роговым слоем и эпидермисом. Как следует из (9), строго такая ситуация не имеет места, но она является удобной схемой для приближенных оценок. Из (5) видно, что пропускание эпидермиса зависит примерно от его оптической толщины τ_2 или, как отмечалось выше, от произведения $f*d$ (закон Бугера), тогда как отражение эпидермиса определяется и произведением $f*d$, и вероятностью выживания фотона Λ_2 . Последняя величина прямо связана с концентрацией меланина и не зависит от толщины эпидермиса. В зеленом – ближнем ИК диапазоне кровь поглощает свет относительно слабо, поэтому КДО кожи определяется, преимущественно, отражением дермы. С другой стороны, в синей области спектра кровь сильно поглощает излучение, так что вклад эпидермиса в КДО сравнительно велик. Именно поэтому здесь КДО кожи зависит от f и d по отдельности.

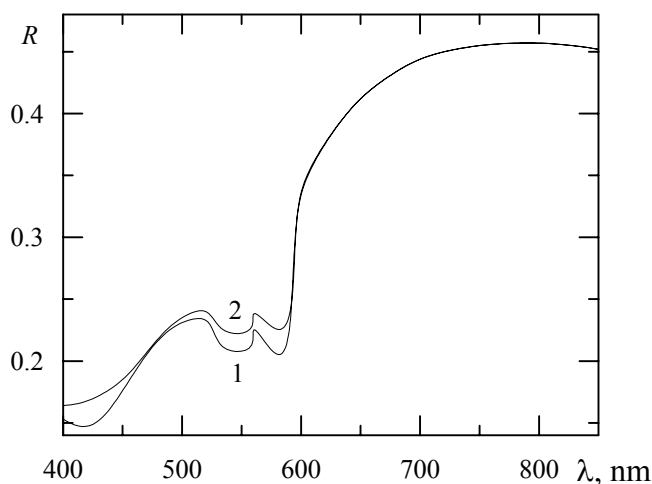


Рис.2. Рассчитанные спектры коэффициента диффузного отражения света кожей при $D = 5$ (кривая 1) и 40 мкм (2)

Какова же, тем не менее, процедура восстановления значений c и $f*d$. Ответ прост. Действительно, имеются аналитические выражения (5) – (11), в которые оптически характеристики кожи входят в явном виде через соотношения (1) – (3). Решая далее два трансцендентных уравнения для КДО кожи на двух длинах волн зеленого – ближнего ИК диапазона, находим искомые значения c и $f*d$.

Рис.4 иллюстрирует процедуру графического решения указанных трансцендентных уравнений. Здесь взяты три уравнения для КДО на длинах волн 500, 570 и 800 нм. На рис.4 показаны пары значений c и $f*d$, обеспечивающие «измеренный» КДО (рис.2). Естественно, что все три кривые пересекаются в одной точке, соответствующей заданным c и $f*d$, для тестового образца, а именно – $c = 2\%$ и $f*d = 4$ мкм. Эта точка дает «искомые» параметры кожи. Видно, однако, что кривые для 500 и 800 нм практически совпадают вблизи точки пересечения, так что данную точку вряд ли возможно определить на практике с учетом экспериментальных ошибок и неизбежных различий используемой модели кожи и реальности. С другой стороны, кривые для 500 and 570 нм пересекаются под большим углом. Поэтому измерение КДО на этих длинах волн обеспечивает более высокую точность восстановления параметров кожи из экспериментальных данных. Таким образом, длины волн 500 and 570 нм рекомендуются для определения значений c и $f*d$, на основе измеренного спектра КДО.

4.2. Восстановление среднего диаметра капилляров и концентрации меланина

Определив значения c и $f*d$, найдем теперь средний диаметр капилляров D и объемную концентрацию меланина f . Из формулы (4) для поправочного коэффициента α следует, что зависимость КДО от D имеет место для достаточно большого оптического диаметра $k_b D$ сосуда. Если последний мал, α примерно 1, так что показатель поглощения k_3 дермы и, следовательно, КДО кожи не зависят от D . Как видно из рис.1, максимальные значения оптического диаметра приходятся на синюю область спектра, где кровь сильно поглощает свет. Поэтому наибольшая чувствительность КДО кожи к D имеет место в диапазоне длин волн 400 – 450 нм. Пусть $\lambda = 400$ и 450 нм выбраны для восстановления D и f вследствие наибольших различий в КДО на этих длинах волн (рис.2). Например, в максимуме полосы Сорэ при λ около 418, КДО кожи примерно такой же [10], как и при $\lambda = 400$ нм, хотя оптический диаметр капилляров здесь максимален. Поэтому замена длины волны 400 нм на 418 нм не даст повышения точности восстановления. С другой стороны, использование 400 и 418 нм непрактично из-за указанной близости КДО. Хотя длины волн 400 и 450 нм не являются, строго говоря, изобеситическими точками спектров поглощения гемоглобинов, приведенные ниже результаты (см. п.4.3) показывают, что чувствительность КДО к степени оксигенации крови S очень низкая при этих λ , что делает R практически независимым от S .

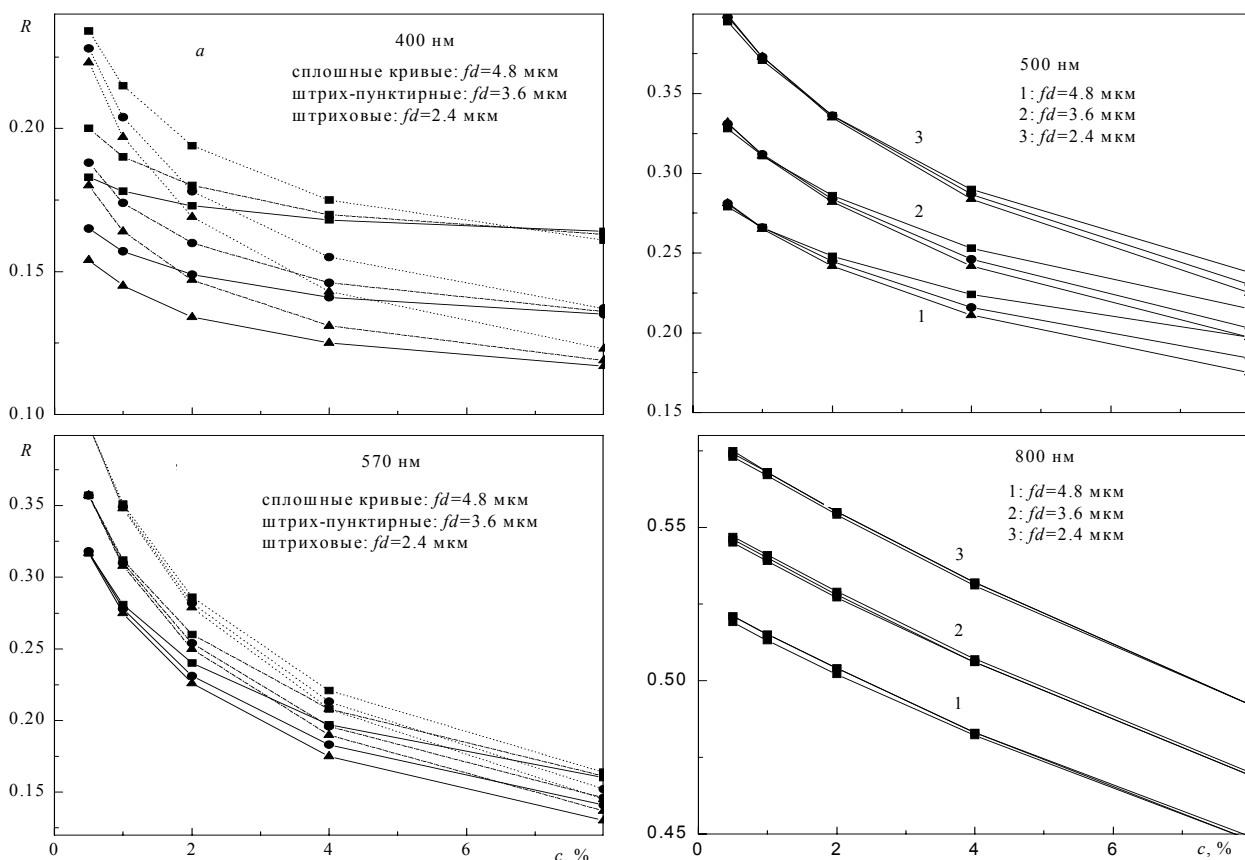


Рис.3. Зависимость спектрального КДО кожи от объемной концентрации капилляров c , % при $\lambda = 400$ (a), 500 (b), 570 (c) и 800 нм (d); знаки ■, ● и ▲ соответствуют $f = 0.04, 0.08$ и 0.16

Как и в п.4.1, решаем далее два трансцендентных аналитических уравнения относительно двух параметров кожи D и f при известных значениях c и $f*d$. Решение проиллюстрировано на рис.5. Видно (как и ожидалось из приведенных выше оценок), что пары значений f и D , дающие «измеренный» КДО кожи на длинах волн 400 и 450 нм при $D = 5$ мкм (тонкие кривые) практически совпадают. Поэтому вряд ли возможно на практике восстановить f и D из экспериментальных данных из-за малости оптического диаметра $k_b D$ кровеносных сосудов. С другой стороны, жирные кривые для $D = 40$ мкм пересекаются под достаточно большим углом и обеспечивают более высокую чувствительность КДО кожи к значениям D and f . По-

этому использование двух дополнительных длин волн 400 и 450 нм (к указанным выше 500 и 570 нм) теоретически позволяет восстановить D и f (а, следовательно, и толщину эпидермиса).

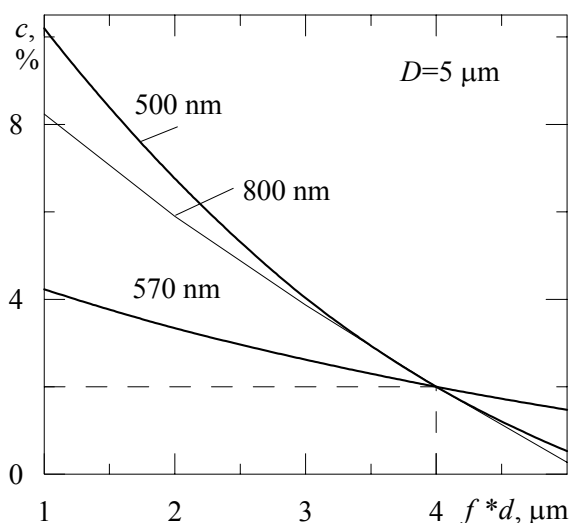


Рис.4. Пары значений c и $f*d$, дающие «измеренный» КДО кожи на длинах волн 500, 570 и 800 нм при $D = 5$ мкм

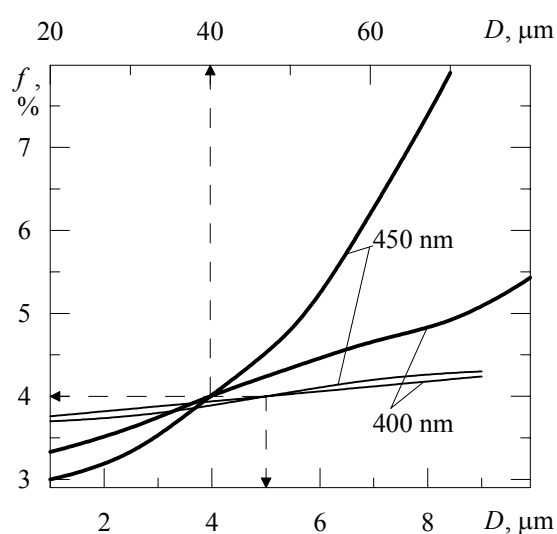


Рис.5. Пары значений f и D , дающие «измеренный» КДО тестового образца на длинах волн 400 и 450 нм при $D = 5$ (тонкие кривые, нижняя шкала абсцисс) и 40 мкм (жирные кривые, верхняя шкала абсцисс)

4.3. Восстановление степени оксигенации крови

Выше теоретически были восстановлены четыре параметра кожи – c , d , f и D . Искомую степень оксигенации крови S можно найти как решение одного уравнения с одним неизвестным. Сначала рассмотрим спектральную чувствительность КДО ($\eta = dR/dS$) тестового образца к значениям S . Соответствующую зависимость дает кривая 1 на рис.6. Максимум чувствительность, как видно, приходится на λ около 600 нм. Для длин волн, короче 500 нм (на рис.6 не показаны), чувствительность очень низкая из-за экранирования дермы эпидермисом с сильно поглощающим меланином и высокого поглощения самой дермы. Нули чувствительности соответствуют изосбестическим точкам спектров поглощения гемоглобинов. Отметим, что чувствительность измерения КДО при помощи интегрирующей сферы к S , в общем, низкая (даже в максимуме). При экспериментальной абсолютной ошибке 10 % в R возможно, в самом лучшем случае, различить приращения S только примерно 10 %. По-видимому, для восстановления степени оксигенации крови из оптических экспериментов следует использовать другой подход, например, измерение диффузно отраженного потока на некотором расстоянии от точки освещения [15]. Очевидно, что здесь чувствительность будет выше из-за большего «эффективного» оптического пути, проходимого светом через гемоглобин-содержащую дерму.

На последнем этапе был рассчитан КДО кожи на длине волны 600 нм как функция степени оксигенации крови (кривая 2 на рис.6). Этим завершается теоретическое моделирование задачи диагностики структурных и биофизических параметров кожи.

4.4. Оценка ошибок восстановления параметров кожи

Имея в распоряжении рассмотренный выше аналитический аппарат моделирования спектров КДО кожи, можно просто оценить ошибки восстановления искомых параметров. Эти ошибки приведены в табл.1. Во второй строке таблицы указаны длины волн, использованные для восстановления. Оказалось, что при заданных двух уровнях экспериментальной погрешности +/- 1 и 2% ошибка определения диаметра капилляров довольно большая (50 % для сравнительно крупных 20-мкм сосудов и свыше 50 % для мелких капилляров). Для восстановления D требуется более высокая точность измерений. Поэтому при расчете погрешно-

стей в табл.1 влияние диаметра на КДО не учитывалось или, иными словами, полагалось, что капилляры мелкие и не влияют на КДО кожи.

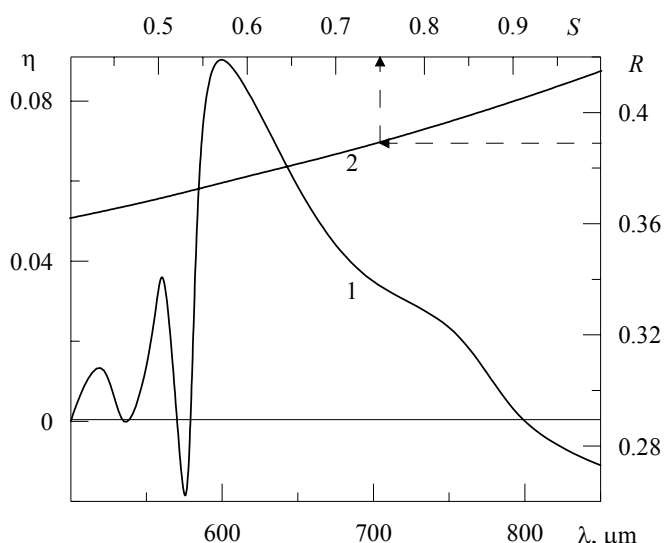


Рис.6. Спектральная чувствительность (кривая 1, левая шкала ординат, нижняя шкала абсцисс) КДО тестового образца к степени оксигенации крови и КДО кожи (кривая 2, правая шкала ординат) как функция S (верхняя шкала абсцисс) на длине волны 600 нм

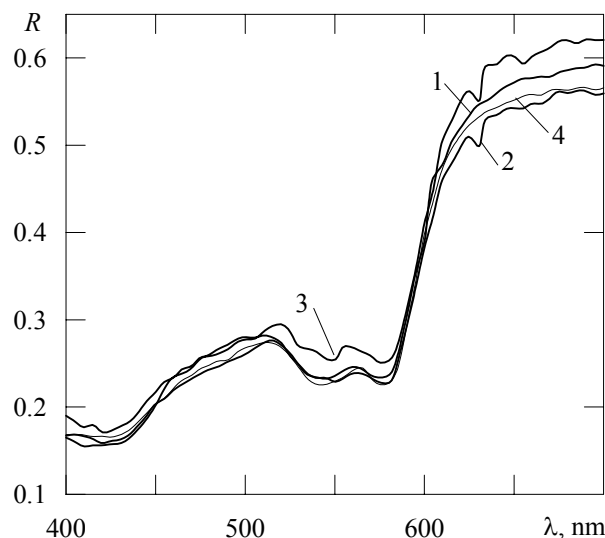


Рис.7. Измеренные спектры коэффициента диффузного отражения для четырех добровольцев

5. Экспериментальная часть

Были измерены спектры КДО большого пальца четырех добровольцев. В экспериментах использовался спектрофотометр с приставкой в виде интегрирующей сферы. Результаты приведены на рис.7. Из этих графиков были взяты значения КДО на четырех длинах волн 400, 500, 570 и 600 нм для каждого добровольца и обработаны по методике, рассмотренной в предыдущем разделе. Как отмечалось, средний диаметр капилляров был исключен из процедуры восстановления из-за невысокой точности измерений КДО. В табл.2 приведены значения c , $f*d$, f , d и S , а также длины волн, использованные для определения f и d (400 или 450 нм). Степень оксигенации крови находили по КДО на 600 нм с привлечением данных по f и d , восстановленных на предыдущем этапе по КДО на длинах волн 400 или 450 нм. Поэтому в табл.2 даны два значения S .

Таблица 1.

Промоделированные ошибки восстановления структурных и биофизических параметров тестового образца кожи, $c = 2\%$, $f = 4\%$, $d = 100$ мкм, $S = 0.75$

Относительная погрешность «измерения» КДО кожи	c	$f*d$	f	d	S
	$\lambda = 500$ и 570 нм		Дополнительно $\lambda = 400$ или 450 нм	Дополнительно $\lambda = 400$ или 450 нм	Дополнительно $\lambda = 600$ или 650 нм
+/- 1%	+/- 10%	- 4%, +8%	+/- 10%	+/- 10%	-4%, +8% (600 нм) -10%, +8% (650 нм)
+/- 2%	- 13%, +18%	+/- 10%	+/- 20%	+/- 20%	-10%, +20% (600 нм) -10%, +18% (650 нм)

Из рис.7 видно, что четыре спектра не содержат каких-то особенностей, присущих конкретному добровольцу, и близки друг к другу. Тем не менее, восстановленные структурные и биофизические параметры различны и имеют разумные значения, характерные для нормаль-

ной белой кожи. По-видимому, сравнительно большие изменения концентрации меланина f и толщины эпидермиса d , имеющие место при восстановлении этих параметров по КДО на длине волны 400 или 450 нм, связаны с предположением о малом диаметре капилляров или об отсутствии влияния локализованного поглощения света на показатель поглощения дермы. Оценки показывают, что оптический диаметр $k_b D$ при $\lambda = 400$ нм равен 0.5 при $D = 5$ мкм и $S = 0.9$, так что аппроксимация (4) $\exp[-\pi k_b D / (2\sqrt{3})] = 1 - \pi k_b D / (2\sqrt{3})$, равносильная $\alpha = 1$, здесь, строго говоря, неприменима. Однако экспериментальная погрешность не позволила восстановить D с приемлемой точностью. Тем не менее, даже в таком «плохом» случае оценки f и d часто приемлемы для практики. Несколько удивляют данные по восстановленной степени оксигенации крови. Полученные значения S разумны и практически не зависят от длины волны, использованной для восстановления f . К сожалению, независимые способы проверки восстановленных параметров, например, биохимические медицинские процедуры, были на данном этапе недоступны. Остается полагаться на разумные полученные значения параметров. Как видно из табл.2, это действительно имеет место.

Таблица 2.

Структурные и биофизические параметры кожи четырех добровольцев, восстановленные по измеренным спектрам коэффициента диффузного отражения

Доброволец	$c, \%$	$f*d, \text{мкм}$	$f, \%$	$d, \text{мкм}$	$S (600 \text{ нм})$
1	2.1	4.4	4.8 (400 нм) 3.2 (450 нм)	92 135	0.91 (400 нм) 0.94 (450 нм)
2	2.8	3.3	5.7 (400 нм) 8.2 (450 нм)	58 40	0.63 (400 нм) 0.63 (450 нм)
3	1.7	4	3.8 (400 нм) 2.8 (450 нм)	105 143	0.94 (400 нм) 0.94 (450 нм)
4	2.6	3.75	4.8 (400 нм) 4 (450 нм)	78 94	0.86 (400 нм) 0.87 (450 нм)

6. Заключение

В статье путем теоретического моделирования показано, как можно восстановить пять структурных и биофизических параметров кожи на основе измеренного спектра КДО. К сожалению, не удалось экспериментально определить средний диаметр капилляров. Причина – недостаточно высокая точность измерений КДО. Для успешного восстановления относительная погрешность должна составлять доли процента. Однако принципиальная возможность определения D существует. Остальные четыре параметра – объемные концентрации меланина и кровеносных сосудов, толщина эпидермиса и степень оксигенации крови – имеют разумные значения. Полагается, что предложенная методика может быть полезной для биологов и медиков, занимающихся исследованиями кожного покрова и его заболеваний. Другой возможной сферой приложения является судебно-медицинская практика, где экспресс-контроль свойств кожи может способствовать составлению заключения экспертом. В любом случае выяснения параметров кожи при помощи неинвазивных процедур вне медицинского учреждения интересно для самих добровольцев. Это показали эксперименты с сотрудниками физической лаборатории.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований по договору №Ф05К-025 и Государственного фонда фундаментальных исследований Украины. Авторы выражают благодарность Ольшанской Т.В. за проведение измере-

ний и другим сотрудникам лаборатории оптики рассеивающих сред, Институт физики НАНБ, Беларусь за участие в экспериментах в качестве добровольцев.

Литература

1. Тучин В.В. Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях.// Саратов: Изд. Саратов. универс. 1998.
2. Меглинский И.В., Матчер С.Д. // Опт. спектр. 2001. Т.91. С.692.
3. Van Gemert M.J.C. et al. // IEEE Trans. Biomed. Eng. 1989. V.46. P.1146.
4. Prahl S.A., <http://omlc.orgi.edu/spectra/hemoglobin/index.html>.
5. Jacques S.L., <http://omlc.orgi.edu/news/jan98/skinoptics.html>.
6. Щербаков Ю.Н., Якунин А.Н., Ярославский И.В., Тучин В.В. // Опт. спектр. 1994. Т.76. С.845.
7. Меглинский И.В. // Кв. электр. 2001. Т.31. С.1101.
8. Verkruysse W. et al. // Phys. Med. Biol. 1997. V.42. P.51.
9. Talsma A., Chance B., Graaf R., // JOSA A, 2001. V.18. P.932.
10. Барун В.В., Иванов А.П. // Опт. спектр. 2004. Т.96. С.940.
11. Kou L., Labrie D., Chylek P. // Appl. Opt. 1993. V.32, P. 3531.
12. Хайруллина А.Я. // Распространение света в дисперсной среде. Ред. Иванов А.П. Минск: Наука и техн. 1982. С.275 – 292.
13. Зеге Э.П., Иванов А.П., Кацев И.Л. Перенос изображения в рассеивающей среде. Минск: Наука и техн. 1985.
14. Розенберг Г.В. // Спектроскопия рассеивающих сред. Ред. Степанов Б.И. Минск: Изд. ИФ АН БССР. 1963. С.5 – 36.
15. Stratonnikov A.A., Loschenov V.B., // J. Biomed. Opt. 2001. V.6. P.457.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЛУБИНЫ ПРОНИКНОВЕНИЯ СВЕТА И СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ НОРМАЛЬНОЙ И ПАТОЛОГИЧЕСКИ ИЗМЕНЕННОЙ КОЖИ

Барун В.В.¹, Иванов А.П.¹, Волотовская А.В.², Улащик В.С.², Сорокина Ю.Л.³, Сторожик Е.Т.³

¹Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, пр. Независимости 68, Минск 220072,
email barun@dragon.bas-net.by

²Белорусская медицинская академия последипломного образования

³Белорусский государственный университет

Для определения глубины проникновения света в нормальную и патологически измененную кожу и ее спектров поглощения использованы модель трехслойной кожи (роговой слой, эпидермис и дерма) и инженерные формулы теории переноса излучения. Последние включают малоугловое и асимптотическое приближения, а также метод сложения слоев. Значения указанных характеристик рассчитаны на длинах волн, используемых при низкоинтенсивной лазерной терапии. Рассмотрен ряд патологий – витилиго, отек, красная волчанка и острая рана, для которых изменяются объемные концентрации меланина и кровеносных сосудов или структура ткани (в случае острой раны) по сравнению с нормальной кожей. Спектр глубины проникновения в значительной степени похож на обращенный спектр поглощения крови. Иными словами, в максимумах поглощения крови глубина минимальна. Рассчитанные спектры поглощения позволяют подбирать мощность и длину волны облучения с целью обеспечить требуемое световое воздействие. Проанализированы соотношения между глубиной проникновения и коэффициентом диффузного отражения кожи (однозначно выражающимся через коэффициент поглощения) на разных длинах волн, что дает возможность связать характеристики поля излучения внутри и вне среды.

Введение

Процессы распространения низкоинтенсивного лазерного излучения (НИЛИ) в биологических тканях, а, следовательно, и терапевтический эффект облучения, зависят как от характеристик лазерного света (мощность, длина волны), так и от структурно-функциональных свойств самих тканей (увлажненность, клеточный состав, наличие разнородных по морфо-функциональному статусу слоев, индивидуальная чувствительность, исходное состояние организма). В силу сказанного, изучение закономерностей поглощения и распространения лазерного излучения при различных условиях воздействия и состояниях объекта представляет сложную многопараметрическую задачу. Исследованиями этой проблемы занимаются во многих странах и довольно давно. Достигнуты существенные результаты в построении моделей структурных и оптических свойств тканей [1 – 3]. Разработаны

компьютерные программы для расчета характеристик распространения излучения, опирающиеся на широкие возможности современной вычислительной техники [4, 5]. Однако используемые численные методы моделирования громоздки, требуют больших затрат машинного времени и часто не обеспечивают требуемой для практики оперативности и точности из-за огромного числа параметров, которые в подавляющем большинстве случаев неизвестны, сильно изменчивы и поэтому обычно включаются в расчетные схемы путем перебора всех разумных их значений. Широкие возможности для исследований в области оптики тканей представляют развитые в Институте физики НАН Беларуси инженерные методы теории переноса излучения [6]. Они дают конечный результат в аналитическом виде, что позволяет достаточно просто и быстро выявить существенные и несущественные параметры задачи распространения света, уменьшить тем самым их число и оценить влияние априорной неопределенности того или иного критичного параметра на точность расчета световых полей в среде. Для лазерной терапии важными практическими характеристиками являются глубина z_0 проникновения света в биологическую ткань и коэффициент поглощения A излучения в ней (т.е. доля поглощенной энергии относительно падающей, равная $1 - R$, где R – коэффициент диффузного отражения). Они определяют распределение дозы облучения внутри ткани, тепловой режим в среде и многие другие характеристики, значимые для клинической практики. Экспериментальное нахождение глубины проникновения сопряжено с существенными сложностями ввода датчика внутрь ткани и, следовательно, воздействия на нее. Целью работы явились расчет значений z_0 и A на длинах волн, используемых при НИЛИ, для нормальной кожи и ряда ее патологий, а также оценка возможности прогноза z_0 по спектральным значениям коэффициента диффузного отражения.

2. Структура кожи и оптические свойства ее компонент

Воздействие НИЛИ на ткань обычно происходит через кожный покров. Поэтому здесь рассмотрим структурные и оптические свойства кожи. Для «средней» или «условно нормальной» ткани эти свойства довольно полно исследованы в литературе [3, 7 – 9]. Обычно используют слоистую модель кожи, характеристики которой изменяются вдоль одной координаты – глубины z . Выделяют три основных слоя [8]: верхний – роговой слой толщиной $d_1 = 0.01 - 0.02$ мм, эпидермис и дерму. Эпидермис имеет толщину $d_2 = 0.04 - 0.15$ мм, а дерма – $1 - 4$ мм. Дерма, в свою очередь, состоит из нескольких характерных подслоев [7, 9, 10] с различным содержанием кровеносных сосудов. Понятно, что такая структура в значительной степени условна, между слоями нет ни четких физических границ, ни резких различий в оптических свойствах. По модели [2, 11] будем считать, что эпидермис состоит из поглощающей и рассеивающей свет ткани-основы и поглощающего компонента – меланина (ткань-основу часто называют «обескровленной тканью» (bloodless tissue), особенно в англоязычной литературе). Дерма состоит из той же ткани-основы, в которой, полагаем, равномерно и хаотически распределены кровеносные сосуды – капилляры. Этот слой в оптическом плане считаем бесконечно толстым. Отметим также, что в коже высоко содержание (75 – 90%) жидкости, оптические свойства которой близки к воде.

К оптическим характеристикам, определяющим закономерности переноса излучения в среде, относятся $\beta = \sqrt{3k\varepsilon}$ – глубинный показатель ослабления, k и $\varepsilon = \varepsilon'(1 - g)$ – соответственно показатель поглощения и эффективный показатель ослабления, ε' – показатель ослабления, g – средний косинус индикатрисы рассеяния. Для рогового слоя, эпидермиса и дермы все рассматриваемые ниже характеристики имеют индексы соответственно 1, 2 и 3.

$$k_1 = k_t, \quad k_2 = f_m k_m + (1 - f_m) k_t, \quad k_3 = C_v \alpha k_b + (1 - C_v) k_t, \quad (1)$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_t, \quad \varepsilon_2 = (1 - f_m) \varepsilon_t, \quad \varepsilon_3 = C_v \varepsilon_b + (1 - C_v) \varepsilon_t, \quad (2)$$

Здесь ε_t и ε_b – эффективные показатели ослабления ткани-основы и крови; k_t, k_m, k_b – показатели поглощения ткани-основы, меланина и крови; f_m и C_v – объемные

концентрации меланина в эпидермисе и капилляров в дерме, соответственно. В свою очередь, показатель поглощения крови

$$k_b = Hf[Sk_{\text{HbO}_2} + (1-S)k_{\text{Hb}}] \quad (3)$$

где H – гематокрит (объемная доля эритроцитов в крови), f – объемная доля гемоглобина в эритроцитах, S – степень оксигенации крови, k_{HbO_2} и k_{Hb} – показатели поглощения окси- HbO_2 и деоксигемоглобина Hb . Коэффициент α в (2) учитывает локализованное поглощение света сосудами. Поясним его смысл. Концентрация поглощающих свет капилляров в биотканях обычно невелика. Это наводит на мысль, что при такой неоднородности в среде имеет место эффект «сита» (или «дырок») [14], когда через менее поглощающие участки будет проходить много света, и общее пропускание будет больше, чем это следует из представления о равномерной поглощательной способности элементарного объема. В работе [15] этот эффект исследован подробно и показано, что

$$\alpha = 2\sqrt{3} \frac{1 - \exp[-\pi k_b D(1 - 0.043k_b D)/(2\sqrt{3})]}{\pi k_b D}, \quad (4)$$

где D – среднее значение диаметров капилляров. Из (4) видно, что при $k_b D \ll 1$ $\alpha \rightarrow 1$.

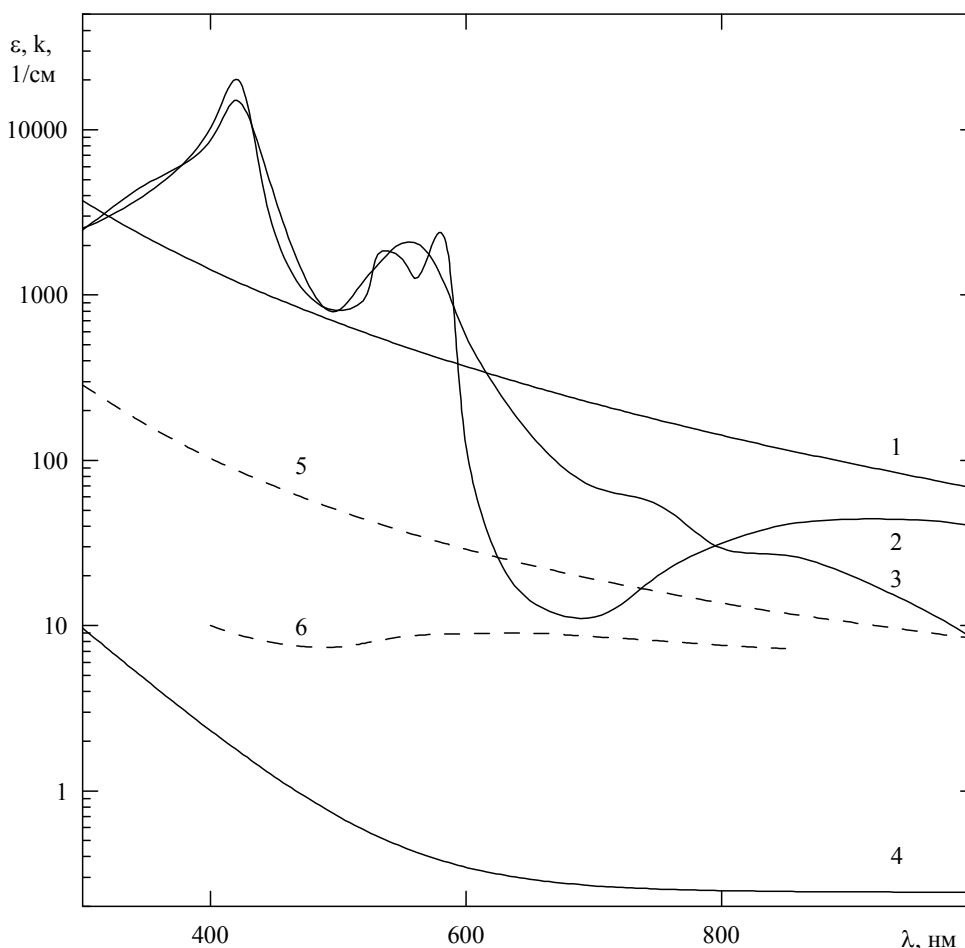


Рис. 1. Спектральные зависимости показателя поглощения (сплошные кривые) и эффективного показателя ослабления (штриховые) для компонентов ткани: 1 – меланин [2]; 2 – оксигемоглобин [12]; 3 – деоксигемоглобин [12]; 4 и 5 – ткань-основа [2]; 6 – кровь [13]

Спектры оптических характеристик кожного покрова k_{HbO_2} , k_{Hb} , k_m , k_t , ε_b и ε_t приведены на рис. 1. Они получены путем критического анализа, отбора и усреднения результатов различных авторов, приведенных в работах [3, 11, 12, 16]. Типичные концентрации C_V и f для нормальной и патологически измененной кожи приведены в табл. 1. В качестве

нескольких типов патологий выбраны витилиго, красная волчанка, отек и острая рана. Эти данные будут использованы ниже при расчетах.

3. Методика расчета коэффициента диффузного отражения кожи

Пусть кожа освещена лазерным пучком. Распространение света можно схематично представить следующим образом. Поверхность кожи отражает некоторую долю падающего потока с коэффициентом отражения r . Вследствие малости оптических толщин верхних двух слоев и сильной вытянутостью «вперед» их индикатрис рассеяния, проходящий через поверхность кожи свет падает на три последовательных ее слоя как направленный пучок. Возникающие многократно переотраженные между слоями потоки являются практически диффузными. Отношение полного вышедшего потока к падающему есть коэффициент диффузного отражения R кожи. Рассмотренная схема предполагает, что значения R зависят от коэффициентов пропускания и отражения направленного и диффузного света роговым слоем и эпидермисом, а также от коэффициента отражения направленного и диффузного света дермой. Поэтому ниже приведены формулы для коэффициентов пропускания и отражения направленного и диффузного излучения соответствующими слоями. Величины, относящиеся к диффузному свету, помечены звездочкой (*). Как отмечалось, роговой слой и эпидермис имеют достаточно малые оптические толщины, поэтому для описания распространения в них направленного излучения использовано малоугловое приближение [6] теории переноса, а диффузного – асимптотическое приближение [6, 17]. Последнее является точным, если угловая структура яркости рассеянного излучения совпадает с ее угловым распределением в глубинном режиме [6], вне зависимости от оптической толщины среды. Полагаем, что такое совпадение приближенно реализуется в биологической ткани. С другой стороны, дерма – это оптически толстый слой, для которого хорошо работает асимптотическое приближение [6, 17]. Отметим, что дерма рассматривается как полубесконечная рассеивающая и поглощающая среда.

Таблица 1
Структурные и биофизические параметры нормальной кожи и ряда патологий

Патология	Эпидермис	Концентрация меланина f_m	Концентрация капилляров C_V
Нормальная кожа	присутствует	5 – 15 %	1 – 3 %
Витилиго	присутствует	0 – 2 %	1 – 3 %
Красная волчанка	присутствует	5 – 15 %	5 – 15 %
Отек	присутствует	5 – 15 %	0.2 – 0.6 %
Острая рана	отсутствует, вместо него – слой крови толщиной 100 мкм	—	1 – 3 %

Коэффициенты пропускания и отражения света (T и R с соответствующими индексами) роговым слоем и эпидермисом, освещенными по нормали, имеют вид

$$\begin{aligned}
 T_{1,2}(d_{1,2}) &= \exp[-\tau_{1,2}(1 - \Lambda_{1,2}F_{1,2})], \\
 R_{1,2}(d_{1,2}) &= \Lambda_{1,2} \frac{1 - F_{1,2}}{1 - F_{1,2}\Lambda_{1,2}} \int_0^1 \{1 - \exp[-\tau_{1,2}(1 - \Lambda_{1,2}F_{1,2}) \frac{1 + \mu}{\mu}]\} d\mu,
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

где τ – оптическая толщина ($\tau = \varepsilon' d$, d – геометрическая толщина рогового слоя или эпидермиса); Λ – вероятность выживания фотона, $\Lambda = (\varepsilon' - k) / \varepsilon'$; F – доля рассеянного «вперед» света (при углах рассеяния $0 - 90^\circ$) относительно полного рассеянного потока, $F = 1 - (1 - g)/3$ [6]; μ – косинус угла рассеяния.

При диффузном освещении рогового слоя и эпидермиса

$$T_{1,2}^*(d_{1,2}) = \frac{\text{sh}[4\sqrt{k_{1,2}/(3\varepsilon_{1,2})}]}{\text{sh}[d_{1,2}\beta_{1,2} + 4\sqrt{k_{1,2}/(3\varepsilon_{1,2})}]}, \quad R_{1,2}^*(d_{1,2}) = \frac{\text{sh}(d_{1,2}\beta_{1,2})}{\text{sh}[d_{1,2}\beta_{1,2} + 4\sqrt{k_{1,2}/(3\varepsilon_{1,2})}]} \quad (6)$$

При направленном освещении дермы по нормали

$$R_3(\infty) = \exp[-(36/7)\sqrt{k_3/(3\varepsilon_3)}] \quad (7)$$

При диффузном освещении дермы

$$R_3^*(\infty) = \exp[-4\sqrt{k_3/(3\varepsilon_3)}] \quad (8)$$

что аналогично (6) при $d \rightarrow \infty$.

Зная T и R каждого слоя кожи, можно найти R . Световые потоки, многократно переотраженные слоями, образуют бесконечно убывающую геометрическую прогрессию. Легко найти ее сумму и получить искомым коэффициент отражения

$$R = r + \frac{(1-r) \cdot (1-r^*) \cdot R_{123}(d_1, d_2, \infty)}{1 - r^* \cdot R_{123}^*(d_1, d_2, \infty)} \quad (9)$$

где $r = 0.04$, $r^* = 0.2$ – коэффициент отражения поверхности кожи, освещенной диффузным потоком изнутри, R_{123} and R_{123}^* – коэффициенты отражения «пирога» из трех слоев [роговой слой (1), эпидермис (2) и дерма (3)] без внешней границы (поверхности кожи) при направленном и диффузном освещении, соответственно. В (9) аргументы коэффициентов отражения (и ниже коэффициентов пропускания) указывают толщины слоев. Коэффициенты R_{123} and R_{123}^* можно найти аналогично (9), суммируя соответствующие геометрические прогрессии:

$$R_{123}(d_1, d_2, \infty) = R_1(d_1) + \frac{T_1(d_1) \cdot T_1^*(d_1) \cdot R_{23}(d_2, \infty)}{1 - R_1^*(d_1) \cdot R_{23}^*(d_2, \infty)} \quad (10)$$

$$R_{123}^*(d_1, d_2, \infty) = R_1^*(d_1) + \frac{[T_1^*(d_1)]^2 \cdot R_{23}^*(d_2, \infty)}{1 - R_1^*(d_1) \cdot R_{23}^*(d_2, \infty)}$$

где R_{23} and R_{23}^* определяются, как в (9) и (10), суммами геометрических прогрессий.

$$R_{23}(d_2, \infty) = R_2(d_2) + \frac{T_2(d_2) \cdot T_2^*(d_2) \cdot R_3(\infty)}{1 - R_2^*(d_2) \cdot R_3^*(\infty)}, \quad R_{23}^*(d_2, \infty) = R_2^*(d_2) + \frac{[T_2^*(d_2)]^2 \cdot R_3^*(\infty)}{1 - R_2^*(d_2) \cdot R_3^*(\infty)} \quad (11)$$

Входящие в (9) – (11) коэффициенты пропускания и отражения даются (5) – (8). Следует отметить, что (9), (10) и (11) подобны друг другу с учетом того, что $(1-r)$ и $(1-r^*)$ – это коэффициенты пропускания поверхности кожи при соответственно направленном и диффузном освещении.

4. Методика расчета освещенности внутри ткани

Запишем соотношения для распределения светового поля по глубине ткани. Пусть падающий световой пучок создает на поверхности кожи освещенность E_0 . Тогда непосредственно под поверхностью освещенность равна

$$E(z=0) = E_0 \cdot (1-r) \cdot \left[1 + \frac{r^* \cdot R_{123}(d_1, d_2, \infty)}{1 - r^* \cdot R_{123}^*(d_1, d_2, \infty)}\right] \quad (12)$$

Формула (12) получена аналогично (9) – (11) путем суммирования потоков, многократно переотраженных слоями кожи и ее поверхностью. Первое слагаемое $E_0 \cdot (1-r)$ есть направленный поток под поверхностью, а второе – диффузный $E_0^* = E_0(1-r)r^*R_{123}^*/(1-r^*R_{123}^*)$. Зависимость полной (с двух сторон площадки) освещенности от глубины $E(z)$ имеет вид:

$$E(z) = \begin{cases} E_{1\downarrow} + E_{1\uparrow} & \text{при } 0 \leq z \leq d_1, \\ E_{2\downarrow} + E_{2\uparrow} & \text{при } d_1 \leq z \leq d_1 + d_2, \\ E_{3\downarrow} + E_{3\uparrow} & \text{при } z \geq d_1 + d_2, \end{cases} \quad (13)$$

где стрелки индексов указывают освещенность соответственно со стороны падения лазерного пучка и с противоположной стороны. В роговом слое

$$\frac{E_{1\downarrow}}{E_0 \cdot (1-r)} = T_1(z) \cdot \left[1 + \frac{R_{123}(d_1 - z, d_2, \infty) \cdot R_1^*(z)}{1 - R_{123}^*(d_1 - z, d_2, \infty) \cdot R_1^*(z)} \right], \quad (14)$$

$$\frac{E_{1\uparrow}}{E_0 \cdot (1-r)} = \frac{T_1(z) \cdot R_{123}(d_1 - z, d_2, \infty)}{1 - R_{123}^*(d_1 - z, d_2, \infty) \cdot R_1^*(z)}, \quad (15)$$

где $R_1^*(z)$ – коэффициент отражения диффузного потока частью рогового слоя толщиной z с подложкой – поверхностью кожи при его освещении изнутри среды,

$$R_1^*(z) = R_1^*(z) + \frac{r^* \cdot [T_1^*(z)]^2}{1 - r^* \cdot R_1^*(z)}, \quad (16)$$

В эпидермисе

$$\frac{E_{2\downarrow}}{E_0 \cdot (1-r)} = T_1(d_1) \cdot T_2(z - d_1) \cdot \left[1 + \frac{R_{23}(d_1 + d_2 - z, \infty) \cdot R_{21}^*(z - d_1)}{1 - R_{23}^*(d_1 + d_2 - z, \infty) \cdot R_{21}^*(z - d_1)} \right], \quad (17)$$

$$\frac{E_{2\uparrow}}{E_0 \cdot (1-r)} = \frac{T_1(d_1) \cdot T_2(z - d_1) \cdot R_{23}(d_1 + d_2 - z, \infty)}{1 - R_{23}^*(d_1 + d_2 - z, \infty) \cdot R_{21}^*(z - d_1)}, \quad (18)$$

где $R_{21}^*(z - d_1)$ – коэффициент отражения диффузного потока слоистой структурой, состоящей из части эпидермиса толщиной $(z - d_1)$, всего рогового слоя и поверхности кожи при освещении указанной части эпидермиса изнутри среды,

$$R_{21}^*(z) = R_2^*(z) + \frac{R_1^*(d_1) \cdot [T_2^*(z)]^2}{1 - R_1^*(d_1) \cdot R_2^*(z)}. \quad (19)$$

В дерме

$$\frac{E_{3\downarrow}}{E_0 \cdot (1-r)} = T_1(d_1) \cdot T_2(d_2) \cdot T_3(z - d_1 - d_2) \cdot \left[1 + \frac{R_3(\infty) \cdot R_{321}^*(z - d_1 - d_2)}{1 - R_3^*(\infty) \cdot R_{321}^*(z - d_1 - d_2)} \right], \quad (20)$$

$$\frac{E_{3\uparrow}}{E_0 \cdot (1-r)} = \frac{T_1(d_1) \cdot T_2(d_2) \cdot T_3(z - d_1 - d_2) \cdot R_3(\infty)}{1 - R_3^*(\infty) \cdot R_{321}^*(z - d_1 - d_2)}, \quad (21)$$

где $R_{321}^*(z - d_1 - d_2)$ – коэффициент отражения диффузного потока «пирога» из части дермы толщиной $(z - d_1 - d_2)$, полностью рогового слоя и эпидермиса, а также поверхности кожи,

$$R_{321}^*(z) = R_3^*(z) + \frac{R_{21}^*(d_2) \cdot [T_3^*(z)]^2}{1 - R_{21}^*(d_2) \cdot R_3^*(z)}, \quad (22)$$

Коэффициенты пропускания $T_3^*(z - d_1 - d_2)$ в (20), (21) и отражения $R_3^*(z)$ в (22) рассчитываются по (6), подставляя вместо d_1 или d_2 указанный аргумент и оптические характеристики дермы,

$$T_3(z) = \frac{\text{sh}[(36/7)\sqrt{k_{1,2}/(3\varepsilon_{1,2})}]}{\text{sh}[z\beta_{1,2} + 4\sqrt{k_{1,2}/(3\varepsilon_{1,2})}]}. \quad (23)$$

5. Анализ дозы поглощения нормальной и патологически измененной кожи

При лазерной терапии следует учитывать, что не все падающее на биоткань излучение усваивается последней. Часть его отражается, и терапевтическое действие оказывает только поглощенное излучение. Соблюдение точности дозировки имеет принципиальное значение. Величина поглощенной энергии при лазерной терапии

$$F_a = N_a \cdot s \cdot t = N_i \cdot s \cdot t \cdot (1 - R), \quad (24)$$

где N_i и N_a – мощности падающего и поглощенного излучения, s – площадь лазерного пучка, t – время облучения.

Данные по дозе поглощения в зависимости от длины волны и степени оксигенации, при падающей энергии в 1 Дж представлены ниже в табл. 2. При расчетах по (24) взяты средние значения f и C_V из табл. 1 для нормальной и патологически измененной кожи. Толщина эпидермиса d_2 принята равной 60 мкм. Поскольку поглощенная энергия пропорциональна падающей, то оценка F_a при разных N_i , определяется тривиально.

6. Глубина проникновения лазерного излучения в ткань

Важной практической характеристикой при лазерной терапии и томографии является глубина проникновения света z_0 в ткань. Под z_0 будем понимать ту глубину, на которой плотность излучения падает в 10 раз относительно падающей, т.е. решение уравнения

$$E(z_0) = 0.1E_0. \quad (25)$$

На рис. 2 представлены максимальные и минимальные значения глубины проникновения света в нормальную и патологически измененную кожу на длинах волн, используемых при лазерной терапии. При этом максимальное и минимальное значения z_0 соответствуют нижнему и верхнему пределам изменения f и C_V из табл. 1. В качестве лазерных длин волн взяты следующие: 441, 470, 630, 670, 780, 812, 815, 830, 852, 855, 890, 960, 982, 985 и 1062 нм. Как видно, глубина проникновения варьируется от долей мм в синем участке спектра до примерно 8 мм в ближней ИК области. При витилиго значения z_0 лишь незначительно увеличиваются относительно нормальной кожи, хотя их диапазон изменения несколько сужается. Это обусловлено малой геометрической толщиной эпидермиса (60 мкм), так что глубина проникновения определяется в основном распространением света в дерме. В связи со сказанным, при красной волчанке, когда возрастает средний диаметр капилляров и, соответственно, объемная концентрация сосудов и показатель поглощения ткани, значения z_0 уменьшаются относительно нормальной кожи, а при отеке, выражающемся в повышенной концентрации межтканевой жидкости, глубина z_0 увеличивается. При отеке диапазон изменения z_0 расширяется в синей области спектра и сужается в зеленой – ближней ИК по сравнению с красной волчанкой. Это связано с соответствующим поведением спектров поглощения оксигемоглобина и деоксигемоглобина и значениями концентрации сосудов. В случае острой раны глубина проникновения составляет лишь 0.036 мм при $\lambda = 441$ нм и полная освещенность затухает в 10 раз уже в эпидермисе. На остальных рассмотренных длинах волн глубина проникновения

близка к соответствующим z_0 значениям нормальной кожи. Такое ее поведение обусловлено отсутствием эпидермиса и поглощением кровью, а не меланином. В целом можно отметить, что глубина проникновения света в нормальную и патологически измененную кожу варьируется не очень сильно.

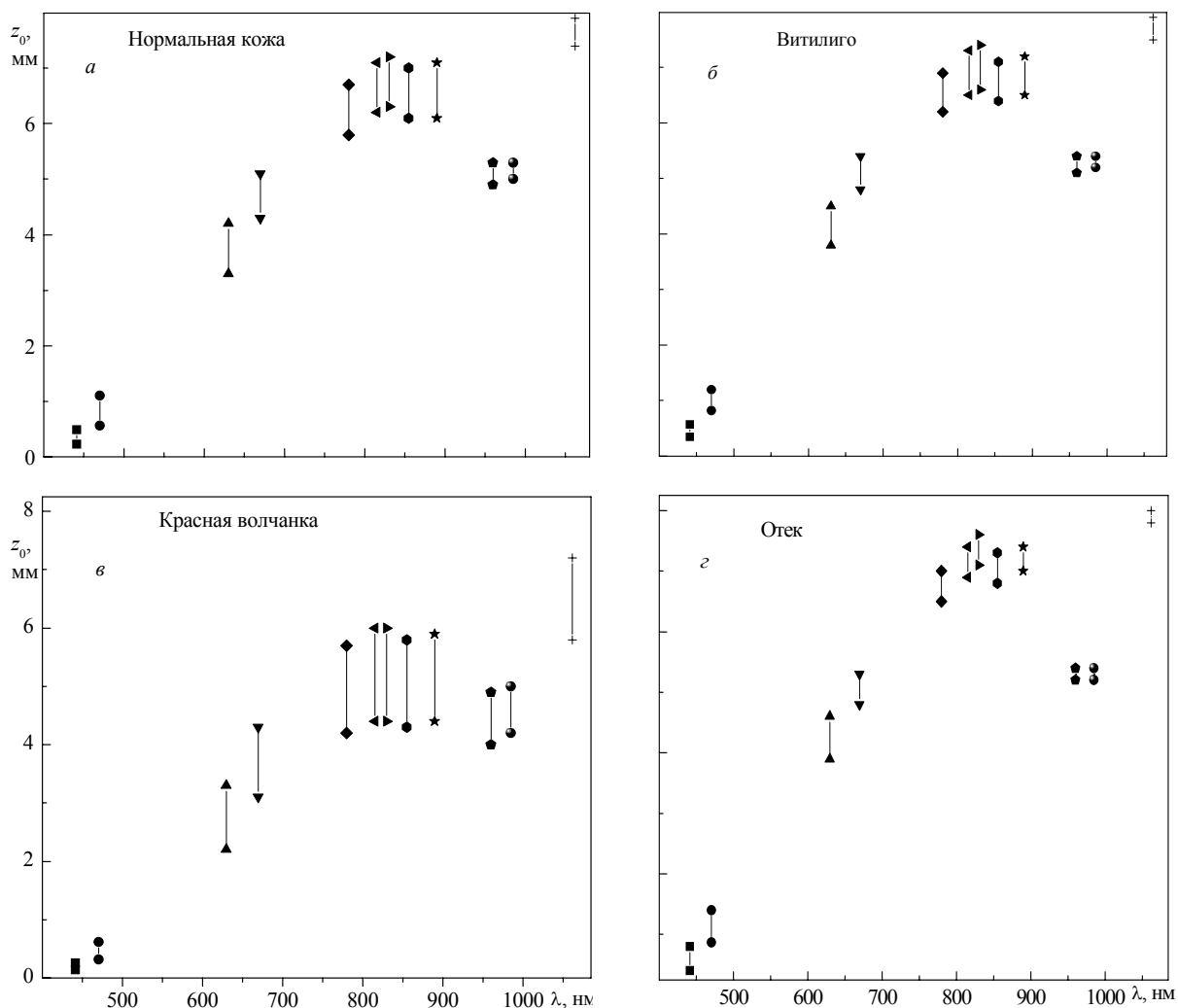


Рис.2. Диапазон изменения глубины проникновения света для нормальной кожи (а) и ряда патологий – витилиго (б), красная волчанка (в), отек (г) – как функция длины волны

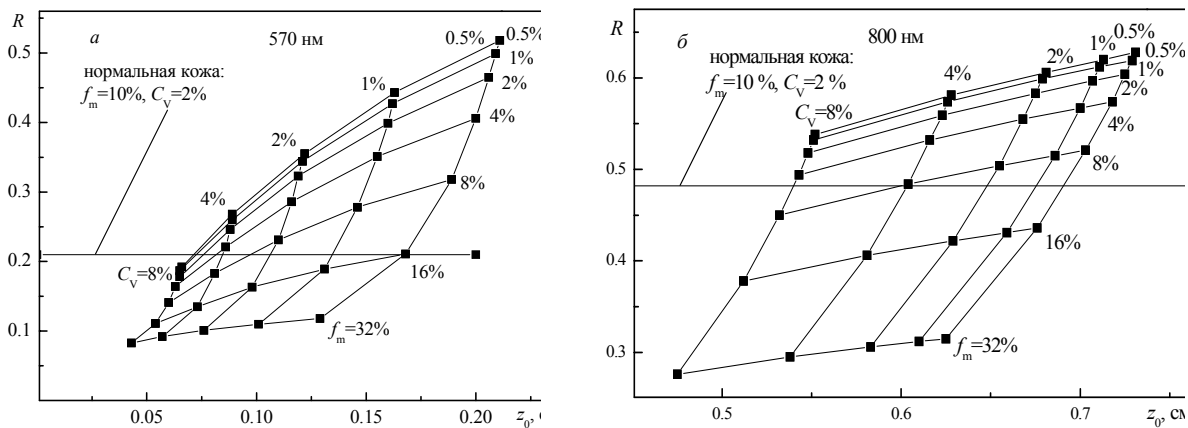


Рис. 3 Номограмма коэффициент отражения – глубина проникновения света при $\lambda = 570$ (а) и 800 нм (б)

7. Связь глубины проникновения света и коэффициента отражения

Как связаны друг с другом спектральный коэффициент отражения $R(\lambda)$ и глубина проникновения света в ткань? Или иными словами, можно ли прогнозировать значение $z_0(\lambda)$ по измерению $R(\lambda)$? Понятно, что такая связь существует через структурные и оптические параметры ткани. Ясно также и то, что она неоднозначна из-за, в частности, неизвестных концентраций меланина и крови. На рис.3 приведены номограммы, построенные в координатах коэффициент отражения – глубина проникновения для $\lambda = 570$ (а) и 800 нм (б). Эти номограммы построены для двух изосбестических точек спектров окси- и деоксигемоглобина, чтобы исключить влияние степени оксигенации крови. (Напомним, что изосбестическая точка соответствует равенству показателей поглощения окси- и деоксигемоглобина.) Вдоль кривых с меньшим наклоном к оси абсцисс меняется объемная концентрация кровеносных сосудов, а вдоль пересекающих их «вертикальных» кривых – концентрация меланина. Соответствующие значения приведены на графиках. На номограммах показаны также горизонтальные линии для «условно нормальной» кожи. Диапазон изменения C_V и f_m практически охватывает пределы изменения этих концентраций для нормальной и патологически измененной кожи. Номограммы позволяют, в принципе, определить глубину проникновения света по коэффициенту диффузного отражения на указанных длинах волн при известной одной из концентраций и, следовательно, оценить световое поле внутри среды по измеренному коэффициенту отражения. К сожалению, на практике ни концентрация меланина, ни концентрация сосудов обычно неизвестны (если не проводить дополнительных измерений C_V или f_m биохимическими или иными способами). Из номограммы видно, что при постоянном R может быть реализован конечный интервал значений z_0 . При этом он будет варьироваться при разных R (см. соответствующую кривую на рис. 4). Аналогичные номограммы можно построить для других изосбестических точек и определить возможный интервал значений z_0 . Результаты представлены на рис. 4. Естественно, что при максимальных и минимальных (на рис.4 не показано) значениях R , соответствующих нижней и верхней границам C_V и f , диапазон изменения z_0 сужается. Наиболее широкий диапазон приходится на область средних значений R . Здесь z_0 в видимом участке спектра варьируется примерно в 2 раза. В ближней ИК области пределы изменения z_0 еще меньше. Для оценок такая погрешность определения z_0 по измерению коэффициента часто приемлема.

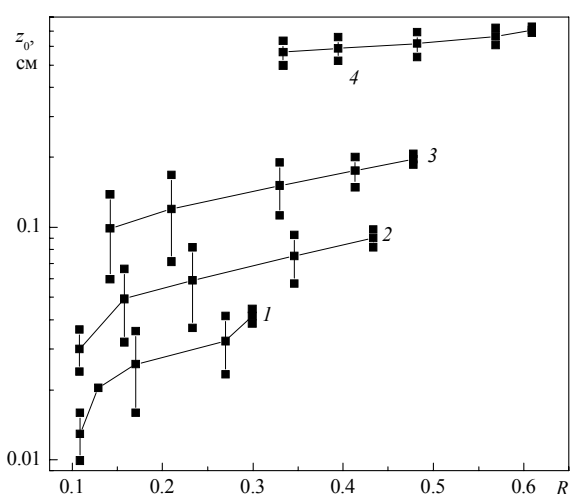


Рис. 4. Диапазон изменения z_0 как функция коэффициента отражения при $\lambda = 420$ (кривая 1), 450 (2), 570 (3) и 800 нм (4)

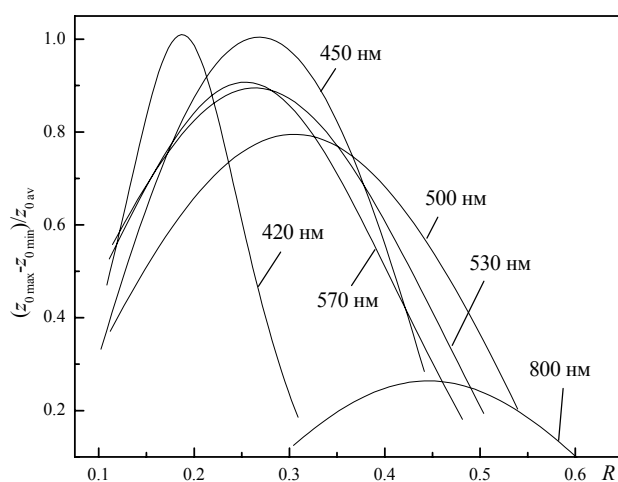


Рис. 5. Зависимость отношения $(z_{0 \max} - z_{0 \min}) / z_{0 \text{av}}$ от коэффициента диффузного отражения

Как отмечалось выше, максимальный разброс глубины проникновения имеет место в коротковолновой области спектра. Такой же вывод можно сделать из данных рис. 5, где представлена зависимость $(z_{0 \max} - z_{0 \min})/z_{0 \text{ av}}$ от R . Здесь $z_{0 \max}$ и $z_{0 \min}$ – соответственно максимальное и минимальное значения глубины проникновения при фиксированном коэффициенте отражения, но объемных концентрациях меланина и кровеносных сосудов, варьирующихся в пределах, указанных на номограммах рис.3, $z_{0 \text{ av}}$ – средняя глубина проникновения света в нормальную кожу на заданной длине волны. Величины $z_{0 \max}$ и $z_{0 \min}$ были получены путем сечения номограмм, аналогичных приведенным на рис. 3, горизонтальной прямой на уровне фиксированного коэффициента отражения. Из рис. 5 видно, что максимальное значение указанного отношения составляет примерно 1 и приходится на длины волн 420 и 450 нм. Это означает, что при отсутствии какой-либо дополнительной информации о биофизических и структурных характеристиках кожного покрова можно в качестве глубины проникновения света в ткань принять значение, соответствующее нормальной коже. Ошибка составит примерно 200 %. Иногда для оценок это приемлемо. В ближней ИК области спектра ($\lambda = 800$ нм) разброс значений z_0 , вследствие неизвестных концентраций меланина и сосудов, минимален. Что же, все-таки, означает погрешность 200 % в глубине проникновения? Это – ошибка знания полной освещенности под кожным покровом на глубине z_0 в 100 раз. Если требуются более точные данные, следует найти, по меньшей мере, концентрации f_m и C_V . С этой целью можно использовать, например, методику определения указанных концентраций (и другие структурные и биофизические параметры кожи) по спектральному коэффициенту диффузного отражения [18]. С учетом погрешностей восстановления f_m и C_V по $R(\lambda)$, указанных в [18], ошибка в z_0 не превысит примерно 10 %, а, следовательно, полная освещенность на глубине z_0 будет известна с точностью, не хуже 25 %.

8. Заключение

Используя модель многослойной кожи и ряда ее патологий (витилиго, красная волчанка, отек, острая рана), на основе инженерных методов теории переноса излучения рассчитаны коэффициенты поглощения кожного покрова человека и глубины проникновения света в ткань на длинах волн, используемых для низкоинтенсивной лазерной терапии. Оценены возможности прогноза глубины проникновения по измерению спектрального коэффициента диффузного отражения кожи. Показано, что в видимой области спектра ошибка такой оценки составляет не более 2-х раз и уменьшается в ближнем ИК диапазоне. Часто это приемлемо для практики. Найденные взаимосвязи коэффициента диффузного отражения и глубины проникновения являются, по-видимому, единственным средством неинвазивного определения характеристик излучения внутри биологических тканей по световым полям вне среды. Полученные результаты могут быть использованы в клинической и исследовательской практике для выработки подходов к оптимизации методик неинвазивного светового воздействия на внутренние участки среды по мощности и длине волны излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований по договору №№Б04-187 и Ф05К-025.

Литература

1. Cheong W.-F., Prahl S.A., Welch A.J. // IEEE J. Quant. El. 1990. V.26. P.2166.
2. Jacques S.L. <http://omlc.org/news/jan98/skinoptics.html>.
3. Тучин В.В. Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях. Саратов: Изд. Саратов. унив. 1998.
4. Welch A.J., Wissler E.H., Priebe L.A. // IEEE Trans. Biomed. Eng. 1980. V.27. P.164.
5. Щербаков Ю.Н., Якунин А.Н., Ярославский И.В., Тучин В.В. // Опт. спектроск. 1994. Т.76. С.845.
6. Зега Э.П., Иванов А.П., Кацев И.Л. Перенос изображения в рассеивающей среде. Минск: Наука и техника. 1985.
7. Меглинский И.В., Матчер С.Д. // Опт. спектроск. 2001. Т.91. С.692.

8. Van Gemert M.J.C. et al. // IEEE Trans. Biomed. Eng. 1989. V.46. P.1146.
9. Меглинский И.В. // Квант. электр. 2001. Т.31. С.1101.
10. Motamedi M., Rastegar S., Le Carpentier G.L., Welch A.J. // Appl. Opt. 1989. V.28. P.2230.
11. Welch A.J. // IEEE J. Quant. El. 1984. V.QE-20. P.1471.
12. Prahl S.A. <http://omlc.ogi.edu/spectra/hemoglobin/index.html>.
13. Хайруллина А.Я. // Распространение света в дисперсной среде. Ред. Иванов А.П. Минск: Наука и техн. 1982. С.275 – 292.
14. Владимиров Ю.В., Потапенко А.Я. Физико-химические основы фотобиологических процессов. М.: Высш. шк. 1989.
15. Барун В.В., Иванов А.П. // Опт. спектроск. 2004. Т.96. С.1019.
16. Барун В.В., Иванов А.П. // Биофизика. 2004. Т.49. С.1125.
17. Розенберг Г.В. Спектроскопия рассеивающих сред. Ред. Степанов Б.И. Минск: Изд. ИФ АН БССР. 1963. С.5 – 36.
18. Иванов А.П., Барун В.В., Петрук В.Г. // Проблемы оптической физики. Саратов. Из – во: Новый ветер. 2007. С. 26

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ДИФФУЗИИ ИНДОЦИАНИНА ЗЕЛЕННОГО В КОЖЕ

Кузьмина М.Ю., Генина Э.А., Башкатов А.Н., Тучин В.В.
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

В работе представлены результаты исследования процесса диффузии индоцианина зеленого в коже лабораторных животных *in vitro* методом отражательной спектроскопии. Получены значения коэффициентов диффузии красителя, растворенного в воде и растворах этилового спирта, пропиленгликоля и глицерина.

Введение. Анализ оптических свойств живых тканей широко используется для диагностики различных заболеваний. В качестве одного из типов оптических индикаторов при диагностике заболеваний в медицинской практике широкое применение нашли химические красители. Хорошо известно применение биосовместимых флуоресцентных красителей как контрастных агентов для визуализации потоков крови, определения сердечного выброса, функционирования сердечной мышцы и печени, для наблюдения атеросклеротических бляшек и локализации скрытых опухолей [1-4]. Красители могут применяться для локального увеличения поглощения ткани. Поглощение лазерного излучения красителями индуцирует локальный нагрев и разрушение ткани, что используется для точной микрохирургии, селективного лазерного термолиза опухолей, при лечении кожных заболеваний, включая доброкачественные пигментированные образования и татуировки, повреждении фолликулов [5] и т.д. Удаление нежелательных волос является актуальной проблемой современной косметологии. Удаление волос с помощью селективного лазерного термолиза дает возможность окончательного удаления волосяного покрова с больших участков тела. Предварительная окраска волосяных фолликулов повышает эффективность термолиза, т.к. усиливает его чувствительность и селективность. Выборочное окрашивание и удаление сальных желез кожи с помощью лазерного фототермолиза может применяться в дерматологии для лечения больных, страдающих различными заболеваниями кожи, в частности акне [6].

Одним из перспективных направлений в лечении онкологических заболеваний, где используются красители (фотоактиваторы) является фотодинамическая терапия (ФДТ). Поглощение света определенной длины волны активатором, в его фотоактивном состоянии, при наличии кислорода вызывает возбуждение активатора и образование окисленных радикалов, которые оказывают цитотоксический эффект на патологические клетки. Известно успешное применение фотодинамической терапии в лечении инфекционных заболеваний, таких как острые и хронические верхнечелюстные синуситы [7-9] парадонтиты [10,11] и желудочные инфекции [12].

Одним из наиболее широко используемых красителей является индоцианин зеленый (ИЗ). Это обусловлено его сильным поглощением в ближней ИК области спектра, низкой токсичностью и быстрым выводом из организма (выводится из плазмы почти исключительно паренхиматозными клетками печени и выделяется полностью в желчь). В течение многих лет он применялся только в диагностике [13,14]. В настоящее время активно используется в самых различных областях медицины: офтальмология [15], определение объема крови [16,17], исследование функций печени [18,19], ангиография [20,21], а также флуоресцентные исследования ферментов и протеинов [22,23], хирургия [24,25] и косметология [4-6]. В последние годы применение ИЗ расширилось и в область фототерапии опухолей, фотокоагуляции и сваривания ткани, лечения заболеваний кожи и волосяных фолликулов, что объясняется его значительным поглощением на длине волны мощных диодных лазеров [26].

Индоцианин зеленый представляет собой трикарбоцианиновый краситель с ярко выраженным пиком поглощения в ближней ИК-области спектра (≈ 790 нм). В видимой области ИЗ практически не поглощает. При взаимодействии с биотканью пик смещается в длинноволновую область. В спектре поглощения ИЗ наблюдается две полосы поглощения, при этом длинноволновая полоса соответствует мономеру, коротковолновая - димеру красителя. В водных растворах красителя димеризация наблюдается уже при концентрациях 10^{-7} моль/см³ [27]. При высоких концентрациях зависимость эффективности поглощения света красителем от его концентрации нелинейна, так как при больших концентрациях краситель имеет тенденцию к агрегации в крупные частицы, как в воде, так и в плазме крови. Интенсивность и положение полос поглощения зависят от используемых растворителей. Химическая формула ИЗ - $C_{43}H_{47}N_2O_6S_2Na_2$, молекулярный вес - 775.

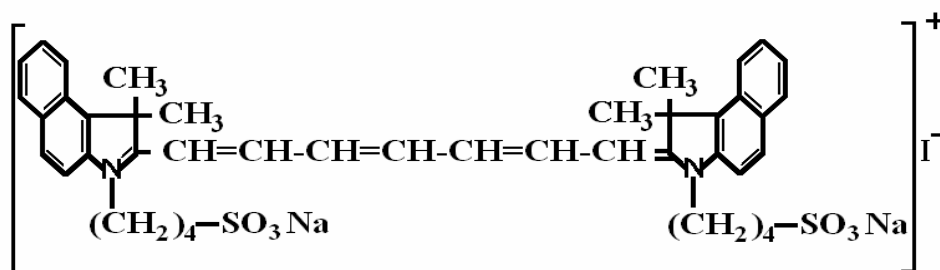


Рис.1. Химическая формула индоцианина зеленого

Однако, несмотря на широкое использование ИЗ, особенности его взаимодействия с биотканями остаются недостаточно изученными, особенно при использовании в качестве растворителей осмотически активные жидкости. Применение спиртовых растворов в качестве усилителей диффузии ИЗ также требует детального изучения.

Целью данной работы является исследование взаимодействия ИЗ с кожей в процессе диффузии, при использовании водных растворов красителя, а также растворов этилового спирта, пропиленгликоля и глицерина.

Материалы и методы. Исследования выполнялись на образцах кожи лабораторных крыс Rat Wistar, полученных посредством аутопсии. Все измерения проводились при комнатной температуре. Перед проведением эксперимента подкожный жировой слой и шерсть тщательно удалялись. Толщина образцов составляла от 0.6 до 1мм. В эксперименте использовался водный раствор ИЗ, а также растворы ИЗ в 40% водном растворе спирта, в 50% водном растворе глицерина и в 50% водном растворе пропиленгликоля. Концентрация ИЗ во всех растворах составляла 1мг/мл. Измерения коэффициента отражения проводились на оптическом многоканальном анализаторе LESA («Биоспек», Москва). Образец кожи фиксировался на отверстии кюветы. Кювета закреплялась в штативе горизонтально так, чтобы окрашивающий раствор соприкасался с поверхностью образца. Волоконно-оптический датчик прибора закреплялся на противоположной поверхности исследуемого образца кожи. Волоконно-оптический датчик состоял из 7 волокон, центральное из которых

служило для транспорта излучения в биоткань, а шесть других, симметрично расположенных по окружности вокруг центрального волокна, служили для сбора излучения, обратно рассеянного образцом биоткани. Диаметр каждого волокна составлял 200 мкм, расстояние между центрами излучающего и приемных волокон - 280 мкм. Источником излучения в спектральной области от 500 до 1000 нм служила галогенная лампа. Время накопления сигнала составляло 100 мс. Во избежание дегидратации образца кожи в процессе эксперимента, он покрывался с внешней стороны парафиновой пленкой (Parafilm «М», American National Con, Chicago, USA). Геометрия эксперимента представлена на рис. 2.

Измерения коэффициента отражения кожи производились в течение 2-8 часов до прекращения изменений в спектрах отражения.

Для количественной оценки изменения содержания красителя в биоткани и определения коэффициента диффузии использовался метод, предложенный в работе [29], и основанный на использовании модифицированного закона Бугера-Ламберта-Бера, согласно которому эффективная оптическая плотность (ЭОП) биоткани A определяется как:

$$A = -\ln(R) = \mu_a \sigma \rho + G, \quad (1)$$

где R – коэффициент отражения биоткани, μ_a - коэффициент поглощения, ρ - расстояние между источником и детектором обратно рассеянного излучения, σ - дифференцированный фактор длины пути фотона, учитывающий удлинение траектории регистрируемых фотонов, обусловленное многократным рассеянием, и G - константа, определяемая геометрией среды и эксперимента. Для упрощения вычислений произведение $\rho\sigma$ может быть заменено величиной L .

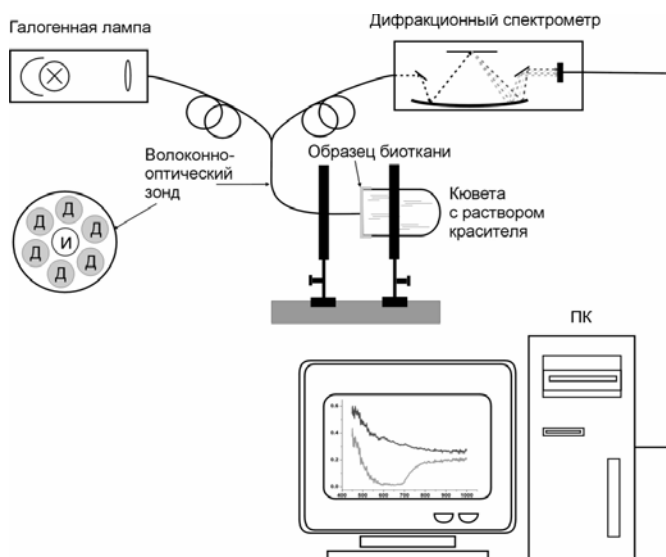


Рис.2. Схема экспериментальной установки.

С учетом уравнения (1), ЭОП образца биоткани, измеренная в различные моменты времени при проникновении красителя в биоткань, определялась следующим образом:

$$A(t, \lambda) = A(t = 0, \lambda) + \Delta\mu_a(t, \lambda)L, \quad (2)$$

где t – время, λ - длина волны, $\Delta\mu_a(t, \lambda) = \varepsilon(\lambda)C(t)$ - разность между коэффициентами поглощения биоткани в каждый момент времени и в начальный момент времени (фактически определяет коэффициент поглощения красителя внутри биоткани), $\varepsilon(\lambda)$ - молярный коэффициент поглощения красителя, $C(t)$ - концентрация красителя в биоткани и

$A(t=0, \lambda)$ - ЭОП образца, измеренная в начальный момент времени до его окрашивания. На рис. 3 представлена зависимость ЭОП от длины волны в начальный и конечный момент времени.

Для определения коэффициента диффузии использовалась формула:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}, \quad (3)$$

представляющая собой второй закон Фика, где $C(x,t)$ – концентрация красителя в слизистой оболочке, D – коэффициент диффузии, t – время, и x – пространственная координата по толщине образца биоткани. Поскольку объем раствора ИЗ значительно превышал объем образца слизистой оболочки, то соответствующие граничные условия имели вид:

$$C(0,t) = C_0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial C(l,t)}{\partial x} = 0, \quad (4)$$

где C_0 – концентрация красителя в растворе, l – толщина образца биоткани. Начальные условия отражали отсутствие красителя во всех внутренних точках образца слизистой оболочки до ее взаимодействия с красителем, т.е.

$$C(x,0) = 0. \quad (5)$$

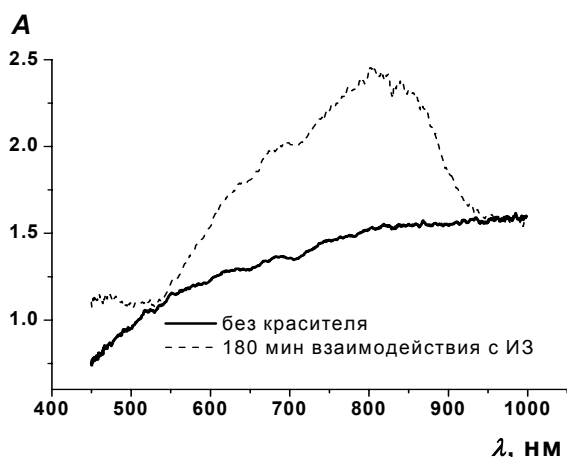


Рис. 3. Эффективная оптическая плотность образца кожи, измеренная в начальный момент времени (непрерывная кривая) и в процессе диффузии ИЗ (пунктирная кривая)

В первом приближении можно записать:

$$C(t) \approx C_0 (1 - \exp(-t\pi D/l^2)).$$

Результаты и обсуждение. На рисунках 4-7 представлены спектры ИЗ в различных растворах и с различной концентрацией.

Видно, что положение полос поглощения и их взаимное соотношение зависит от концентрации ИЗ в растворе и от природы растворителя. Наиболее высоким коэффициентом поглощения (717 см^{-1}) обладает раствор ИЗ в пропиленгликоле (рис. 5). Наиболее низкий коэффициент поглощения (252 см^{-1}) при той же концентрации красителя наблюдается в водном растворе ИЗ (рис. 4). Причем максимум поглощения смещается в видимую область спектра. Этот пик соответствует димерной форме красителя. Из рисунков 4 и 5 хорошо видно, что в зависимости от концентрации красителя в растворе положение пиков поглощения не изменяется. Рисунок 6 показывает, что коэффициент поглощения раствора ИЗ (589 см^{-1}),

при использовании в качестве растворителя 50% раствора этанола, значительно больше, чем при растворении красителя в чистом этаноле (437 см^{-1}). Возможно, это связано с тем, что в 50% водном растворе этанола растворимость ИЗ выше, чем в чистом этаноле. Положение второго пика, соответствующего димерной форме красителя, в зависимости от концентрации имеет три различных значения. Причем при малых концентрациях красителя в растворе оба пика поглощения становятся сравнимы по величине. Это характерно и для растворов ИЗ в глицерине. Кроме того, положение обоих пиков поглощения растворов ИЗ в глицерине (рис. 7) меняется в зависимости от концентрации как красителя, так и растворителя.

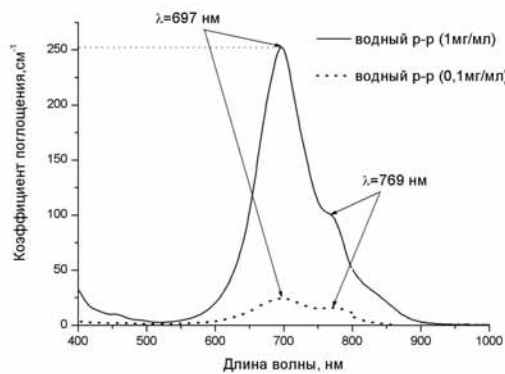


Рис. 4. Спектры поглощения водных растворов ИЗ

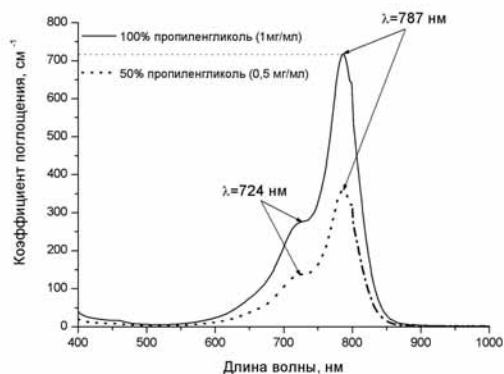


Рис. 5. Спектры поглощения растворов ИЗ в пропиленгликоле

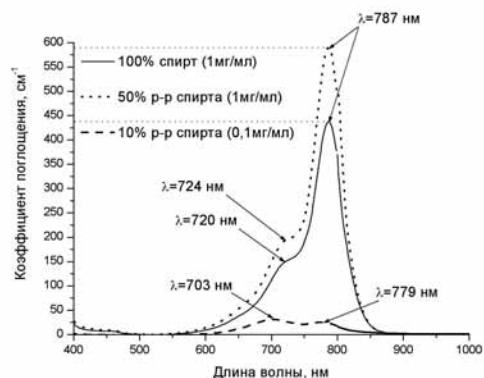


Рис. 6. Спектры поглощения растворов ИЗ в этаноле

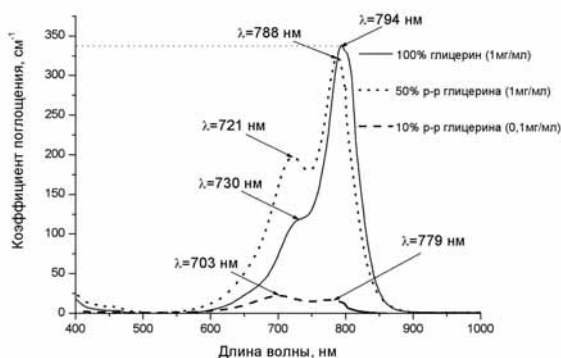


Рис. 7. Спектры поглощения растворов ИЗ в глицерине

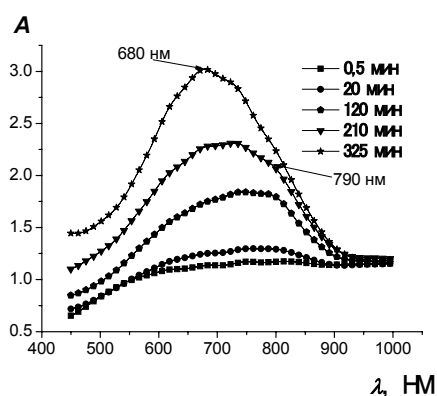


Рис. 8. Изменение спектра эффективной оптической плотности кожи при ее взаимодействии с водным раствором ИЗ. Диффузия красителя идет со стороны дермы

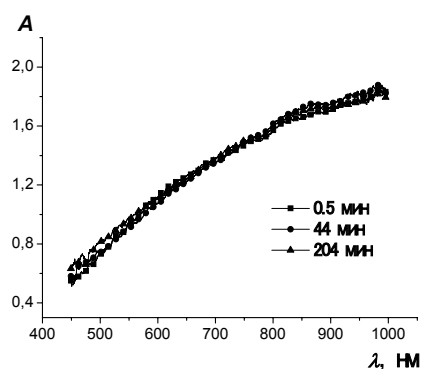


Рис. 9. Изменение спектра эффективной оптической плотности кожи при ее взаимодействии с водным раствором ИЗ. Диффузия красителя идет со стороны эпидермиса

На рисунках 8 и 9 представлены спектральные зависимости ЭОП кожи в различные моменты времени, при взаимодействии образцов с водным раствором ИЗ, со стороны дермы и со стороны эпидермиса соответственно. Диффузия через дерму продолжалась 325 минут. С течением времени доминирующим становился пик поглощения на 680 нм, что соответствует возрастанию концентрации красителя в биоткани и переходе его из мономерной формы в димерную. По сравнению со спектром водного раствора ИЗ (см. рис. 4) главный максимум сместился в коротковолновую область на 17 нм. Второй пик наблюдался на длине волны ≈ 790 нм и был слабо выражен. Смещение второго пика составило 21 нм в сторону более длинных волн. Изменение спектра поглощения ИЗ в коже по сравнению со спектром поглощения раствора связано с взаимодействием красителя с протеинами дермы [26,28,30].

На рисунке 9 видно, что в наблюдаемое время изменение спектров кожи под действием раствора ИЗ не происходило. Диффузия веществ в эпидермисе идет значительно медленнее, чем в дерме, так как этому препятствует липидный барьер и структура рогового слоя эпидермиса, содержащего плотно упакованные клеточные слои. Поскольку ИЗ является гидрофильным веществом, то диффузия его в водном растворе через гидрофобный липидный барьер эпидермиса затруднена. Для ускорения процесса проникновения красителя через липидный барьер в качестве растворителя использовался 40% водный раствор этилового спирта.

На рисунках 10 и 11 представлены спектральные зависимости ЭОП кожи в различные моменты времени, при взаимодействии образца с раствором ИЗ в 40% водном растворе спирта, со стороны дермы и со стороны эпидермиса соответственно.

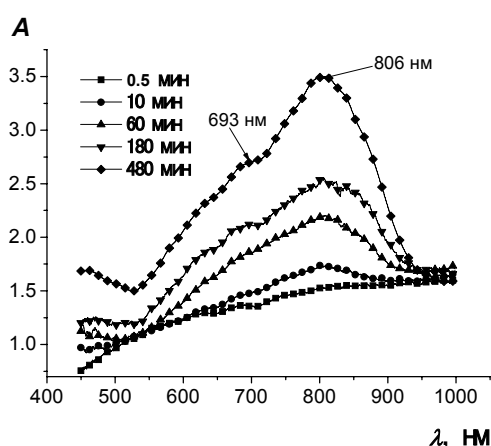


Рис 10. Изменение спектра эффективной оптической плотности кожи при ее взаимодействии с раствором ИЗ в 40% водном растворе спирта. Диффузия красителя идет со стороны дермы

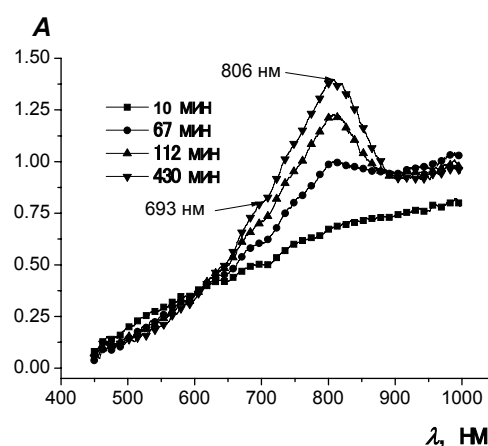


Рис 11. Изменение спектра эффективной оптической плотности кожи при ее взаимодействии с раствором ИЗ в 40% водном растворе спирта. Диффузия красителя идет со стороны эпидермиса

Максимумы полос поглощения как при диффузии через дерму, так и при диффузии через эпидермис находятся на 806 нм и 693 нм. Эти пики не совпадают с пиками поглощения раствора ИЗ в спирте (см. рис. 6), вследствие взаимодействия красителя с биотканью. Главный максимум (806 нм) сместился в сторону более длинных волн на 19 нм. А пик на 693 нм сместился в сторону более коротких волн.

При диффузии красителя через дерму, в отличие от диффузии через эпидермис, на изменение спектра кожи оказывает влияние полоса поглощения ИЗ, находящаяся в ближней УФ области. На рисунке 10 явно видно начало коротковолнового пика. Из сравнения рисунков 10 и 11 видно, что уровень ЭОП и соотношение пиков при диффузии раствора ИЗ через дерму и эпидермис также отличается. Это связано с тем, что концентрация ИЗ в данных об-

разцах кожи при приблизительно одинаковом времени диффузии значительно меньше в случае проникновения красителя со стороны эпидермиса.

На рисунке 12 представлена спектральная зависимость ЭОП кожи в различные моменты времени при взаимодействии образца с раствором ИЗ в 50% водном растворе глицерина со стороны дермы. Хорошо видны пики поглощения на 769 нм и 860 нм. При сравнении спектров кожи со спектрами растворов ИЗ в глицерине (см. рис. 7) видно, что они смещены в длинноволновую область на 48 и 88 нм соответственно. Кроме того, в отличие от спектра ИЗ в 50% растворе глицерина, преобладающим становится более коротковолновый пик, свидетельствующий о димеризации красителя в процессе диффузии. Кроме взаимодействия с красителем, динамика спектров кожи может быть также связана со снижением рассеяния ткани и ее уплотнением за счет диффузии воды из дермы в окружающий раствор глицерина, поскольку он является осмотически активным веществом. Благодаря уменьшению толщины образца кожи и ее оптическому просветлению, поглощение биоткани может дополнительно увеличиваться. При этом диффузия ИЗ прекращается через 70 минут после начала взаимодействия раствора с образцом кожи. Микроскопическое исследование показало, что ИЗ окрашивает только часть дермы толщиной около 100 мкм (см. рис. 13). По видимому, увеличение плотности биоткани препятствует проникновению ИЗ в дерму.

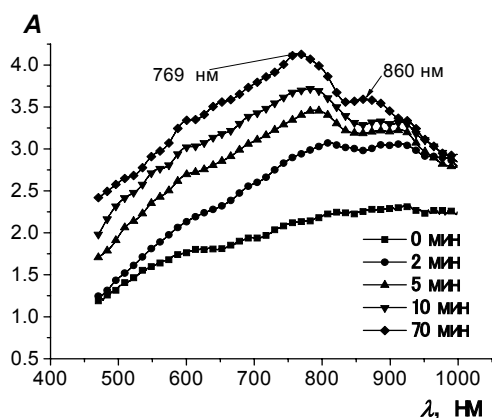


Рис. 12. Изменение спектра эффективной оптической плотности кожи при ее взаимодействии с раствором ИЗ в 50% водном растворе глицерина. Диффузия красителя идет со стороны дермы

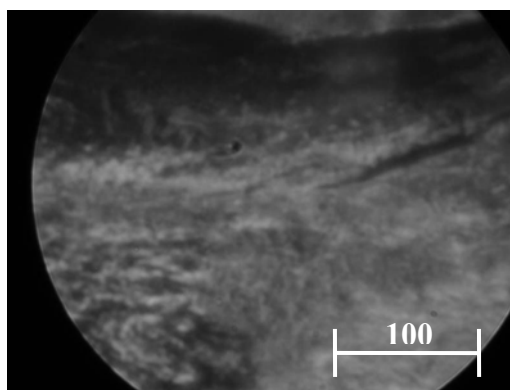


Рис. 13. Микроскопическое изображение образца кожи после окончания воздействия на нее ИЗ в 50% водном растворе глицерина (10-кратное увеличение). Окрашенная часть дермы находится в верхней части рисунка

На рисунке 14 представлена спектральная зависимость ЭОП кожи в различные моменты времени, при взаимодействии образца с раствором ИЗ в 50% водном растворе пропиленгликоля со стороны дермы. Пики поглощения наблюдаются на 766 нм и 851 нм. Произошло смещение пиков на 42 нм и 64 нм в длинноволновую область по сравнению со спектрами растворов ИЗ в пропиленгликоле (см. рис. 5).

Также как и в предыдущем случае, при сравнении спектров кожи со спектром ИЗ в 50% растворе пропиленгликоля, видно, что преобладающим становится более коротковолновый пик, свидетельствующий о димеризации красителя в процессе диффузии. Как и глицерин, пропиленгликоль является осмотически активным веществом, поэтому снижение рассеяния и уплотнение ткани, за счет диффузии воды из дермы в окружающий раствор также имеют место и оказывают значительное влияние на форму спектров и скорость диффузии. Диффузия ИЗ прекращается через 125 минут после начала взаимодействия раствора с образцом кожи. При этом окрашенным оказывается участок шириной 130-150 мкм.

По приведенным выше формулам были вычислены значения коэффициентов диффузии, которые представлены в таблице.

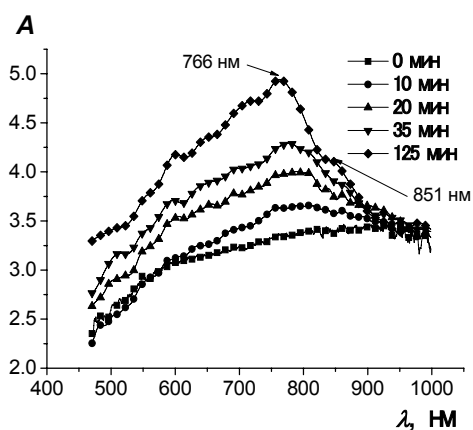


Рис. 14. Изменение спектра эффективной оптической плотности кожи при ее взаимодействии с раствором ИЗ в 50% водном растворе пропиленгликоля. Диффузия красителя идет со стороны дермы

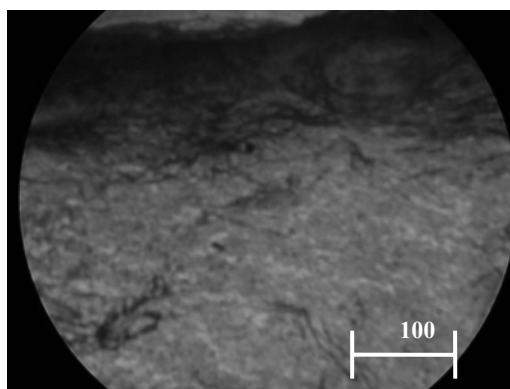


Рис. 15. Микроскопическое изображение образца кожи после окончания воздействия на нее ИЗ в 50% водном растворе пропиленгликоля (10-кратное увеличение). Окрашенная часть дермы находится в верхней части рисунка

Таблица.

Коэффициенты диффузии растворов индоцианина зеленого в коже

Раствор	Толщина образца, мм	Коэффициент диффузии, см ² /с	
		Через дерму	Через эпидермис
ИЗ в воде	0.93±0.07	$(7.70±2.51) \times 10^{-7}$	–
ИЗ в 40% растворе спирта	0.80±0.01	$(18.79±3.35) \times 10^{-7}$	$(6.85±3.75) \times 10^{-7}$
ИЗ в 50% растворе глицерина	0.66±0.04	$(0.10±0.03) \times 10^{-7}$	–
ИЗ в 50% растворе пропиленгликоля	0.71±0.01	$(0.41±0.02) \times 10^{-7}$	–

Анализируя полученные результаты, видим, что добавление спирта более чем в 2 раза увеличивает значение коэффициента диффузии по сравнению с водным раствором ИЗ. Как уже было сказано, это связано со способностью спирта разрушать липиды и «разрыхлять» клеточные слои эпидермиса. Поэтому только для раствора ИЗ со спиртом было возможным оценить коэффициент диффузии при взаимодействии с эпидермисом. Наименьшие значения коэффициента диффузии наблюдались в экспериментах с растворами ИЗ в глицерине и пропиленгликоле. Скорее всего, это связано с тем, что глицерин и пропиленгликоль являются осмотически активными веществами, и при взаимодействии с тканью наряду с процессом диффузии красителя в клетки идет процесс диффузии воды в раствор. Ткань становится более плотной и процесс диффузии красителя затрудняется. Процесс взаимодействия ИЗ, растворенного в осмотически активных жидкостях, таких как глицерин и пропиленгликоль, с кожей требует дальнейшего изучения.

Заключение. В данной работе представлены результаты исследования процесса диффузии индоцианина зеленого в коже лабораторных животных *in vitro* методом отражательной спектроскопии. Получены значения коэффициентов диффузии красителя, растворенного в воде и растворах этилового спирта, пропиленгликоля и глицерина. Добавление спирта облегчает диффузию через роговой слой эпидермиса кожи и более чем в 2 раза увеличивает значение коэффициента диффузии по сравнению с водным раствором ИЗ. Использование в качестве растворителей 50% растворов глицерина и пропиленгликоля вызывает иммерсионное

просветление образцов кожи и затрудняет диффузию красителя, поскольку плотность ткани увеличивается за счет ухода воды в окружающий осмотически активный раствор. Эти данные могут быть необходимы для более точного дозирования лазерного излучения при селективном термоллизе и для обеспечения наибольшей эффективности при фотодинамической терапии.

Литература

1. Jacques S. Optical absorption of melanin. Published on the personal web-site: www.omlc.org.edu
2. Green F.J. The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators. Aldrich Chemical Company, Inc. Milwaukee, Wisconsin, 1990, P. 407.
3. Riefke B. et al. // Proc. SPIE. 1996. V. 2927 P.199.
4. Генина Э.А. Исследование оптической иммерсии и окрашивания биологических тканей in vivo для целей оптической диагностики и лазерной терапии: Дисс.... канд. физ.-мат. наук. - Саратов: СГУ, 2002, 148 с.
5. Genina E.A. et al // J. Biomed. Opt. 2002. V. 7. N. 3. P. 471.
6. Genina E.A. et al // J. Biomed. Opt. 2004 V. 9. N. 4. P. 828.
7. Мареев О.В. и др. // Проблемы оптической физики. 2006. С. 111.
8. Мареев О.В. и др. // Проблемы оптической физики. 2006. С. 114.
9. Bashkatov A.N. et al // Proc .SPIE. 2005. V. 5863. P. 178.
10. Soukos N.S. et al. // Lasers Surg. Med. 2003. V. 33. P.161.
11. Ovchinnikov I.S. et al. // Asian J. Physics. 2002. V. 11.
12. Millson C.E. et al. // J. Photochem. Photobiol. B. 1996. V. 32. P. 59.
13. Fox I.J., Wood E.N. // Mayo Clin. Proc. 1960. V. 35. N 25. P. 732.
14. Flower R.W., Hochheimer B.F. // Johns Hopkins Med. J.1976. V. 138. P. 33.
15. Lim J.I., Sternberg P., Capone A. et al. // Am. J. Ophthalmol. 1995. V. 120. P. 75.
16. Bradley E.C., Berr J.W. // Life Sci. 1968. V. 7. P. 1001.
17. Picker O. et al. //Intensive Care Med. 2001. V. 27. P. 767.
18. Gottlieb M.W. et al. //Arch. Surg. 1984. V. 119. P. 26.
19. Lehmann C. et al. // Intensive Care Med. 2000. V. 26. P. 1557.
20. Guyer D.R. et al. // Ophthalmology. 1992. V. 99. P. 287.
21. Guyer D.R. // Curr. Opin. Ophthalmol. 1993. V. 4. P. 3.
22. Ketley J.N., Habig W.H., Jakoby W.B. // J. Biol. Chem.1975. V. 250. P. 8670.
23. Sauda K., Imasaka T., Ishibashi N. // Anal. Chem. 1986.V. 58. P. 2649.
24. Oz M.C. et al. // J. Vasc.Surg. 1990. V. 11. P. 718.
25. McNally K.M. et al.// Lasers Surg. Med. 2000.V. 26. P. 346.
26. Генина Э.А. и др. // Письма в ЖТФ 2001. Т. 27. № 14. С. 63.
27. Philip R. et al. // J. Photochem. and Photobiol. A. 1996. V. 96.P. 137.
28. Кочубей В.И. и др.// Опт. и спект. 2005. Т. 99. № 4. С. 582.
29. Mourant J.R., Johnson T.M., Los G., Bigio I.J. // Phys. Med. Biol. 1999. V. 44. P. 1397.
30. Weersink R.A. et al.//J. Photochem. Photobiol.1997.V.66.P. 326.

СТРУКТУРА ДИНАМИКИ ИММЕРСИОННОГО ПРОСВЕТЛЕНИЯ БИОТКАНЕЙ

Симоненко Г.В., Папаев А.В., Малинова Л.И.* , Кирилова Е., Тучин В.В.
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
* Саратовский государственный медицинский университет

Экспериментально исследована динамика иммерсионного просветления различных типов биотканей. Показано, что скорость иммерсионного просветления биоткани зависит от ее типа и носит осциллирующий характер. Определены параметры, которыми можно характеризовать скорость диффузии иммерсионной жидкости в биоткань.

Введение. Одним из направлений современной биомедицинской оптики является развитие методов зондирования биотканей излучением видимого и ближнего ИК диапазонов, позволяющих осуществлять визуализацию структуры [1-3]. Так как большинство биотканей являются сильно рассеивающими, то для улучшения контраста изображения и для увеличения глубины зондирования в оптической томографии используется метод введения различных иммерсионных жидкостей (как правило, рентгеноконтрастных) веществ в образец [1-5]. В связи с этим актуальной является исследование динамики процесса иммерсионного просветления различных типов биотканей. В настоящей статье представлены результаты экспериментального исследования динамики иммерсионного просветления различных типов биотканей.

Материалы и методы. В исследованиях использовались следующие биоткани: мениск, tunica testis, хрящевая ткань носовой перегородки, хрящевая ткань коленного сустава, вена, аорта, костная ткань бедра, мышечная ткань. Все образцы биотканей хранились при -5°C . Для исследований использовались образцы толщиной от 0.3 до 0.5 мм и площадью $1 \times 1 \text{ см}^2$. Для получения определенной толщины использовался замороженный образец. Далее биоткань крепилась в держателе и помещалась в иммерсионную жидкость, а затем постепенно нагревалась до температуры $36 - 37^{\circ}\text{C}$, при которой проводились исследования. В качестве иммерсионной жидкости, уменьшающей рассеяние биоткани, использовался 60% раствор тразографа (рентгеноконтрастное вещество).

Для исследования динамики просветления биоткани под воздействием иммерсионной жидкости использовалась экспериментальная установка, включающая в себя цифровую камеру и персональный компьютер [6]. В качестве количественной характеристики степени просветления образца мы использовали величину контраста изображения $C(t)$ [4], которая вычислялась следующим образом:

$$C(t) = \frac{T(t)}{T_{\max}},$$

где $T(t)$ - текущая средняя по площади яркость в момент времени t , T_{\max} - максимальная средняя по площади яркость образца. Средняя яркость образца вычислялась путем обработки изображения биоткани, полученного цифровой камерой, с помощью программы Photo Shop. Программа позволяет вычислить среднюю яркость изображения образца в целом или его частей, путем подсчета количества пикселей, имеющих заданный уровень интенсивности. Уровень интенсивности пикселей, соответствующих нулевому коэффициенту пропускания, определялся по изображению, полученному без освещения образца. Уровень интенсивности пикселей, соответствующих пропусканию в 100 %, определялся при освещении предметного столика в отсутствие образца. Уровень освещенности предметного столика устанавливался так, чтобы цифровая камера не входила в режим насыщения, т.е. интенсивность пикселей, соответствующая пропусканию в 100 %, принимала значение меньше 256 (реально меньше 220).

Процесс просветления биоткани связан с процессом диффузии тразографа в образец, поэтому скорость изменения контраста изображения однозначно связана со скоростью диффузии вещества в биоткань. Для количественного описания процесса диффузии просветляющего вещества в ткань мы использовали скорость изменения контраста изображения во времени $V(t)$ [4, 7]:

$$V(t) = \frac{dC(t)}{dt} \quad (1)$$

Результаты и обсуждение. Наши предыдущие исследования показали [7], что скорость изменения контраста изображения $V(t)$ описывается следующим эмпирическим выражением

$$V(t) = A + B \times \exp(-G \times t), \quad (2)$$

A , B и G - эмпирические параметры, определяемые структурой биоткани, и характеризуют диффузионный процесс тразографа. На рис. 1 представлена динамика

просветления различных типов биотканей, а в табл. 1 показаны значения параметров A , B и G и величина начального контраста. Как из рис. 1 так и из этой таблицы хорошо видно, что скорость просветления ткани имеет два компонента: зависимый от временем и постоянный. Анализ приведенных данных позволяет сгруппировать ткани по величине параметров A , B , G , например, склера и оболочка яйца можно отнести к одной группе, а хрящ и носовую перегородку можно отнести к другой группе. Самым медленным процессом диффузии характеризуются вена и аорта, при этом аорта просветляется в несколько раз медленнее вены. Это в первую очередь связано с тем, что аорта имеет толщину от 1 до 2 мм и высокую плотность упаковки коллагеновых волокон. Кроме этого, сравнивая значения параметров A , B , G для различных срезов сухожилий можно сделать вывод, что диффузия вдоль коллагеновых волокон идет с существенно большей скоростью, чем поперек их. Под продольным срезом образца мы понимаем срез, сделанный вдоль коллагеновых волокон, а под поперечным – поперек коллагеновых волокон. Различия в скоростях просветления поперечного и продольного срезов сухожилия можно объяснить его строением, которое по своей природе явно анизотропное и вдоль волокна физические свойства этой ткани сильно отличаются от физических свойств, измеренных поперек коллагеновых волокон (рис. 2) [8].

Таблица 1.

Параметры динамики иммерсионного просветления различных биотканей

Биоткань	A	B	G	V(0) = A + B
Склера	0.70	2.59	6.4	3.28
Testis tunic	0.19	3.49	6.6	3.68
Хрящ коленного сустава	-0.32	3.29	6.1	2.97
Хрящевая ткань носовой перегородки	-0.57	7.08	10.6	6.51
Мениск коленного сустава	0.00	9.83	17.2	9.82
Соединительная ткань	0.4	0	0	0.4
Вена	-1.24	2.54	0.446	1.3
Сухожилие (продольный срез)	-0,25	1,19	1,37	0,94
Сухожилие (поперечный срез)	-0,13	11,8	20	11,6
Lymphosarcoma	0,37	0	0	0,37
Аорта	0.003	0	0	0.003
Кость (продольный срез)	0.002	0	0	0.002

Отметим, что формула (2) получена нами без учета осцилляций контраста в зависимости от времени (см. рис. 1). На рис. 3 представлены экспериментальные данные, которые аппроксимированы двумя видами кривых: с учетом осцилляций; и без них. Как видно из этого рисунка аппроксимация с учетом осцилляций практически точно проходит по экспериментальным данным, при этом для всех образцов биоткани аппроксимационная формула имеет следующий вид:

$$C(t) = T_0 \ln(t + T_1) + T_2 - A_0 \cos(A_1 t + A_2), \quad (3)$$

где постоянные T_i и A_i ($i = 0, 1, 2$) зависят от типа биоткани и представлены в таблице 2.

Учитывая (1) и (3) получим следующее выражение для скорости просветления с учетом осцилляций:

$$V(t) = \frac{T_0}{t + T_1} + A_0 A_1 \sin(A_1 t + A_2) \quad (4)$$

Следует отметить, что заметных осцилляций в скорости просветления образцов биоткани наблюдаться не будет, так как произведение $A_1 A_0$ по своей величине значительно чем T_0 . Наличие осцилляций в зависимости контраста образца от времени вероятнее всего связано с различными скоростями диффузии вдоль и поперек образца и его слоистым строением. Это можно объяснить, если исходить из гистологических представлений о биотканях как о слоистых средах (см. рис. 2) [8]. В силу слоистого строения диффузия рентгеноконтрастного вещества идет с различным коэффициентом диффузии вдоль волокон (в нашем случае вдоль образца) и поперек ему [9]. Так как просветление образца в целом связано с проникновением тразографа во всю его толщину, то процесс просветления имеет ступенчатый характер. Сначала тразограф проникает вглубь образца на толщину одного слоя и затем тразограф распространяется по всей площади образца, не проникая вглубь. При этом пропускание образца не меняется до тех пор, пока тразограф не проникнет сквозь следующий слой. И так до тех пор, пока тразограф не пройдет сквозь всю толщину объекта. Следовательно наличие осцилляций в зависимости контраста просветления биоткани от времени объясняется двумя причинами: слоистым строением биоткани; различием в коэффициентах диффузии просветляющих веществ вдоль волокон и поперек их.

Таким образом, в результате наших исследований получены следующие результаты:

- зависимость контраста иммерсионного просветления образца биоткани от времени на фоне монотонного возрастания имеет осцилляции;
- наличие осцилляций в зависимости контраста просветления от времени объясняется слоистым строением биоткани и различием в коэффициентах диффузии жидкости вдоль и поперек структурных слоев образца.

Таблица 2

Постоянные аппроксимации по формуле (2) для различных биотканей

Тип биоткани	T_0	T_1	T_2	A_0	A_1	A_2
Мениск	0,071	0,028	0,507	0,04	0,0313	2,80
Хрящевая ткань	0,061	0,062	0,651	0,049	0,0263	6,40
Носовая перегородка	0,026	4,958E-4	0,837	0,028	0,0313	7,00
Склера	0,169	9,388	-0,325	0,07	0,0357	5,20
Соединительная ткань	0,615	457,825	-3,213	0,024	0,0238	6,25
Вена	0,403	62,418	-1,536	0,025	0,0313	3,80
Сухожилие	0,203	58,766	-0,268	0,03	0,0500	3,10

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-02-16740) и U.S. Civilian Research & Development Foundation for the Independent States of the Former Soviet Union (гранты № REC-006/SA-006-00, Annex N. 07, Appendix 11 и PG05-006-2).

Литература

1. Tuchin V.V. Tissue Optics: Light Scattering Methods and Instruments for Diagnostics. Bellingham, Washington: SPIE. 2000. 354 p.
2. Зимняков Д.А., Тучин В.В. // Квант. электрон. 2002. Т. 32. № 10. С. 849.
3. Wang L.V., Cote G.L., Jacques S.L. // J. Biomed. Opt. 2002. V. 7. No3. P. 278.
4. Папаев А.В., Симоненко Г.В., Тучин В.В. // Опт. и спект. 2006. Т. 101. № 1. С. 50.
5. Wang R.K. et al. // JOSA B. 2001. V. 18. P. 948/
6. Zimnyakov D.A. et al. // Proc. SPIE. 2001. V. 4244. P. 96.
7. Simonenko G.V. et al. // Proc. SPIE. 2002. V. 4617. P. 289.
8. Алмазов И.В., Сутулов Л. Атлас по гистологии и эмбриологии М.: Медицина. 1978. 636 с
9. Sharma G., Saxena R.K., Mishra P. // Clin Biomech (Bristol, Avon). 2006 Nov 14.

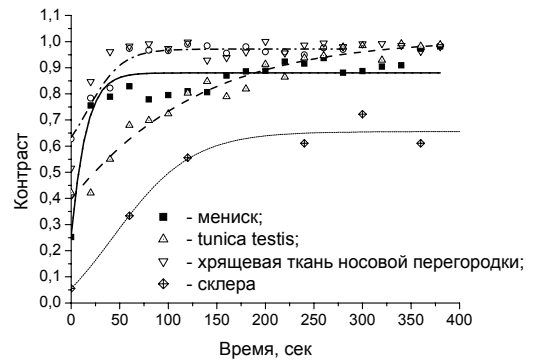
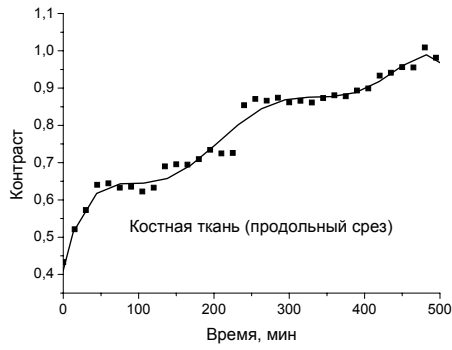


Рис. 1 Динамика иммерсионного просветления различных биотканей

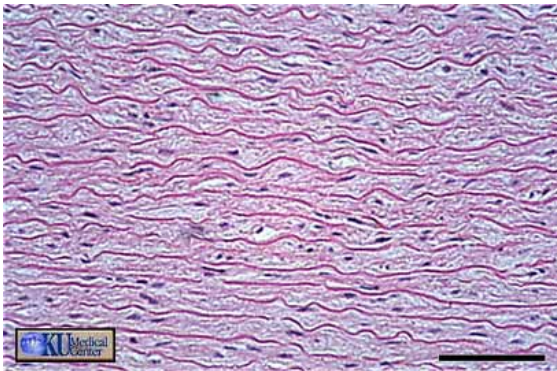
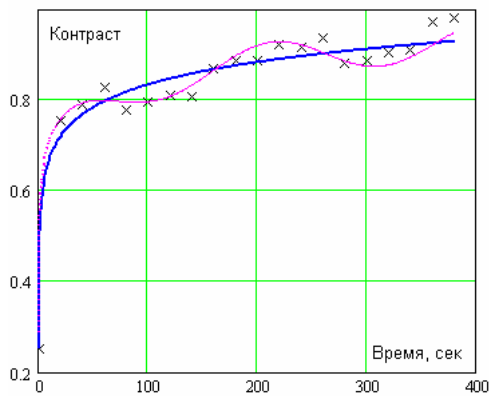
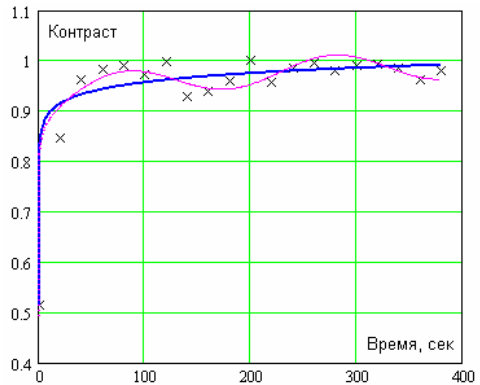


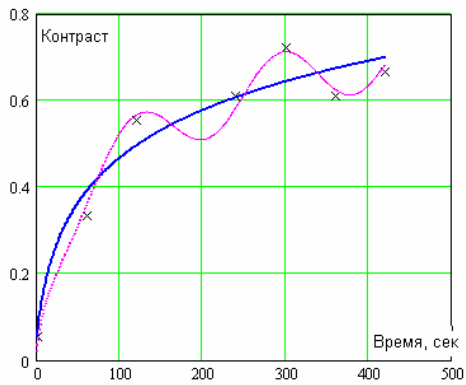
Рис. 2 Эластические волокна меди аорты



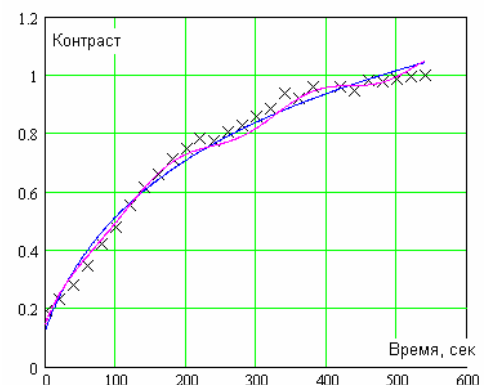
А)



Б)



В)



Г)

Рис. 3 Динамика просветления для различных типов биотканей. Крестами обозначены экспериментальные точки, синей линией обозначена аппроксимация без учета осцилляций, а розовой линией обозначена аппроксимация по формуле (3)
А – мениск; Б – носовая перегородка; В – склера; Г - вена

СИМБИОЗ ТЕЛЕМЕДИЦИНЫ И НЕЙРОСЕТЕВОГО ПОДХОДА КАК НОВЫЙ СПОСОБ РЕШЕНИЯ МЕДИЦИНСКИХ ПРОБЛЕМ

Касимов О.В. *, Карченова Е.В. *, Максимова И.Л.**

Негосударственное учреждение здравоохранения «Дорожная клиническая больница на станции Саратов-II ОАО «РЖД»*, Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского**

Обсуждены проблемы клинического использования телемедицины.

Пользователям национального почтового сервера «Mail.ru» был задан вопрос «Что вы знаете о телемедицине?». Среди примерно 900000 пользователей этого нового поискового сервиса ответили только шестеро. 5 респондентов сказали, что это лечение по телевизору Кашпировским и Чумаком. И только 1 знал, что такое телемедицина, потому что смог решить свои проблемы с помощью телемедицинской консультации.

Итак, что есть сейчас «телемедицина»? С ростом мобильности человека (освоение отдаленных участков Земли), появлением новых возможностей мировой коммуникации, в частности, видеоконференцсвязи, начала развиваться новая отрасль медицины – электронная. Преимущество видео-конференцсвязи перед традиционными Интернет-технологиями состоит в возможности передачи медицинских изображений, которые имеют большой объем, без потери пакетов информации, то есть, с высоким разрешением.

Каждое из ведущих направлений E-health (дистанционное консультирование, телеобучение, домашнее теленаблюдение) в настоящее время имеет свои международные протоколы и традиции.

Как известно, телемедицина способна решать задачи консультирования как пациента (общение врача с врачом), так и отдельных визуальных данных (он-лайн консультирование ультразвуковых исследований, операционных подходов, микроскопических медицинских препаратов).

Предмет телемедицины заключается в передаче медицинской информации между отдаленными друг от друга пунктами, где находятся пациенты, врачи, другие провайдеры медицинской помощи, между отдельными медицинскими учреждениями. Телемедицина подразумевает использование телекоммуникаций для связи медицинских специалистов с клиниками, больницами, врачами, оказывающими первичную помощь, пациентами, находящимися на расстоянии, с целью диагностики, лечения, консультации и непрерывного обучения [1].

Видео-конференцию, передачу медицинских изображений помощником врача от пациента, находящегося в отдаленном медицинском пункте врачу эксперту; включая домашний мониторинг нетранспортабельных пациентов с удаленным контролем основных параметров жизнедеятельности (ЭКГ, дыхание, психологический статус, контроль за уровнем глюкозы в крови), продолжение медицинского образования (телелекции) и консультации с центрами экспертной медицины можно считать частью Telemedicine и e-Health.

Рассмотрим достижения и трудности того раздела e-Health, существование которого предопределило появление видеоконференцсвязи

Положительные моменты онлайн-консультирования.

- Возможность для больного получить консультацию ведущего мирового специалиста, что позволит существенно улучшить качество лечения, а значит, и качества жизни.
- Возможность для врача повысить свой профессиональный уровень.
- Существенная экономия денег, времени для пациента.

Отрицательные моменты онлайн-консультирования.

- Высокая стоимость технической составляющей.
- Возможная разница в часовых поясах.

- Трудности в согласовании времени и возможностей для консультации специалистом мирового уровня (организационные трудности).

Положительные моменты телеобучения с помощью видеоконференцсвязи.

- Возможность обучения у ведущего мирового специалиста.
- Возможность видеть и слышать все видео- и аудиоматериалы обучающего характера, возможность присутствия на операциях, при исследованиях с участием специалистов-экспертов, находясь, возможно, на другом конце Земли.
- Возможность «обратной связи» с лектором.

Отрицательные моменты телеобучения.

- Необходимость набора достаточно большой аудитории для окупаемости.
- Отсутствие утвержденного государственного протокола для телеобучения.

Настоящий момент истории телемедицины можно обозначить так: «этап решения вопроса о будущем телемедицины».

Закономерности мировой медицинской науки и практики заставляют признать необходимость «разделения труда». Это обусловлено, в первую очередь, гигантским ростом сведений по каждой медицинской дисциплине (что создает ограничения для отдельного индивидуума по освоению новых знаний), а с другой стороны - созданием медицинской диагностической аппаратуры со сказочными возможностями (обладающей, кроме высокой разрешающей способности, однако, и очень высокой стоимостью).

Чтобы достичь экспертного уровня профессионализма, врачу необходим не только базовый уровень знаний, важно всю профессиональную жизнь овладевать навыками интерпретации новых сведений и результатов диагностических исследований.

А сколько времени потребуется, чтобы человек «навскидку» мог интерпретировать то или иное изображение, даже если он обладает высокой памятью и высокой ответственностью? Да очень много лет, особенно при изучении редкой патологии!

Что же имеется для профессионального совершенствования в этой области? Врач имеет возможность слушать лекции с эпизодическим показом видеоматериалов, перелистывать руководства, изучать статьи и видеоизображения в Интернете. Но самый бесценный опыт накапливается при непосредственном наблюдении за больными. Необходимое для этого опыта число наблюдений можно накопить только за многолетнюю практику.

Каков же выход? Существенный прогресс в решении различных медицинских проблем может быть достигнут при объединении возможностей Телемедицины и Нейросетевого подхода в решении диагностических задач. Предпосылками для этого мы считаем наличие возможности применения в медицине видео-конференцсвязи, Интернета, необходимость разделения труда в медицине.

В настоящее время реально и рационально использовать ВКС для создания банков или «атласов» визуальных данных в специально утвержденных международной телемедицинской ассоциацией центрах. Такой подход отнюдь не является утопией, т.к. в медицинской науке и практике уже широко используются медицинские серверы и сайты в Интернете для специалистов, в которых хранятся и обсуждаются, например, результаты гистологических, ультразвуковых исследований. Пример - iPath Project созданный Институтом Патологии Базельского Университета (Pathology Institute of the University of Basel).

К сожалению, без видеоконференцсвязи не удастся собрать полноценную базу Медицинских Изображений по различным направлениям лучевой диагностики. А наличие экспертной по уровню базы данных дает возможность использовать еще одно достижение современной науки – НЕЙРОННЫЕ СЕТИ, - для качественного нового подхода к обучению врачей.

Нейронные сети - это программное или машинное обеспечение, которое действует как аналог биологического мозга (иногда называется Искусственные нейронные сети или ИНС). Суть нейронной сети - научиться распознавать составляющие каких-либо данных. Однажды обученная на некотором количестве примеров из Вашей базы данных нейронная сеть

становится способной самостоятельно распознавать отдельные составляющие из Ваших будущих баз данных. Программу, способную самостоятельно обучаться, правильно называть "Искусственный интеллект".

Все задачи, решаемые человеком, с позиций нейроиформационных технологий можно условно классифицировать на две группы [2]:

1. Задачи, имеющие известный и определенный набор условий, на основании которого необходимо получить четкий, точный, недвусмысленный ответ по известному и определенному алгоритму.
2. Задачи, в которых не представляется возможным учесть все реально имеющиеся условия, от которых зависит ответ, а можно лишь выделить приблизительный набор наиболее важных условий. Так как часть условий при этом не учитывается, ответ носит неточный, приблизительный характер, а алгоритм нахождения ответа не может быть выписан точно.

Для решения задач первой группы с большим успехом можно использовать традиционные компьютерные программы.

Практически вся медицинская и биологическая наука состоит именно из задач, относящихся ко второй группе, и в большинстве этих задач достаточно легко набрать необходимое количество примеров для выполнения второго условия. Это задачи диагностики, дифференциальной диагностика, прогнозирования, выбора стратегии и тактики лечения и др. Медицинские задачи практически всегда имеют несколько способов решения и "нечеткий" характер ответа, совпадающий со способом выдачи результата нейронными сетями.

Наибольший интерес для практического здравоохранения представляют системы для диагностики и дифференциальной диагностики заболеваний. При этом для принятия решений могут использоваться самые разнообразные данные - анамнез, клинический осмотр, результаты лабораторных тестов и сложных функциональных методов. Список областей медицины, в которых начали применяться новые технологии, чрезвычайно обширен и продолжает расти.

Одной из самых сложных задач для нейросетей в практической медицине является обработка и распознавание сложных образов, например рентгенограмм. В работе [3] описывается экспертная система интерпретации рентгенограмм груди у новорожденных с выбором одного и более диагнозов из 12.

Созданы нейросетевые экспертные системы для классификации опухолей молочной железы (определения, доброкачественная опухоль, или злокачественная) по данным маммографии (сканограмма молочной железы) [4]. По данным, которые приводят авторы, точность такого вывода до применения нейросети составляла не более 75%. При тестировании системы, нейросеть, анализирующая сканограмму, давала правильный ответ в 100% случаев. При тестировании изображение, получаемое в результате метода, представляется в виде матрицы точек размером 1024x1024 пиксела с 10-битовой шкалой яркости. Изображение подается на нейросеть, имеющую 2 входных, 80 "скрытых" и 2 выходных нейрона. При этом один из выходных нейронов "отвечает" за доброкачественную опухоль, другой - за злокачественную. Диагноз определяется в зависимости от выходного нейрона, выдавшего больший по величине ответ. Столь высокий процент правильности распознавания, возможно, случаен, и объясняется недостаточным количеством примеров, использовавшихся при обучении и тестировании нейросети (по 10 примеров). Однако даже при такой малой обучающей выборке нейросеть выигрывала по сравнению с традиционным методом интерпретации сканограммы.

В работе [5] предлагается использовать нейросетевой подход для дифференциальной диагностики злокачественных новообразований молочных желез у собак по данным гуморального иммунитета, гормональных и биохимических показателей. Данные показатели могут содержать также информацию о вероятности возникновения метастазов в различные органы. Однако данная информация не очевидна и практическому врачу часто трудно на основании многочисленных показателей оценить степень скрытой патологии и назначить

адекватную терапию. Тестирование полученной нейронной сети показало, что она успешно справляется с данной диагностической задачей и количество ошибочно классифицированных случаев не превышает 5% . Для выявления наиболее значимых параметров проведена процедура контрастирования сети.

Однако реализация идеи о симбиозе телемедицины и нейронных сетей не может быть реализована в рамках отдельно взятого медицинского учреждения. Дело в том, что многочисленными теоретическими исследованиями доказано: для "обучения" нейросети с целью получения точных решений необходимы сотни, а то и тысячи случаев для анализа. Поэтому необходимо задействовать несколько мировых центров с великолепной диагностикой, чтобы создать экспертную базу.

Также необходимо систематизировать для анализа с помощью нейронных сетей уже имеющиеся в Интернете такие базы медицинских изображений, как уже упомянутый сервис iPath Базельского университета.

Наши выводы можно представить в виде такой цепочки: - база визуальных данных по любой патологии (экспертного, качественного уровня) – обработка этих данных с помощью самообучающихся нейронных сетей – хорошая интерпретация данных, представленных на анализ уже «обученной» нейросети – самостоятельный анализ полученных результатов врачом.

Чем обосновывается эффективность такого решения? В первую очередь, возможностью для врача потратить на обучение правильной интерпретации визуальных данных не десятки лет, а месяцы. Потому что визуальная информация, как известно, на 90 % повышает усвояемость новых данных.

С другой стороны, логично вытекает экономическая сторона вопроса. Она тоже состоит из двух составляющих: средства, потраченные врачом и обществом на обучение, тратятся меньше, т.к. на достижение определенного профессионального уровня уходят, как мы уже говорили выше, не годы, а месяцы. И более быстро, точно поставленный диагноз экономит средства, потраченные на лечение больного, приводит к его более быстрому возвращению к привычной деятельности.

В чем проблемы данной концепции? При решении задачи профессионального образования врача с применением концепций телемедицины и самообучающихся нейронных сетей главной проблемой может стать использование ее для «машинной» диагностики. А такой подход крайне негативен во всех случаях его применения во врачебной практике. Ибо каждый из нас генетически строго индивидуален, а этапы познания тайн жизни бесконечны.

Литература

1. Telemedicine Resources and Services: American Telemedicine Association// The Univ. of Texas at Austin.-1994
2. Горбань А.Н., Россиев Д.А. Нейронные сети на персональном компьютере // Новосибирск: Наука, 1996.- 276 с.
3. Gross G.W. et al. // Invest. Radiol. 1990. V.25, N.9. P.1017.
4. Floyd С.Е. Jr. et al. // Cancer. 1994. V.74, N.11. P.2944.
5. Терентюк Г.С., Максимова И.Л. Нейросетевой подход в диагностике злокачественных новообразований молочных желез // Альманах клинической медицины. - Т.ХІІ. - ІІ Троицкая конференция "Медицинская физика и инновации в медицине. Под ред. В.И. Шумского.- М.:МОНИКИ. - 2006, С.63.

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ПИГМЕНТА МЕЛАНИНА В РАДУЖНОЙ ОБОЛОЧКЕ ГЛАЗА ЧЕЛОВЕКА ПУТЕМ АНАЛИЗА ЕЕ ЦВЕТОВОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

Долотов Л.Е.¹, Синичкин Ю.П.¹, Коблова Е.В.², Башкатов А.Н.¹, Генина Е.А.¹,
Каменских Т.Г.², Тучин В.В.¹

¹ – Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,

² – Саратовский государственный медицинский университет

В работе представлены результаты цветового анализа радужной оболочки глаза

Введение

Одним из факторов формирования цвета биоткани является наличие в нем определенных хромофоров. Содержащиеся в биоткани хромофоры меняют спектральный состав диффузно отраженного им белого света, в результате чего изменяются воспринимаемые цветовые параметры объекта. В связи с этим представляет определенный интерес в выявлении связи между количеством содержащегося в объекте хромофора и цветовыми параметрами воспринимаемого цвета объекта. В настоящее время такой подход реализован, в частности, в биомедицине введением понятия индексов пигментации (эритемы, меланина, билирубина) [1], измерение которых позволяет оценить содержание в исследуемых объектах различных хромофоров.

С другой стороны, развитие техники цифровой визуализации, позволяющей получать цветные изображения биоткани с высоким пространственным разрешением, дает возможность с помощью компьютерной обработки изображения визуализировать пространственное распределение ее хромофорного состава [2].

Целью данной работы явились исследования возможности оценки содержания меланина в радужной оболочке глаза человека по ее цветовым характеристикам. Цвета радужной оболочки (от светло голубого до темно коричневого) определяются процессами поглощения и рассеяния в ней света. Основным пигментом радужки является меланин, содержание которого оказывает существенное влияние на ее цвет. Оценка его содержания важна как с точки зрения выбора параметров излучения при лазерной хирургии глаза, так и при выявлении патологии радужной оболочки глаза. Поставленная в работе цель достигается путем решения задач моделирования спектров отражения радужной оболочки, определения по спектрам отражения ее цветовых характеристик и выявления корреляции между рассчитанными и экспериментально определенными цветовыми характеристиками радужной оболочки.

1. Физические основы формирования цвета радужной оболочки

Радужная оболочка является передней частью сосудистой оболочки глаза и имеет форму пластинки или экрана слегка эллиптической формы, состоящей из четырех слоев: переднего пограничного слоя (поверхностный мезодермальный листок), стромы (глубокий мезодермальный листок) и двойного слоя эндотелия (пигментный листок) [3]. Горизонтальный диаметр радужки составляет 12,5 мм, вертикальный- 12 мм. Толщина радужки варьируется от 350 мкм в цилиарной зоне до 480-550 мкм в области брыжки.

Два первых слоя радужной оболочки определяют ее цвет. С точки зрения оптики два процесса определяют воспринимаемый цвет радужной оболочки: поглощение света меланоцитами, содержащимися в переднем пограничном слое, и рассеянием прошедшей в строму не поглощенной части света на содержащихся в ней коллагеновых структурах.

Меланин является основным пигментом, содержащимся в коже, волосах и радужной оболочке глаза человека. Различный уровень содержания меланина в коже и волосах, который определен генетически, в свою очередь, определяет цветовые различия между расами и индивидуумами.

Радужные оболочки, которые характеризуются более толстым передним пограничным слоем и большим количеством содержащегося в нем пигмента меланина, поглощают свет коротковолнового диапазона, придавая ей тем самым коричневый оттенок. Радужная оболочка с более низким содержанием меланина будет иметь желтое проявление.

Прошедший через передний пограничный слой свет рассеивается содержащимся в строме коллагеном. Цвет рассеянного света определяется размером коллагеновых волокон: мелкие волокна определяют голубой цвет, а более крупные – серый. В результате, чем меньше меланина содержится в переднем пограничном слое, тем больше света проходит в строму и тем более выраженным становится серо-голубой цвет радужной оболочки.

Таким образом, различные цвета радужной оболочки являются комбинацией толщины переднего пограничного слоя, количеством содержащегося в нем меланина и рассеянием света в строме. Так, малое содержание меланина определяет голубой цвет радужки, большое содержание меланина определяет коричневый (карий) цвет радужки, другие цвета являются промежуточными. Коричневый слой выглядит желтым, если он тонкий; желтый и голубой в смеси дают зеленый.

2. Цветовой анализ изображений радужной оболочки

2.1. Методика определения цветовых характеристик радужной оболочки

Цветовые характеристики радужной оболочки определялись по цветным изображениям глаза человека, полученным *in vivo* с помощью цифрового фотоаппарата Olympus C-5060.

Количественная (яркость) и качественная (цветность) характеристики цвета исследуемого объекта определялись с использованием колориметрических систем МКО1931(Yxy) и МКО1976($L^*a^*b^*$). Для этого попиксельно определялись три цветовые координаты (R, G, B) изображения радужной оболочки в колориметрической системе МКО1931(RGB), а затем полученные цветовые координаты R, G, B с помощью простых соотношений преобразовывались в цветовые координаты X, Y, Z системы МКО1931(Yxy) и цветовые параметры L^*, a^* и b^* системы МКО1976($L^*a^*b^*$) [4]:

$$\begin{aligned} X &= 0,49000R + 0,31000G + 0,20000B, \\ Y &= 0,17700R + 0,81238G + 0,01063B, \\ Z &= 0,00002R + 0,01002G + 0,98996B. \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} L^* &= 116 \left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} - 16; \\ a^* &= 500 \left[\left(\frac{X}{X_0} \right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} \right]; \\ b^* &= 200 \left[\left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_0} \right)^{1/3} \right], \end{aligned} \quad (2)$$

где X_0, Y_0, Z_0 - координаты цвета стандартного источника белого цвета S . Цветовые координаты X, Y, Z определяют две координаты цветности x, y в системе МКО1931(Yxy):

$$\begin{aligned} x &= \frac{X}{X+Y+Z}, \\ y &= \frac{Y}{X+Y+Z}, \end{aligned} \quad (3)$$

а параметры a^* и b^* являются координатами цветности в системе МКО1976($L^*a^*b^*$). Они определяют основной цвет (*hue*) и его насыщенность (*chroma*):

$$Hue = \arctan \left[\frac{b^*}{a^*} \right],$$

$$Chroma = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}.$$

В работе анализировались изображения 20 радужных оболочек глаза человека, при этом из каждого изображения для дальнейшей обработки были взяты участки, соответствующие разным оттенкам радужной оболочки от голубого до темно-коричневого. Всего было проанализировано порядка 480 участков разной окраски.

2.2. Радужные оболочки с большим содержанием меланина

2.2.1. Результаты цветового анализа изображений радужной оболочки

Большое содержание меланина в радужной оболочке определяет желто-коричневые цвета радужки. Суммарные результаты по определению цветовых характеристик радужных оболочек таких цветов на цветовых диаграммах (x,y) и (a^*, b^*) приведены на рис. 1. Из рис. 1а видно, что точки на цветовой диаграмме (x,y) , соответствующие координатам цветовых оттенков от желтого до коричневого, располагаются в определенном секторе диаграммы цветности, причем радужным оболочкам более темных оттенков соответствуют точки, располагаемые ближе к спектральному локусу на диаграмме (x,y) . Это говорит о том, что цвета исследуемых радужных оболочек близки по цветовому тону и различаются по цветовой насыщенности.

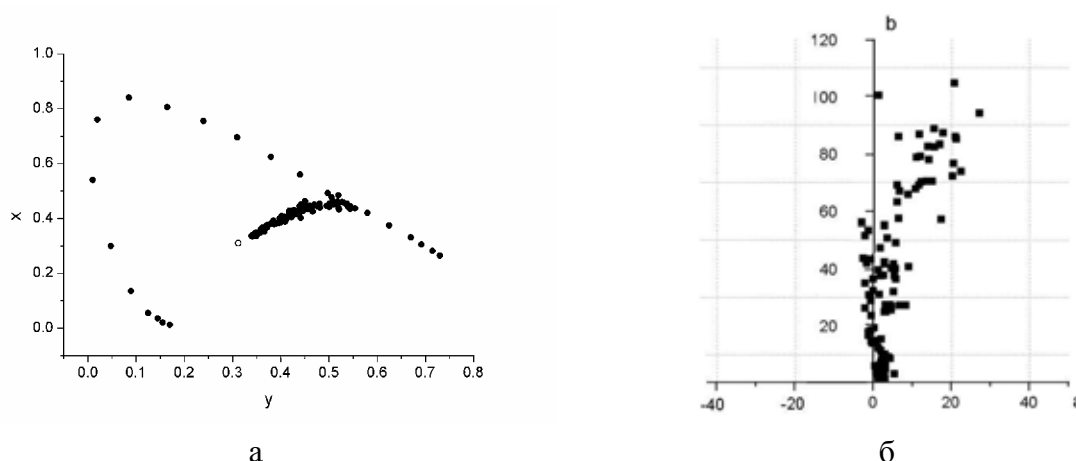


Рис. 1. Цветовые характеристики радужных оболочек желто-коричневых оттенков на (x,y) (а) и (a^*, b^*) (б) цветовых диаграммах

Аналогичный вывод можно сделать и из анализа рис. 1б, где приведены цветовые координаты исследуемых радужных оболочек на диаграмме цветности (a^*, b^*) : точки, соответствующие светлым желтым оттенкам, располагаются на диаграмме ближе к началу координат (характеризуют цвет меньшей насыщенности), а точки, соответствующие радужным оболочкам темных коричневых оттенков, располагаются на диаграмме дальше от начала координат (характеризуют цвет большей насыщенности).

2.2.2. Цветовые характеристики растворов меланина

С целью выявления корреляции между содержанием пигмента меланина в образцах и их цветовыми характеристиками, были проведены модельные измерения цветовых характеристик растворов меланина. Цветовые характеристики определялись по измеренным в диапазоне длин волн от 400 до 780 нм спектрам пропускания и спектрам отражения водных растворов меланинового геля (Melasyn, The vitiligo solution) разной концентрации. Для придания растворам рассеивающих свойств, в исследуемый образец добавлялось одинаковое количество молока. Измерения спектров пропускания и отражения осуществлялось при помощи во-

локонно-оптического датчика и спектрометра ЛЭСА-6м. Источником белого света служила галогеновая лампа мощностью 200 Вт.

На рис. 2а и 2б приведены спектры пропускания и отражения растворов меланина разной концентрации. В качестве базовой концентрации C_0 бралась одна и та же концентрация. Цвета прошедшего света, имеющего спектры пропускания $T(\lambda)$ (рис. 2а), рассчитывался по ниже приведенным формулам (5), а цвета диффузно отраженного объектом белого света, имеющего спектральные распределения $R_d(\lambda)$ (рис. 2б), рассчитывался по тем же формулам (5), где вместо спектров $T(\lambda)$ брались спектры $R_d(\lambda)$.

$$\begin{aligned} X &= \sum_{380 \text{ нм}}^{780 \text{ нм}} T(\lambda_i) I_c(\lambda_i) \bar{x}(\lambda_i) \Delta\lambda; \\ Y &= \sum_{380 \text{ нм}}^{780 \text{ нм}} T(\lambda_i) I_c(\lambda_i) \bar{y}(\lambda_i) \Delta\lambda; \\ Z &= \sum_{380 \text{ нм}}^{780 \text{ нм}} T(\lambda_i) I_c(\lambda_i) \bar{z}(\lambda_i) \Delta\lambda, \end{aligned} \quad (5)$$

где $\bar{x}(\lambda_i), \bar{y}(\lambda_i), \bar{z}(\lambda_i)$ - удельные координаты цвета монохроматического излучения на длине волны λ_i , средней в интервале $\Delta\lambda$ ($\Delta\lambda = 5$ нм), $I_c(\lambda_i)$ - спектр падающего на поверхность объекта излучения стандартного источника белого света S .

Соответствующие приведенным на рис. 2 спектрам цветовые координаты показаны на рис. 3. Прежде всего, необходимо отметить хорошую корреляцию результатов, полученных из спектров пропускания и преломления. Далее, полученные цветовые координаты располагаются в тех же областях цветовых диаграмм, что и цветовые координаты радужных оболочек, приведенных на рис. 1. Наконец, увеличение концентрации меланина приводит к смещению точек от белого цвета к спектральному локусу в случае системы (Yxy) и удалению их от начала координат в случае системы $L^* a^* b^*$, что также соответствует результатам, полученным для радужных оболочек.

Определенные закономерности в изменении расположения точек на диаграммах цветности при увеличении концентрации меланина в исследуемых образцах дают основание для более детального анализа концентрационных зависимостей цветовых параметров в системе $L^* a^* b^*$, которая позволяет количественно сравнивать разные цвета.

На рис. 4 приведены концентрационные зависимости яркости (L^*), основного тона (*Hue*) и насыщенности (*Chroma*) цвета растворов меланина.

Из рис. 4 видно, что наибольший отклик на изменение концентрации меланина в среде имеет параметр *Chroma*. На этом основании можно сделать вывод о возможности использования данного параметра для количественной оценки содержания меланина в среде по изменению параметра. Нелинейный характер зависимости насыщенности цвета (параметра *Chroma*) от концентрации меланина в растворах в области больших концентраций обусловлен нелинейной зависимостью оптической плотности растворов меланина при больших концентрациях.

2.3. Радужные оболочки с малым содержанием меланина

2.3.1. Результаты цветового анализа изображений радужной оболочки

Радужные оболочки с малым содержанием меланина имеют светлые серо-голубые оттенки. На рис. 5 приведены суммарные результаты по определению цветовых характеристик радужных оболочек серо-голубых оттенков на цветовых диаграммах (x,y) и (a^*, b^*) .

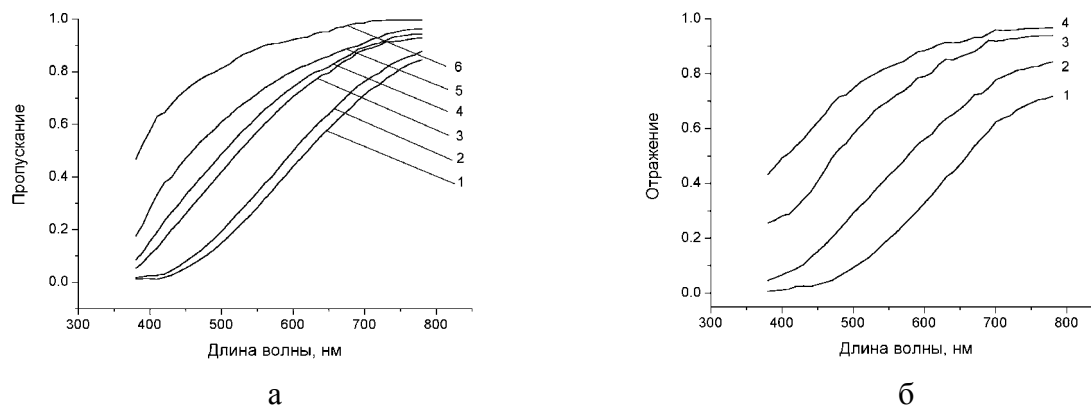


Рис. 2. Спектры пропускания (а) и отражения (б) водно-молочных растворов меланина разной концентрации.

а) 1 - $C = C_0$; 2 - $C = 0,75C_0$; 3 - $C = 0,5C_0$; 4 - $C = 0,33C_0$; 5 - $C = 0,25C_0$; 6 - $C = 0,125C_0$.
 б) 1 - $C = C_0$; 2 - $C = 0,5C_0$; 3 - $C = 0,25C_0$; 4 - $C = 0,125C_0$

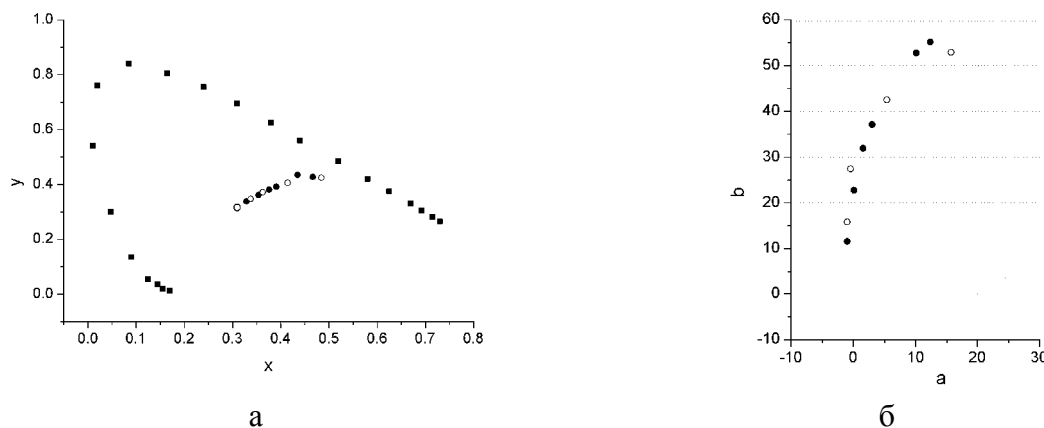
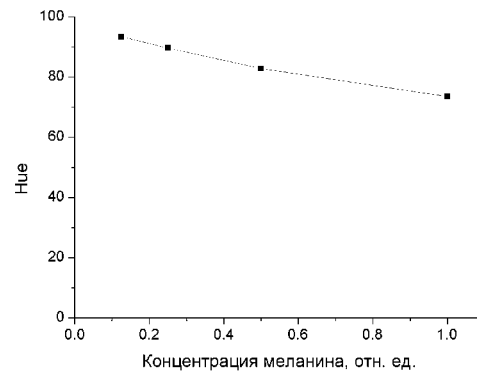
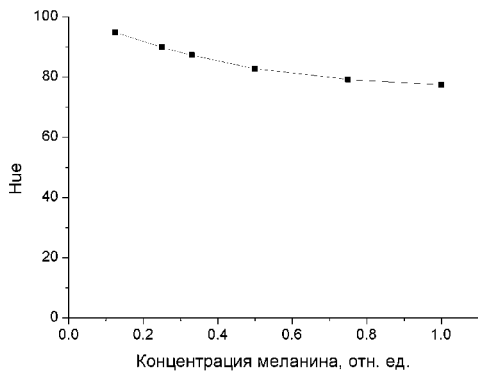
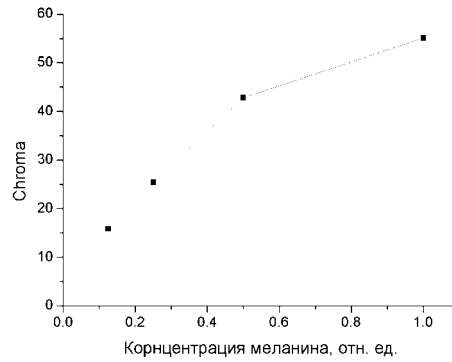
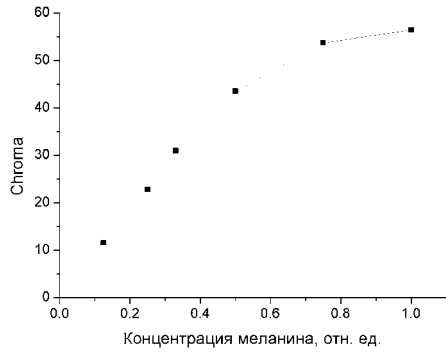
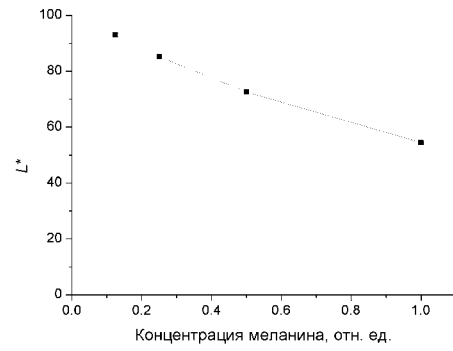
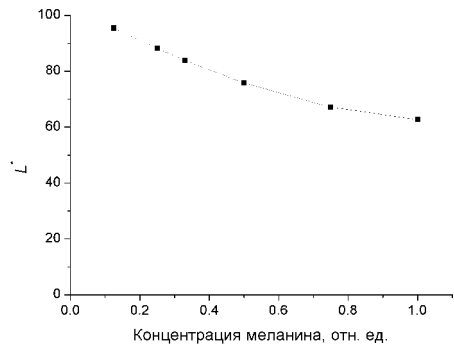


Рис. 3. Цветовые характеристики излучения, прошедшего через кювету (●) и диффузно отраженного от кюветы (○) с раствором меланина разной концентрации, на цветовых диаграммах (x, y) (а) и (a^*, b^*)

2.3.2. Численное моделирование цветовых характеристик радужной оболочки

Светлые оттенки (серые, голубые) присущи радужным оболочкам с малым содержанием пигмента. В этом случае существенным фактором формирования цвета является рассеяния света в биоткани. Экспериментально смоделировать такую ситуацию чрезвычайно сложно, поэтому в работе представлены результаты численного моделирования методом Монте-Карло спектров диффузного отражения рассеивающей среды, являющейся моделью радужной оболочки, с последующим расчетом цветовых характеристик.

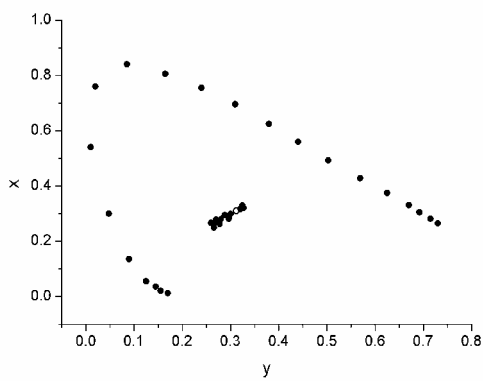
Модельная среда представляла собой плоский слой толщиной 450 мкм, что соответствует реальным геометрическим параметрам радужки. Предполагалось, что доминирующими рассеивателями являются мелкие частицы с фактором анизотропии рассеяния g порядка 0,2. В этом случае спектральная зависимость коэффициента рассеяния имеет вид $\mu_s \sim \lambda^{-4}$ с коэффициентом пропорциональности $(50 \div 200) \times 10^{11}$, что дает значения величины μ_s в диапазоне $50 \div 200 \text{ см}^{-1}$, сравнимые с рассеивающими свойствами реальных биологических тканей (стромы радужки и дермы кожной ткани). Все изменения в спектрах рассеивающих свойств модельной среды связывались с данным спектром, который выступал в роли репера (μ_s^0).



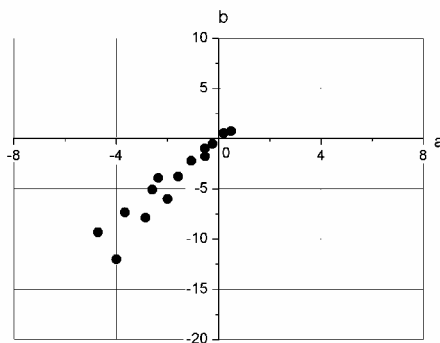
а

б

Рис. 4. Концентрационные зависимости цветowych параметров света, прошедшего (а) и диффузно отраженного (б) от кюветы с раствором меланина



а



б

Рис. 5. Цветовые характеристики радужных оболочек серо-голубых оттенков на (x,y) (а) и (a^*,b^*) (б) цветowych диаграммах

В качестве исходного спектра поглощения модельной среды (μ_a^0) взят спектр поглощения феомеланина при значении его концентрации в среде, равном 1 мг/мл [7]:

$$\mu_a = 403.762 \times \exp\left(-\frac{\lambda}{113.726}\right), \quad (6)$$

где λ выражена в нм, а μ_a в см^{-1} .

На рис. 6 приведены рассчитанные спектры отражения модельных сред с разными коэффициентами рассеяния при вариациях коэффициента поглощения меланина. Как видно из рис. 6, вариации коэффициента поглощения приводят к формированию спектров отражения, показывающих преимущественное отражение как в коротковолновой, так и в длинноволновой областях видимого диапазона спектра. Последние получаются при больших значениях коэффициента поглощения. Увеличение рассеяния света в среде приводит к увеличению коэффициентов отражения при постоянных величинах коэффициента поглощения.

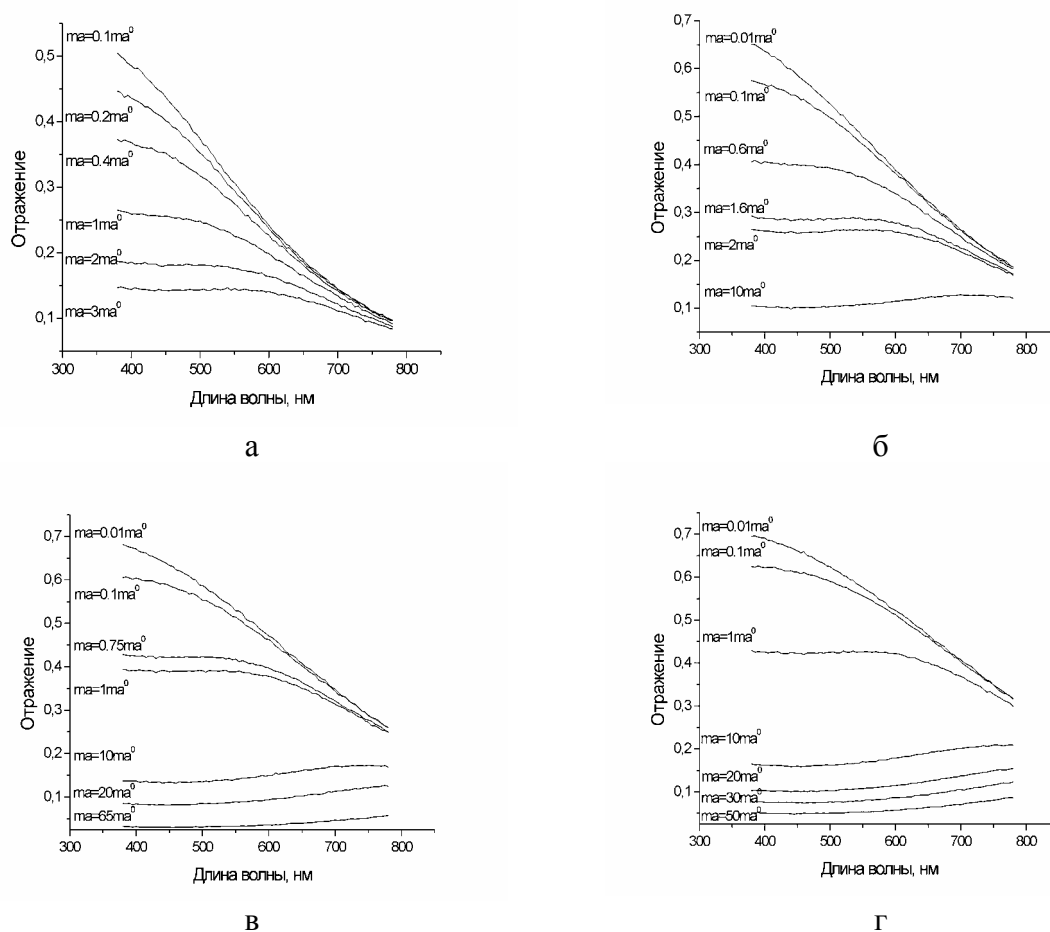


Рис. 6. Спектры отражения модельной среды с разным поглощением.

а) $\mu_s = 50 \text{ см}^{-1}$; б) $\mu_s = 100 \text{ см}^{-1}$; в) $\mu_s = 150 \text{ см}^{-1}$; г) $\mu_s = 200 \text{ см}^{-1}$

На рис. 7 показаны изменения цветовых характеристик модельных сред с разными рассеивающими свойствами при увеличении коэффициента поглощения. Из рис. 7 видно, что при малых величинах коэффициента поглощения точки на цветовой диаграмме (a^* , b^*) располагаются в квадранте, соответствующем зелено-голубому цвету. По мере увеличения поглощения точки смещаются в область зеленого цвета, затем желтого и выходят на прямую линию, соответствующую коричневому оттенку, при этом увеличение поглощения приводит к увеличению насыщенности цвета.

Нужно отметить, что изменение рассеивающих свойств существенно меняет цветовые характеристики образца для малых величин коэффициента поглощения, при этом зелено-голубой оттенок сохраняется. При больших значениях коэффициента поглощения результаты расчета, полученные для разных рассеивающих свойств среды, практически совпадают.

Влияние оптических свойств (рассеяния и поглощения) модельной среды на цветовые характеристики модельных образцов (основной цвет (*hue*) и его насыщенность (*chroma*)) показано на рис. 8 и 9. Из рис. 8 и 9 видно, что зависимости *hue* и *chroma* от коэффициента поглощения среды носят схожий характер. Кривые состоят из двух ветвей, одна из которых соответствует области малых концентраций меланина, где воспринимаемый цвет модельной среды является зелено-голубым, а вторая ветвь соответствует большим концентрациям меланина, когда цвет радужки воспринимается как коричневый.

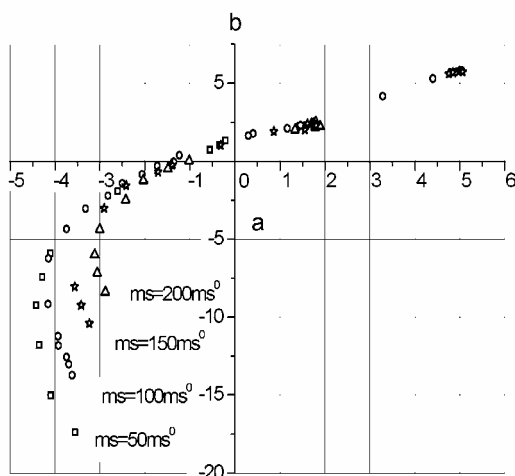


Рис. 7. Цветовые координаты света, отраженного модельной средой с разным поглощением, на плоскости параметров (a^*, b^*)

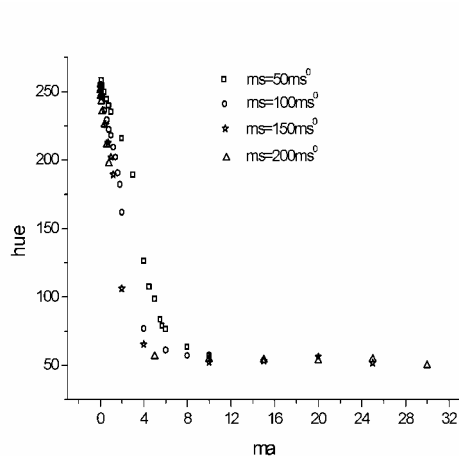


Рис. 8. Зависимость параметра *hue* от μ_a

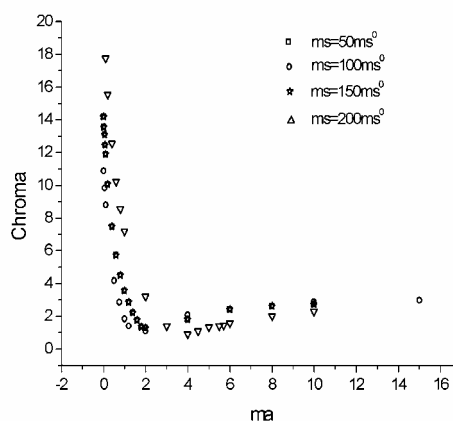


Рис. 9. Зависимость параметра *chroma* от μ_a

Как уже отмечалось выше, для желто-коричневых оттенков увеличение концентрации меланина в радужке приводит к увеличению насыщенности (*chroma*) коричневого цвета, при этом отмечена хорошая линейная корреляция между этими величинами.

Как видно из рис. 8 и рис. 9, хорошая линейная корреляция наблюдается между концентрацией меланина и цветовыми характеристиками (*hue* и *chroma*) и для голубого цвета радужки, причем зависимости *chroma* от μ_a практически совпадают в области изменения коэффици-

ента рассеяния μ_s от 100 до 200 см⁻¹. Можно сделать вывод, что данный параметр может, как и в случае коричневых оттенков радужки, служить характеристикой содержания меланина в радужке голубого цвета, только в этом случае увеличение *chroma* свидетельствует об уменьшении концентрации меланина в среде. Для проверки данного вывода необходимы эксперименты с реальными объектами, при этом нужны данные по количественному содержанию меланина в радужках голубого цвета.

Переходная область на рис. 8 и рис. 9 соответствует зеленым оттенкам радужной оболочки, которые получаются в случае большого содержания меланина и большого рассеяния света. Проблема определения содержания меланина в радужке в этом случае требует дальнейших исследований.

Заключение

Цветные изображения радужной оболочки глаза человека позволяют оценивать содержание меланина в радужной оболочке как для светлых оттенков (серо-голубые), так и для темных (желто-коричневых). В качестве индекса пигментации в первом приближении может служить параметр насыщенности цвета (*chroma*). В случае желто-коричневых радужных оболочек этот параметр практически линейно растет по мере увеличения содержания меланина в биоткани, а в случае серо-голубых радужных оболочек зависимость параметра *chroma* от содержания меланина имеет противоположную тенденцию.

Работа выполнена при поддержке грантов АФГИР (№ REC-006 и PG05-006-2) и РФФИ (№ 06-02-16740).

Литература

1. Синичкин Ю.П., Утц С.Р. In vivo отражательная и флуоресцентная спектроскопия кожи человека. Саратов. Изд-во Саратов. ун-та, 2001.
2. Долотов Л.Е., Зимняков Д.А., Синичкин Ю.П. // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника. 2004. №5-6. С. 89.
3. Вельховер Е.С., Ананин В.Ф. Иридология: (Теория и методы). - М. Изд-во Рос. Ун-та дружбы народов: Биомединформ, 1992.
4. Новаковский С.В. Цвет в цветном телевидении. - М.: Радио и связь, 1988.
5. Prael S. <http://omlc.ogi.edu>.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕТА В «ANTI-AGE» ТЕРАПИИ

Пронченкова Г.Ф.

Саратовский государственный медицинский университет

Представлены результаты клинического применения лазерного излучения в лечении целлюлита.

Светолечение находит все большее применение в эстетической медицине, в частности в «anti-age» терапии. Одной из таких программ является антицеллюлитная программа. Целлюлитом принято называть изменение поверхностных и глубоких слоев кожи и подкожной жировой клетчатки, входящей в ее состав, которое проявляется в виде бугристости (апельсиновой корки) на поверхности кожи.

Это - своеобразный косметический дефект кожи, обусловленный неравномерным отложением подкожного жира. Это состояние можно рассматривать как физиологически адаптационное, позволяющее женщине легче переносить беременность и период лактации. Он также прогрессирует в климактерический период, сочетаясь с инволютивными процессами в организме, и обусловлен изменениями гормонального статуса женщины.

Целлюлит - это состояние, при котором измененные жировые клетки «заключены» в таких участках тела, как бедра, плечи; соединительные ткани в этих участках имеют форму «пчелиных сот», а не переkreщаются, как в других участках тела. Эти ячеистые ткани заполняются жировыми отложениями, задерживают движение крови и лимфы, наполняются токсинами, что приводит к растягиванию кожи вверх и наружу, тем самым еще больше останавливается циркуляция жидкости.

Избыток женских гормонов, которые выводят жир из тела, также приводит к развитию различных типов целлюлита.

Со временем застой жидкости и накопление токсинов разрушают клетки, их стенки становятся толстыми и плотными, что еще больше затрудняет «сжигание» жира.

Таким образом, на последних стадиях целлюлита практически все обменные процессы в тканях сведены к минимуму - жир и токсины «заперты», они уже не могут «сжигаться» и выводиться даже при интенсивных физических упражнениях.

Антилиполитические альфа-рецепторы на поверхности адипоцитов рассеяны в большом количестве в зонах скопления жировой ткани. При гипоидном ожирении - в области живота, ягодиц, бедер, предплечий, при андроидном - в области живота и талии. Андроидный тип жировых отложений, или мужской, проявляется у женщин в период менопаузы. Присутствие альфа-рецепторов естественным образом препятствует похудению, так как они «управляют» жировыми запасами, которые организм использует только в крайнем случае - на последнем этапе длительной диеты, в период продолжительного голодания, при интенсивной лактации или же в экстремальных тепловых условиях.

Альфалипологию определяют как метод коррекции лишнего веса с помощью сочетанного воздействия отфильтрованных инфракрасных лучей типа А (ИКА) и переменного тока. ИКА-излучение обладает рядом особых физических характеристик и влиянием на биохимические процессы организма, что существенно отличает его от традиционных ИК-лучей типа В и С с небольшой проникающей способностью.

Совместное применение двух физических факторов позволяет осуществлять липолиз в резистентных областях, в частности, при гиноидном типе ожирения. Суть биологического процесса выражается в вовлечении метаболитов гидролиза триглицеридов (жиров) в цикл Кребса, освобождаемая при этом энергия используется мышцами для сокращения.

Существует три типа ИК-излучения, которые различаются по длине волн:

- инфракрасные лучи типа А (длина волны 760-1400 нм);
- инфракрасные лучи типа В (длина волны 1400-3000 нм);
- инфракрасные лучи типа С (длина волны 3000-100000 нм);

Физические свойства излучения влияют на глубину его проникновения через кожу и силу оказываемого воздействия.

Одним из отличительных свойств ИКА-излучения является его повышенная по сравнению с ИКВ- и С-излучениями проникающая способность. С помощью термических зондов установлено, что ИКА-излучение проникает в ткани на глубину 7 см, достигая гиподермы и частично затрагивая подкожные и более глубокие зоны скопления жира, что широко используется для антицеллюлитной программы.

В результате наблюдений отмечено, что ИКА-излучение в зоне воздействия улучшает микроциркуляцию, повышает насыщение тканей кислородом и усиливает образование АТФ, что чрезвычайно важно для течения процесса липолиза.

Таким образом, ИКА-излучение приводит к уменьшению толщины жировых отложений.

Под действием ИКА-излучения происходит активация альфа-рецепторов, что приводит к началу гидролиза жиров с образованием жирных кислот.

После завершения гидролиза образованные жирные кислоты вовлекаются в цикл Кребса, в процессе которого происходит их превращение в пируваты и лактаты с высвобождением энергии в виде АТФ, необходимой для сокращения мышц. Одновременно с этим в тканях происходит расщепление углеводов с высвобождением глюкозы и АТФ, что

дополнительно улучшает сократительную способность мышцы. Эти метаболиты переносятся к мышце благодаря усиленной микроциркуляции, вызванной повышением температуры.

В последнее время наблюдается устойчивый интерес к использованию лазеров в эстетической косметологии.

Низкоинтенсивные, или терапевтические, лазерные аппараты отличаются выраженное противовоспалительное, ранозаживляющее, дезинфицирующее действие, что дает положительные результаты при лечении угревой сыпи, акне, рубцов, фурункулеза и антицеллюлитных программ.

В основе всех лазерных методов лежит способность кожи поглощать лазерное излучение и отвечать соответствующими реакциями: фототермическими, фотомеханическими и фотохимическими реакциями.

Явление избирательного воздействия лежит в основе принципа селективного фототермолиза, который широко практикуется в современной дерматологической и косметологической практике для воздействия на структуры в различных слоях кожи без ее повреждения в целом. Для того, чтобы не повредить окружающие ткани при селективном фототермолизе, лазерное воздействие на структуры-мишени должно быть не непрерывным, а импульсным. Длительность каждого импульса не превышает время термической релаксации (ВТР) ткани-мишени, то есть время, за которое ткань, подвергающаяся лазерному воздействию, успевает передать в окружающие ткани значительную часть тепла. В таком режиме ткань-мишень поглощает большую часть энергии и не успевает рассеять тепло в окружающие ткани. Правильно подобранная длина волны и длительность импульса обеспечивают, таким образом, избирательность воздействия.

Для проявления той или иной реакции ткани-мишени на лазерное воздействие необходимо также, чтобы за время импульса в структуре поглотилось достаточное количество лазерной энергии, определяемое не только поглощающей способностью, но и интенсивностью лазерного излучения.

В настоящее время в косметологии используется множество лазерных технологий, связанных как с высокоинтенсивным, так и с низкоинтенсивным излучением.

Лазерное воздействие улучшает микроциркуляцию крови, усиливает пролиферацию клеток, биосинтез коллагена и эластина, способствует лимфодренажу и венозному оттоку. Результатом является биостимулирующий эффект, снятие отечности, повышение тургора кожи, профилактика купероза.

Терапевтические лазерные аппараты выпускаются трех видов: на базе гелий-неоновых лазеров, работающих в непрерывном режиме генерации излучения (длина волны 0,63 мкм, мощность 1—200 мВт); на базе полупроводниковых (диодных) лазеров, работающих в непрерывном режиме генерации излучения (длина волны 0,67-1,3 мкм, выходная мощность 1-50 мВт); на базе полупроводниковых лазеров, работающих в импульсном режиме генерации излучения (длина волны — 0,8-0,9 мкм, мощность импульса 2-15 Вт, длительность импульса 10⁻⁷-10⁻⁹ с).

Длина волны лазерного излучения определяет глубину проникновения электромагнитных волн в ткани. Следовательно, излучение с длиной волны 0,3-0,6 мкм будет оказывать поверхностное воздействие на эпидермис. Для воздействия на дерму и гиподерму необходимо излучение ближнего инфракрасного диапазона с длиной волны 0,8-1,3 мкм. Поэтому терапевтические лазеры работают преимущественно в ИК-диапазоне.

При импульсном воздействии возможно получение резонансного эффекта и усиление терапевтического результата. Плавное регулирование частоты излучения, а также плавная или дискретная регулировка мощности существенно расширяют спектр применения аппарата для решения различных косметических задач.

Сочетанное воздействие лазерного излучения, инфракрасного широкополосного и красного света позволяет усилить эффективность лазерного воздействия вследствие более сильного прогревания тканей, активизации микроциркуляции.

Подтвержден факт повышения терапевтической эффективности процедур при сочетанном воздействии низкоэнергетического лазерного излучения различных длин волн и постоянного магнитного поля. Постоянные магниты в виде кольца с индукцией 20-250 мТл накладываются по периферии облучаемого лазером участка или встраиваются в терминал. Внутренний диаметр кольцевого магнита должен быть не более 30 мм. Такое сочетанное воздействие базируется на принципе синергизма за счет однонаправленного действия этих физических факторов, что ведет к усилению эффекта, а также к удлинению периода воздействия.

Литература

1. Целлюлит. Николь Ронсар. М. 1977.
2. Benedetto AV. // Clin Dermatol. 1998. V. 16(1). P.129.
3. Марголина АА, Эрнандес ЕИ, Сеньоре Ж-М. Клеточная терапия в косметологии. М., 1999; 168.
4. Хертель Б. // Косметика и медицина 2000. N. 4 С. 17.
5. Applegate L.A. et al. Induction of the putative protective ferritin by infrared radiations: implications in skin repair. CH 1011 Lausanne, 2000; 7.
6. Hoffmann G. Improvement of wound healing in chronic ulcers by waterfiltered ultrared A induced localized hyperthermia. Sportmedical Institute Frankfurt/Main 1994.
7. Franconi C, Arcangeli G, Cavakiere R.// Hyperthermic oncology . 1996. V. 2. N 4.
8. Vaupel, Kelleher, Kruger Water-filtered infrared-A radiation: a novel technique to heat superficial tumors. University of Mains 1992.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭНДОСКОПИЧЕСКОЙ ЛАЗЕРНОЙ ФЛОУМЕТРИИ В ЭКСПЕРИМЕНТЕ И В КЛИНИЧЕСКОЙ ХИРУРГИИ КРОВОТОЧАЩЕЙ ЯЗВЫ

Капралов С.В.¹, Шапкин Ю.Г.¹, Лычагов В.В.², Тучин В.В.²

¹ – Саратовский государственный медицинский университет

² - Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

В работе описан новый метод объективной диагностики предрецидивного синдрома, способного уточнить прогноз вероятного рецидива кровотечения из гастродуоденальной язвы

Введение. Кровотечение из острых или хронических язв желудка и двенадцатиперстной кишки остается актуальной проблемой экстренной абдоминальной хирургии. Несмотря на значительную хирургическую активность, по-прежнему наблюдается высокая частота рецидивов кровотечения [3, 10]. Рецидивная геморрагия остается серьезной проблемой, сопровождаясь значительной летальностью, достигающей 39-50% [6]. Надежные методы верификации предрецидивного синдрома к настоящему времени не многочисленны [8]. Объективная верификация предрецидивного синдрома является важной проблемой, требующей дальнейшего изучения и совершенствования.

Методом изучения регионарной перфузии ткани являлась лазерная доплеровская флоуметрия. Для исследования применяли прибор, изготовленный на кафедре оптики и биомедицинской физики Саратовского Государственного Университета. Для анализа ЛДФ-граммы использовали показатели: нулевой спектральный момент M_0 , характеризующий концентрацию движущихся частиц в исследуемой ткани; первый спектральный момент M_1 , характеризующий тканевую перфузию и нормированный спектральный момент $M_n = M_1/M_0$, характеризующий скорость движения микрочастиц. В качестве единицы измерения перфузии использовали trp (tissue perfusion units) [5]. Рассчитывали также коэффициент вариации кровотока K_v , характеризующий временную модуляцию кровотока.

Лазерная доплеровская флоуметрия в эксперименте. Возможности ЛДФ в оценке изменений микроциркуляции при развитии кровотечения изучены в эксперименте.

Экспериментальная часть работы выполнена на 30 белых лабораторных крысах-самцах линии Вистар с массой тела 110-130 г. (Рис. 1).

Под тиопенталовым наркозом крысам выполнялась лапаротомия. Обнажалась печень, ее край выводился в операционную рану. С поверхности края печени регистрировали ЛДФ-грамму.

Затем ножницами иссекали край печени. Из раны возникало обильное паренхиматозное кровотечение. В этот момент с кровоточащей поверхности повторно регистрировали ЛДФ-грамму. С целью определения возможностей ЛДФ по определению качества гемостаза продолжали эксперимент, моделируя аппликационный и лазерный эндоскопический гемостаз. Кровоточащую поверхность орошали 1 мл 0,1% раствора адреналина гидрохлорида. Темп геморрагии при этом уменьшался, раневая поверхность покрывалась сгустком крови. Через 2 минуты после аппликации раствора адреналина в третий раз регистрировали ЛДФ-грамму. Кровоточащую рану печени коагулировали бесконтактным излучением полупроводникового лазера «Lasermed 1-10» с длиной волны 1,06 мкм и мощностью излучения на торце световода 8 Вт. Достигался гемостаз, рана печени покрывалась прочной пленкой коагуляционного некроза. На коагулированной поверхности в четвертый раз выполняли лазерную доплеровскую флоуметрию. Результаты измерения параметров микроциркуляции экспериментального моделирования кровотечения и экспериментального гемостаза представлены в таблице 1. В ходе статистического анализа нормальность распределения проверялась расчетом непараметрического критерия Фридмана. В ходе парного дисперсионного анализа достоверных различий по t-тесту между параметрами микроциркуляции в норме и при развитии кровотечения не выявлено, но непараметрическое сравнение показателей по критерию Фридмана показало различие групп ($p < 0,01$).



Рис. 1. Эксперимент моделирования кровотечения и лазерного гемостаза

Аппликация адреналина вызывала значимое снижение в исследуемом объеме ткани концентрации движущихся частиц (M_0) и перфузии в (M_1). Эффективный гемостаз сопровождался достоверным значимым снижением перфузии более чем в три раза с высокой степенью достоверности ($p < 0,01$). Эксперимент показал необходимость медикаментозного адреналинового теста для выявления изменений микрогемодинамики.

Лазерная доплеровская флоуметрия в клинике кровоточащей язвы

С целью прогнозирования рецидива гастродуоденального кровотечения выполнялась эндоскопическая лазерная доплеровская флоуметрия (ЭЛДФ). Для этого световод контактного интегрированного датчика лазерного доплеровского флоуметра во время эндоскопии проводили через биопсийный канал эндоскопа к исследуемой области. После контактной установки световода регистрировали лазерную доплеровскую флоуграмму (ЛДФ-грамму) и анализировали ее показатели. Для прогноза рецидивной геморрагии нами была сформулирована задача разработки объективного способа верификации прецидивного синдрома. По мнению ряда авторов [1,9] решающим критерием рецидива язвенной геморрагии является фибриноидный некроз сосудистой стенки в периульцерозной области. Еще одной особенностью сосудов периульцерозной области является вовлечение их в воспалительный инфильтрат и склероз стенок [7]. При фибриноидном набухании и некрозе, а также при вовлечении в воспалительный инфильтрат сосуды утрачивают тонус и способность реагировать на прессорные амины, что и является признаком прецидивного состояния [4].

Таблица 1
Показатели ЭЛДФ при экспериментальном кровотечении
и лазерном гемостазе (n=30)

Показатели ЛДФ, tpu ¹	Печень M±m (tpu)	Кровотечение M±m (tpu)	Апликация адреналина M±m (tpu)	Гемостаз M±m (tpu)	P
M0, tpu *	0,134±0,04	0,11±0,06	0,09±0,06	0,021±0,006	0,046
M1, tpu *	0,122±0,05	0,09±0,03	0,06±0,03	0,048±0,019	0,01
Kv	6,27±3,78	11,03±5,03	186,9±168,4	67,2±37,6	0,096
Mn, tpu *	0,91±0,11	0,82±0,08	1,23±0,28	-	0,001

* – различия между группами достоверны; P – p-значение дисперсионного анализа повторных измерений.

Для объективной верификации предрецидивного синдрома методом ЭЛДФ нами предложен медикаментозный адреналиновый тест.² При патологии микроциркуляции в склерозированных краях кровоточащей язвы в условиях воспалительного инфильтрата, фибриноидного набухания и некроза сосуда теряли способность реагировать на прессорные амины, в результате чего перфузия после выполнения адреналинового теста не изменялась или даже возрастала, что являлось критерием нестабильного локального гемостаза. Если тонус сосудов периульцерозной зоны был сохранен, после орошения язвы раствором адреналина перфузия снижалась, что свидетельствовало об отсутствии предрецидивного синдрома.

Способ прогнозирования язвенного гастродуоденального кровотечения применялся у 58 пациентов, госпитализированных с кровоточащей гастродуоденальной язвой и активностью кровотечения Forrest II. У всех исследуемых больных отмечалась эндоскопическая картина нестабильного локального гемостаза с наличием в дне язвы сгустков крови или тромбированных сосудов. Эффективность прогнозирования рецидива кровотечения способом эндоскопической лазерной доплеровской флоуметрии контролировалась клинически. У 36 больных со стабильным гемостазом пациентов риск рецидивной геморрагии по данным ЭЛДФ не был подтвержден (Рис. 2). При дальнейшем лечении и наблюдении повторного кровотечения не отмечено ни у одного больного этой группы.

Предрецидивный синдром подтвержден по данным ЭЛДФ у 22 человек из группы пациентов с верифицированным предрецидивным синдромом. Последний характеризовался парадоксальным увеличением перфузии периульцерозной области и сохраняющимся высоким коэффициентом вариации кровотока (Рис. 3).

Произведен анализ показателей ЭЛДФ, зарегистрированных у пациентов с предрецидивным синдромом и со стабильным гемостазом (табл. 2).

Анализ данных, представленных в таблице, показал отсутствие достоверных различий перфузии в крае язвы у пациентов со стабильным гемостазом и предрецидивным синдромом до орошения раствором адреналина. При выполнении адреналинового теста перфузия в крае язвы достоверно различалась у больных со стабильным гемостазом и возможным рецидивом геморрагии. Анализ коэффициента вариации кровотока по z-критерию не выявил достоверных различий.

Выводы. Эндоскопическая лазерная доплеровская флоуметрия позволила объективизировать прогноз рецидива язвенного кровотечения, верифицировать предрецидивный синдром на основании изучения непосредственных причин геморрагии. Достоинствами предлагаемого способа прогнозирования рецидива язвенного гастродуоденального кровотечения является объективность определения производящих факторов повторной язвенной ге-

¹ - tpu – tissue perfusion units – единица измерения перфузии

² заявка на АС № 2005 139550 от 20.12.2005

моррагии, высокая точность прогноза, простота исполнения и невысокая стоимость диагностического оборудования.

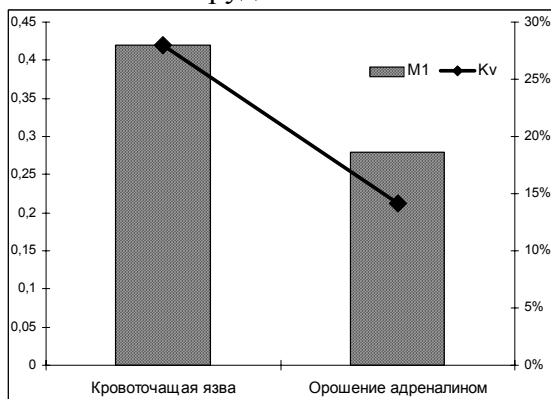


Рис. 2. Адреналиновый тест. ЭЛДФ-признаки стабильного гемостаза

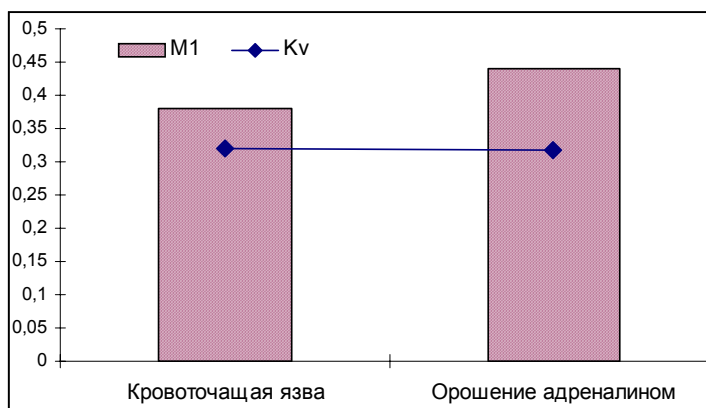


Рис. 3. Адреналиновый тест. ЭЛДФ- признаки предрецидивного синдрома

Таблица 2

ЭЛДФ- диагностика предрецидивного синдрома

Показатели ЭЛДФ в крае кро- воточащей язвы	Стабильный гемостаз (n=36)		Предрецидивный синдром (n=22)	
	До аппликации адреналина	После аппликации адреналина	До аппликации адреналина	После аппликации адреналина
M ₀ , tpu	0,44±0,12	0,28±0,05*	0,48±0,16	0,5±0,14**
M ₁ , tpu	0,42±0,13	0,28±0,04*	0,38±0,12	0,44±0,14**
Kv	28%	14,2%	32%	31,8%
Mn, tpu	0,94±0,1	0,92±0,09	0,92±0,14	0,88±0,12

* - дисперсионный анализ повторных измерений. Имеется достоверное различие показателей перфузии до и после аппликации раствора адреналина (p<0,05).

** - сравнение показателей ЭЛДФ при предрецидивном синдроме и стабильном гемостазе. Критерий Ньюмена-Кейлса. Имеется достоверное различие показателей перфузии у пациентов с предрецидивным синдромом от пациентов с стабильным гемостазом после аппликации раствора адреналина (p<0,05).

Литература

1. Аруин Л.И., Капуллер Л.Л., Исаков В.А. Морфологическая диагностика болезней желудка и кишечника. – М., «Триада-Х», 1998, - 496 с.
2. Гостищев В.К., Евсеев М.А. // Хирургия. 2004. № 5. С. 46.
3. Гостищев В.К., Евсеев М.А. // Хирургия. 2003. № 7. С. 43.
4. Ефименко Н.А., Чернеховская Н.Е., Федорова Т.А., Шишло В.К. Микроциркуляция и способы ее коррекции. – М.: Российская медицинская академия последиplomного образования. 2003. – 172 с.
5. Козлов В.И. и др. // Известия АН, сер. Физическая. 1995. Т. 59. № 6. С. 179.
6. Панцырев Ю.М. и др. // Всероссийская конференция хирургов «Современные проблемы экстренного и планового лечения больных язвенной болезнью желудка и двенадцатиперстной кишки». - Материалы конференции. - 25-26 сентября 2003 г. – Саратов. 2003. – С. 136.
7. Самсонов В.А. Язвенная болезнь. Новые материалы к патоморфологии осложненных ее форм// Петрозаводск. «Карелия», 1975. – 264 с.
8. Шапкин Ю.Г. Специализированная помощь больным с гастродуоденными кровотечениями в Саратовском областном центре // Дисс.... д.м.н. – Саратов, 1996. – 205 с.
9. Guglielmi A. et al // Endoscopy. 2002. V. 34. № 10. P. 778.
10. Marek T.A. // Endoscopy. 2001. V. 33. № 11 P.920.

РАЗВИТИЕ МЕТОДА КУБЕЛКИ-МУНКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИОЛОГИЧЕСКИХ ТКАНЕЙ В НЕИНВАЗИВНОЙ МЕДИЦИНСКОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Лапаева Л.Г., Рогаткин Д.А.
МОНИКИ им. М.Ф. Владимирского
129110, г. Москва, ул. Щепкина 61/2, email: laserro@mtu-net.ru

Рассматриваются вопросы достоверности определения погонных оптических свойств биологических тканей и сред на основе двухпоточковой модели Кубелки-Мунка применительно к задачам неинвазивной медицинской спектrophотометрии. Дается формулировка простой одномерной модельной задачи, точное фотометрическое решение которой сравнивается с решением этой же задачи методом Кубелки-Мунка в разных приближениях. Показано, что в общем случае светорассеивающей и поглощающей среды в классической модели Кубелки-Мунка неправомерно принято разделение оптических свойств среды на два независимых транспортных коэффициента - рассеяния и поглощения. Приводятся более обоснованные и точные выражения для транспортных коэффициентов уравнений, полученные на основе точного аналитического решения задачи для элементарного участка модельной среды, фотометрические свойства которого известны.

Введение. Реконструкция, т.е. восстановление оптических свойств среды по данным измерений прошедшего биотканью насквозь или обратно рассеянного тканью излучений является ключевым этапом любых вычислительных алгоритмов в современной неинвазивной лазерной и спектrophотометрической диагностике в медицине [1-3]. В общем случае для этого используются те или иные методы решения обратных задач рассеяния [4], которые сильно разнятся в зависимости от постановки задачи и способа модельного представления среды распространения излучения. Если биологическая ткань (образец биоткани) не является сильно светорассеивающей средой, основным уравнением, описывающим процесс распространения и ослабления излучения в биоткани, является широко известный экспоненциальный закон Бугера:

$$F_{\lambda}(x) = F_{0\lambda} \cdot e^{-\mu_a(\lambda)x}, \quad (1)$$

где: $F_{0\lambda}$ – исходный, освещающий ткань поток излучения на длине волны λ ; $F_{\lambda}(x)$ – регистрируемый поток излучения в толще ткани на той же длине волны; $\mu_a(\lambda)$ – спектральный показатель поглощения света тканью (транспортный коэффициент поглощения); x - длина пути света в биоткани. Это уравнение легко обращается (решается) относительно $\mu_a(\lambda)$ при известном x (обычно $x=1$ см) и является основой всех современных методов обычной клинической лабораторной спектrophотометрии. С помощью этих методов определяют, например, содержание разных фракций гемоглобина в образцах крови в стандартной фотометрической кювете (рис.1.).

Если же биологическая ткань представляет собой оптически неоднородную и сильно светорассеивающую (мутную) среду, а подавляющее большинство биотканей именно такими и являются [2], для реконструкции оптических свойств биоткани по результатам эксперимента приходится обращаться к более сложным расчетным моделям общей теории переноса (ТП) и рассеяния света в мутных средах [5]. В частности, большое распространение в неинвазивной медицинской спектrophотометрии (НМС) получили потоковые модели Кубелки-Мунка (КМ) ввиду их хорошей наглядности и возможности получения с их помощью простых конечных формул в замкнутой аналитической форме [5-7]. В терминах ТП и моделей КМ внутренние оптические свойства мутных сред характеризуются погонными (транспортными) оптическими коэффициентами поглощения $\mu_a(\lambda)$ и рассеяния излучения $\mu_s(\lambda)$, которые являются детерминированными коэффициентами исходных дифференциальных уравнений. Именно определение этих транспортных коэффициентов уравнений представляет собой основную расчетную обратную задачу биомедицинской оптики и, в частности, оптической тканевой оксиметрии, когда определяется процентное соотношение в периферической крови оксигенированных и деоксигенированных фракций гемоглобина. От точности и кор-

ректности вычисления транспортных параметров уравнений и зависит общая конечная точность и достоверность всего диагностического результата.

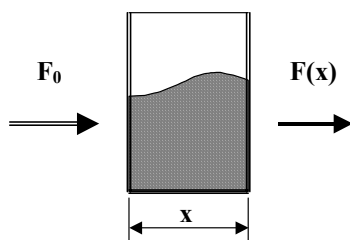


Рис.1. Классическое фотометрирование раствора в кювете.

Между тем, по общепринятому сегодня в литературе мнению, потоковые модели КМ сами по себе обладают достаточно низкой точностью уже для прямых задач рассеяния [2, 5, 7]. В простейшем случае, если рассматривается одномерная двухпотоковая модель КМ, которая представляет собой одномерную среду распространения излучения с двумя разнонаправленными потоками $F_+(x)$ и $F_-(x)$ внутри нее (индекс λ далее опускаем), классическая двухпотоковая система уравнений КМ записывается в виде системы двух связанных линейных дифференциальных уравнений первого порядка [5]:

$$\begin{cases} dF_+(x)/dx = -(K+S)F_+(x) + SF_-(x) \\ dF_-(x)/dx = (K+S)F_-(x) - SF_+(x) \end{cases}, \quad (2)$$

где K и S – суть аналоги μ_a и μ_s , и в общем случае (2) имеет решение:

$$F_+(x) = C_1 e^{-\alpha x} + C_2 e^{\alpha x}; \quad F_-(x) = C_1 A_- e^{-\alpha x} + C_2 A_+ e^{\alpha x}, \quad (3)$$

где: C_1 и C_2 – константы интегрирования, определяемые из граничных условий; $\alpha = \sqrt{K(K+2S)}$; $A_+ = (K+2S+\alpha)/(K+2S-\alpha)$; $A_- = 1/A_+$.

Эта модель по существующим сегодня оценкам [7] имеет точность не выше 80-85% при вычислении прошедшего или обратно рассеянного тканями потоков излучений. Применительно же к НМС, одним из важнейших вопросов, помимо точности прямого и обратного решений (2), является вопрос о соотношении коэффициентов K и S модели КМ и μ_a закона Бугера, т.к. именно спектры поглощения, например, фракций гемоглобина являются характерным количественным диагностическим признаком в неинвазивной тканевой оксиметрии.

Считается ([5]), что последний вопрос еще до появления НМС являлся предметом исследований в [8], где было получено повсеместно теперь эксплуатируемое в литературе по биомедицинской оптике и известное соотношение

$$K \approx 2\mu_a. \quad (4)$$

Однако обращает на себя внимание тот факт, что в отсутствие рассеяния в среде (при $S=0$) решение системы (2) с учетом (4) дает аналогичный (1) закон поглощения, но с удвоенным показателем экспоненты, что весьма странно. Не углубляясь в подробности, отметим, что (4) в [8] было получено для частной задачи численным моделированием с использованием своеобразной 22-х потоковой модели, а не аналитическими выкладками, и предположим, что именно в некорректности (ошибочности) (4) и может быть скрыт потенциал повышения точности модели КМ.

Модельная задача рассеяния. С целью подтверждения или опровержения (4) с помощью строгого аналитического решения задачи была рассмотрена модельная одномерная задача рассеяния, имеющая точное фотометрическое решение. Среда распространения излучения в этой задаче (рис.2) представлялась в виде модифицированной модели стопы Стокса [9], состоящей из сплошной среды толщиной H_0 , обладающей коэффициентом поглощения μ_a по (1), с включенными в нее N неоднородностями r_i - бесконечно тонкими поверхностями, отражающими свет с коэффициентом отражения R , - которые моделируют светорассеивающие свойства среды.

Задача решалась как методом точного фотометрического расчета с использованием (1) и условий отражения излучения на границах внутренних неоднородностей, так и с помощью системы уравнений КМ при записи исходных дифференциальных уравнений в общем виде, предложенном Гуревичем в [10]:

$$\begin{cases} dF_+(x)/dx = -\beta_1 F_+(x) + \beta_2 F_-(x) \\ dF_-(x)/dx = \beta_1 F_-(x) - \beta_2 F_+(x) \end{cases} \quad (5)$$

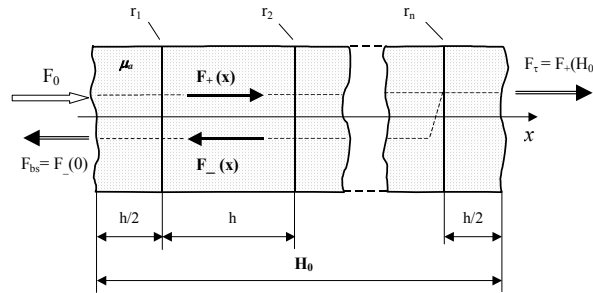


Рис. 2. Модельное представление одномерной среды.

На основе строгих аналитических выкладок было получено, что если ввести в рассмотрение среднюю плотность неоднородностей в среде

$$\mu_\rho = N / H_0$$

и предположить справедливость (5) для предложенной модельной среды с любой толщиной H_0 , включая размер, содержащий лишь одну неоднородность r_i , транспортные коэффициенты уравнений (5) могут быть выражены через оптические свойства μ_a , R , N и H_0 рассматриваемой модели стопы в виде:

$$\beta_1 = \omega \cdot \frac{\mu_a - \mu_\rho \ln(1-R) + \mu_\rho \ln(1 - \omega + \sqrt{\omega^2 - R^2 e^{-2\mu_a/\mu_\rho}})}{\sqrt{\omega^2 - R^2 e^{-2\mu_a/\mu_\rho}}}$$

$$\beta_2 = R \cdot e^{-\mu_a/\mu_\rho} \cdot \frac{\mu_a - \mu_\rho \ln(1-R) + \mu_\rho \ln(1 - \omega + \sqrt{\omega^2 - R^2 e^{-2\mu_a/\mu_\rho}})}{\sqrt{\omega^2 - R^2 e^{-2\mu_a/\mu_\rho}}}, \quad (6)$$

где:
$$\omega = \frac{1 - (1 - 2R) \cdot e^{-2\mu_a/\mu_\rho}}{2}.$$

При этом значение для потоков обратно рассеянного (F_{bs}) и прошедшего (F_τ) насквозь среду излучений определяются по (5) абсолютно точно, идентично с точным фотометрическим расчетом. Как видно, зависимость транспортных коэффициентов системы

(5) от реальных оптических свойств среды оказывается, на самом деле, довольно сложной и далеко не очевидной априори. Для β_1 , например, эта зависимость в общем случае не может быть произвольно выражена по аналогии с $\beta_1 = (K+S)$ в (2) в виде

$$\beta_1 = k\mu_a + \beta_2 ,$$

где k – любой числовой коэффициент, т.к. из (6)

$$\beta_1 = \frac{\omega \cdot e^{\mu_a / \mu_\rho}}{R} \cdot \beta_2 .$$

Интересно сравнить (6) и с рядом ранее полученных в других работах результатов. Так, для среды без поглощения ($\mu_a=0$) в случае многократного рассеяния ранее было получено точное соотношение [7, 11]:

$$\beta_1 = \beta_2 = \beta_m = \frac{\mu_\rho R}{1-R} . \quad (7)$$

Нетрудно убедиться, что и для выражений (6)

$$\lim_{\mu_a \rightarrow 0} \beta_1 = \lim_{\mu_a \rightarrow 0} \beta_2 = \beta_m ,$$

т.е. в пределе отсутствия поглощения (6) строго сходится к (7). Для приближения однократного рассеяния (ОР) полученные ранее соотношения [12] имеют вид:

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \mu_a - \mu_\rho \cdot \ln(1-R) \\ \beta_2 &= \frac{R \cdot e^{-\mu_a / \mu_\rho}}{1 - R \cdot e^{-2\mu_a / \mu_\rho}} \cdot (2\mu_a - \mu_\rho \ln(1-R)) , \end{aligned} \quad (8)$$

что также хорошо согласуется с (6) в пределе малого рассеяния.

И лишь в пределе отсутствия рассеяния, т.е. в пределе $R \rightarrow 0$ ($\mu_\rho \rightarrow 0$): $\beta_1 = \mu_a$, что для (2) эквивалентно $K = \mu_a$ и полностью снимает отмеченное выше противоречие с законом Бугера.

Численные примеры и обсуждение результатов. Рассмотрим результаты численных расчетов. На рис.3 представлены результаты расчетов распределения поля единичного излучения ($F_0=1$) для нашей модельной среды с параметрами: $N=3$, $H_0=1.5\text{см}$; $R=0.4$; $\mu_a=0.5\text{см}^{-1}$. Расчеты выполнены как с помощью точных фотометрических расчетных формул, так и методом КМ по (5) с использованием (6). Для сравнения там же приведены результаты расчета в приближении ОР на основе (5) и (8) и результаты для классической модели КМ с учетом многократного рассеяния, когда используются априорные сводные соотношения:

$$\beta_1 = \mu_a + \beta_2 ; \quad \beta_2 = \beta_m = \frac{\mu_\rho R}{1-R} . \quad (9)$$

Для наглядности вертикальные линии на графике характеризуют локализацию трех неоднородностей внутри среды. Нетрудно видеть, что точное распределение потоков излучения в такой модели стопы, как это неоднократно отмечалось и в работах других авторов, представляет собой кусочно-непрерывную (ступенчатую) функцию для каждого из потоков, не имеющую производной в точках скачка функции (точках разрыва 1-го рода). В этом смысле решение задачи методом КМ никак не может быть точным, какие бы значения для параметров среды мы ни выбирали, т.к. этот метод оперирует понятиями функций для потоков, имеющих непрерывные первые и вторые производные внутри среды. Другое дело, что в пределе большого N (в пределе $N \rightarrow \infty$) и при общем уменьшении величины скачков функции, согласно известным теоремам математического анализа, любая аналогичная ступенчато-

непрерывная функция будет стремиться к некоторой гладкой аналитической кривой. Следовательно, функции метода КМ и описывают эту гладкую аппроксимирующую кривую. Однако для нас более важно, что расчет на основе (6) дает точное значение для обратно рассеянного и прошедшего насквозь среду потоков излучения, т.е. для потоков F_{bs} и F_{τ} , которые и измеряются диагностической аппаратурой в НМС. Причем различие в результатах для разных приближений максимально именно для F_{bs} . А это, в свою очередь, означает, что реконструкция оптических свойств среды по данным измерений F_{bs} в случае неправильно выбранного приближения и/или модельного описания среды распространения излучения может быть выполнена с максимальной ошибкой.

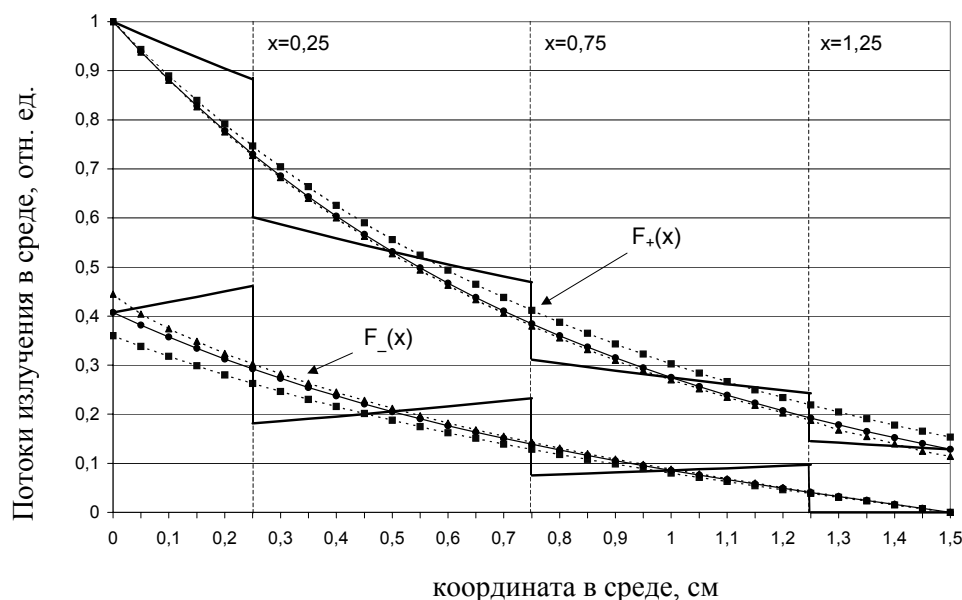


Рис.3. Поле единичного излучения ($F_0=1$) для модельной среды с параметрами:
 $N=3, H_0=1.5\text{см}; R=0.4; \mu_a=0.5\text{см}^{-1}$.

— точное решение; —●— модельное решение по (5) с (6);
 ■----- приближение ОП по (5) и (8); —▲----- классический метод КМ по (5) и (9).

Интересно проанализировать, как меняется ошибка в расчетах F_{bs} для разных приближений в зависимости от изменения оптических свойств модельной среды. Рис. 4 демонстрирует результаты вычислений F_{bs} в разных приближениях для полубесконечного слоя (в пределе $H_0 \rightarrow \infty$). На графике представлено отношение рассчитанного значения F_{bs} по (5) с использованием (6), а также по (5) с (8) и (9), к значению F_{bs} , полученному на основе точных фотометрических расчетных формул. Как и следовало ожидать, отношение результата по (5) с (6) к результату точного фотометрического расчета для любых параметров среды всегда равно 1 (ошибки нет). Для других приближений хорошо прослеживается увеличение ошибки с ростом R, μ_a и уменьшением μ_p . В общем случае ошибка может быть весьма существенной — до 20-30% и более.

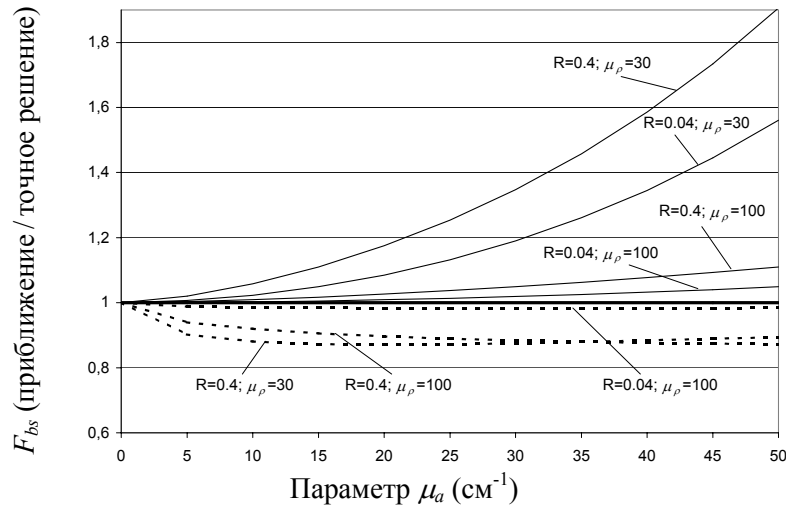


Рис.4. Отношение потоков F_{bs} для разных приближений к точному значению F_{bs} в зависимости от изменения оптических свойств модельной среды.

Расчет для полубесконечного слоя.

----- приближение ОР по (5) и (8), — классический метод КМ по (5) и (9).

Таким образом, только решение системы (5) с использованием (6) дает точные значения для потока F_{bs} для выбранной модельной среды во всем диапазоне изменения параметров μ_a , R , N и H_0 . Следовательно, в общем случае любой модельной среды принятое априорное разделение β_l на два независимых друг от друга коэффициента K и S в исходной феноменологической формулировке (2) потоковых моделей КМ *не вполне правомерно*. Это же, видимо, можно сказать и об общем уравнении переноса. Известно, что первое слагаемое в правой части классического уравнения переноса также *априори* [5] принято в виде двух разделенных параметров μ_a и μ_s , где μ_s является погонным коэффициентом рассеяния, аналогичным S модели КМ. Это является следствием исходной эвристической посылки о существовании в каждом элементарном объеме рассматриваемой среды распространения излучения двух независимых друг от друга процессов – рассеяния и поглощения. На слабую обоснованность такого подхода неоднократно указывалось в литературе, например [13]. Теперь, на основе (6) и предложенной модели стопы, можно легко убедиться, что существуют такие практические задачи, в которых процессы рассеяния и поглощения излучения в элементарном объеме среды тесно взаимосвязаны между собой и *не могут быть произвольно разделены* на два независимых процесса. Соотношения (6), например, только в предельном случае $R < \mu_a / \mu_\rho < 1$ для коэффициента β_l позволяют разделить его на два независимых параметра:

$$\beta_l = \mu_a + R\mu_\rho \approx \mu_a - \mu_\rho \ln(1 - R), \quad (10)$$

что примерно соответствует приближению (8). И уж тем более спорным в свете полученных результатов можно считать соотношение (4).

Следовательно, одной из причин появления ошибок в расчетах по моделям КМ для прямых задач является неправомерное представление коэффициента β_l в (2) в виде двух независимых друг от друга параметров K и S , характеризующих отдельно поглощающие и рассеивающие свойства среды распространения излучения. Такое разделение приводит к существенным ошибкам в расчетах уже для прямых модельных задач, особенно к ошибкам в определении обратно рассеянного потока излучения, и не позволяет, соответственно, надеяться на достоверное решение обратных задач НМС для восстановления оптических свойств биотканей по данным эксперимента. Использование же (6) в этом смысле снимает указанные противоречия и позволяет решать прямые задачи методом КМ наиболее точно.

Представленная работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №05-08-33354а.

Литература.

1. Рогаткин Д.А., Лапаева Л.Г. // Медицинская техника, № 4, 2003. – с.31-36.
2. Тучин В.В. Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях. - Саратов: СГУ. - 1998.
3. Рогаткин Д.А. // Медицинская техника. 2004. №2. С.8.
4. Рамм А.Г. Многомерные обратные задачи рассеяния. - М.: Мир. 1994.- 494с.
5. Исимару А. Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах. Т.1. - М.: Мир. 1981.
6. Kubelka P., Munk F. // Zs. Tech. Phys. 1931. № 12. P.593.
7. Рогаткин Д.А. // Опт. и спект. 1999. Т.87. №1. С.109.
8. Mudget P.S., Richards L.W. // Applied Optics 1971. V.10. P.1485.
9. Stokes G. // J. Matem. And Phys. Papers. 1954. V.4. P.145.
10. Гуревич М.М. Введение в фотометрию. - Л.: Энергия. 1968. 243с.
11. Rogatkin D.A., Tchernyi V.V. // SPIE Proc. 2004. V.5319. P.385.
12. Дмитриев М.А., Рогаткин Д.А., Федуква М.В. // Сб. «Проблемы оптической физики», кн.1. – Саратов, ГосУНЦ «Колледж», 2003. – с.157-167.
13. Барабаненков Ю.Н. // Успехи физических наук. 1975. Т.117. Вып. 1. С.49.

МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ БЕЗОПАСНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ УНИЧТОЖЕНИЯ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Осин А.Б., Пулин О.В., Элькин М.Д.

Саратовский государственный технический университет

Методом DFT/B3LYP с базисным набором 6-31G(d) проведен анализ геометрической структуры и молекулярных параметров в колебательных спектрах соединений ряда фосгена, сернистого и азотистого ипритов, конформеров люизита. Полученные данные могут быть использованы для идентификации соединений в экологическом мониторинге указанных ОВ.

Введение. Одним из важнейших требований, предъявляемых к технологиям и объектам по уничтожению химического оружия, является обеспечение безопасности персонала, населения и окружающей среды. Система мониторинга основывается на надежности функционирования аналитической системы контроля утечек ОВ и возможностей его поступления в окружающую среду.

С помощью комплекса химических, физико-химических и биохимических методов контроля можно обнаружить и определить содержание ОВ в различных средах. Наиболее полный и достоверный анализ проб воздуха, воды, грунта, различных материалов и продуктов питания можно провести только в специализированных лабораториях, владеющих современными методами исследования, в том числе и методами оптической физики.

Из различных методов оптической спектроскопии инфракрасная спектроскопия (ИК) и спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) наиболее универсальны и являются мощным средством для прямого и независимого определения кинетики сложных реакций, конформационной структуры сложных соединений, наличия важнейших функциональных групп. Методы обладают быстротой, точностью и специфичностью. Их развитие стимулируют такие важные задачи высоких технологий, как анализ продуктов синтеза новых химических веществ и молекулярных загрязнений окружающей среды. Наиболее перспективными в этом отношении являются методы колебательной спектроскопии.

В данном сообщении речь идет о использовании теоретических методов колебательной спектроскопии для построения структурно-динамических моделей соединений, принадлежащих к соединениям ряда фосгена и техническим смесям люизит + иприт, практический интерес к которым общеизвестен.

При решении структурно-динамических задач для многоатомных молекул с помощью современных компьютерных технологий исходят из следующего операторного уравнения квантовой химии для ядерной подсистемы [1]

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial q^a} T^{ab} \frac{\partial}{\partial q^b} + K_{ab} q^a q^b + K_{abc} q^a q^b q^c + K_{abcd} q^a q^b q^c q^d - E \right) X_n(q) = 0 \quad (1)$$

где T^{ab} контравариантный тензор второго ранга (матрица кинематических коэффициентов) [2]; $K_{ab}, K_{abc}, K_{abcd}$ – коэффициенты разложения адиабатического потенциала в ряд по колебательным координатам q^a .

Решение этого уравнения методами теории возмущения приводит к выражению для энергий колебательных состояний [2]

$$E_v = \omega_s (\mathcal{G}_s + 1/2) + X_{ij} (\mathcal{G}_i + 1/2)(\mathcal{G}_j + 1/2). \quad (2)$$

Здесь χ_{ij} – ангармонические постоянные, являющиеся функциями кубических и квартичных силовых постоянных ($K_{ab}, K_{abc}, K_{abcd}$), постоянных кинематической ангармоничности (производных от тензора T^{ab} по колебательным координатам) и частотных функции вида $1/(\omega_i - \omega_{jk}), 1/(\omega_i \pm \omega_j \mp \omega_k), 1/(\omega_i \pm \omega_j \mp \omega_k \pm \omega_t)$, определяющих резонансные эффекты [3]; v_i – колебательные квантовые числа.

Предварительные расчеты структуры и спектров большого ряда соединений различных классов, включающих в себя фрагменты, присущие исследуемым соединениям [3], позволили сделать выбор в пользу *ab initio* квантового метода *DFT/B3LYP-6-31G**(*)* [4]. Полученные результаты численного эксперимента по структуре и спектрам фосгена, иприта, люизита и их конформеров обрабатывались с помощью компьютерной технологии “Vibration-04”, представленной в работе [5].

Соединения ряда фосгена – COX₂ (X= F, Cl, Br).

Электроннографические исследования геометрии молекул [6] указывают на их плоскую конформацию, принадлежащую группе симметрии C_{2v} . Результаты расчета геометрической структуры и спектров соединений представлены в табл.1.– 3. На их основе можно сделать следующие выводы:

1. Метод функционала плотности *DFT/B3LYP-6-31G**(*)* достаточно хорошо воспроизводит геометрические параметры фрагмента COX_2 , ($X= F, Cl, Br$), что дает основание использовать его в предсказательных расчетах электронной и геометрической структуры, свойств сложных молекулярных комплексов, содержащих указанный фрагмент.
2. Ангармонические поправки к значениям равновесных длин связей и валентных углов проявляются лишь в третьем знаке мантииссы для длин связей и во втором для валентных углов.
3. Для идентификации фрагмента COX_2 рекомендуется использовать сильные по интенсивности в ИК спектрах полосы 1820 см^{-1} , 1920 см^{-1} и 854 см^{-1} , 1249 см^{-1} , относящихся к валентным колебаниям связей CO и CX соответственно.
4. Ангармонизм колебаний проявляется несущественно. Резонансные эффекты не проявляются. Поэтому имеющиеся расхождение между расчетными и экспериментальными данными для частоты колебания связи CO следует отнести за счет выбранного базиса. На идентификацию структуры фрагмента этот факт не влияет.

Сернистый $S(CH_2CH_2Cl)_2$ и азотистый $NH(CH_2CH_2Cl)_2$ иприты.

Экспериментальные данные по структуре и спектрам иприта, по известным причинам, весьма ограничены. Молекулы этого ряда представляю собой два моногалогидозамещенных

этиленовых скелета, соединенных атомами серы и азота. Конформационные особенности соединений, как и электронная структура реально могут быть определены из прямых квантовых расчетов, а достоверность сравнением с аналогичными расчетами для подобных дигалоидозамещенных этилена.

Таким образом, материал данного раздела носит предсказательный характер. Он основан на известном физическом предположении об аддитивности структурных и спектральных свойств галодозамещенных непредельных углеводородов [6].

Модельные расчеты проводились в предположении, что скелетные атомы С и Х (Х = S, N) компланарны и обладают симметрией C_{2v} . Для различных положений остальных фрагментов сравнивались крутильные колебания этиленовых скелетов. Положительные значения указанных колебаний были получены для модели, в которой атомы углерода и хлора компланарны, причем атомы Х (Х = S, N) находятся в трансположении относительно связи СС. Вычисленные для этой модели геометрические параметры иприта представлены в табл. 4. В табл. 5 приведены результаты численного эксперимента по оптическим параметрам в спектрах ИК и КР. По ним можно сделать следующие выводы:

1. По порядку величин, значения длин связей и валентных углов в молекуле иприта незначительно отличаются от соответствующих значений в хлорзамещенных этилена [6]. Это является косвенным доказательством того, что и соответствующие частоты колебаний этиленового скелета близки. Представленные данные для трансдихлорэтилена в табл. 5 подтверждают данное предположение. Отступление от тетраэдричности углов ССН и НСН $\sim 2^\circ$.
2. Влияние ангармонических эффектов на частоты валентных и деформационных колебаний связей СН следует учитывать при интерпретации спектра соединений этого ряда.
3. При идентификации соединений по их колебательным спектрам следует использовать полосы в диапазоне $700 - 750 \text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям связей ССl. Для сернистого иприта эти полосы могут перекрываться с полосой, соответствующей валентному колебанию связи СS. Полоса $\sim 420-430 \text{ см}^{-1}$ характерна лишь для азотистого иприта. От базовой молекулы транс- $C_2H_4Cl_2$ (симметрии D_{2d}) спектры иприта различаются правилами отбора и низкочастотными деформационными колебаниями валентных углов СХС и ССХ.
4. Имеет место характеристичность колебаний этиленового скелета исследуемых молекул по частотам, форме и интенсивности, что свидетельствует о правомерности использования аддитивных моделей для интерпретации и идентификации фрагмента CH_2CH_2Cl в рядах соединений иприта, к которым относят и соединения $RN(CH_2CH_2Cl)_2$, $R=CH_3$, C_2H_5 , CH_2CH_2Cl .
5. Согласно расчетам, для сернистого иприта возможны 17 резонансов Ферми и 16 резонансов Дарлинга-Деннисона. Для азотистого иприта таких резонансов 41 и 13 соответственно. Однако вызываемое ими расхождение колебательных уровней не выходит за границы, рассчитанные в приближении (2).

Конформеры люизита ($C_2H_2AsCl_3$)

Люизит принадлежит к группе симметрии C_s и может быть отнесен к транс-, цис-, 1,1 – дизамещенным этилена. Первые два конформера представляют особый интерес для экологии. Возможно существование поворотных изомеров за счет вращения группы $AsCl_2$ вокруг связи As–С. Распределение частот колебаний по типам симметрии $\Gamma_v=12A' + 6A''$.

Подробное электронографическое исследование структуры люизита представлено в работе [7]. Имеющийся эксперимент по колебательным спектрам описан в работе [8], а его предварительная теоретическая интерпретация предложена в работе [9]. Однако предсказательные возможности использованного подхода ограничены.

Поэтому естественен следующий шаг – привлечь ab initio методы квантовой химии, а качестве полигона для их тестирования выбрать дихлор- и дибром-замещенные этилена

(близкие по кинематическим параметрам остова $C_2H_2X_2$ к люизиту), для которых имеются надежные экспериментальные и теоретические данные по структуре и спектрам[6].

Для исследования влияния растворителя на колебательные спектры конформеров люизита использовался метод HF[4]. Полученные расчетные данные по колебательным спектрам всех исследуемых молекул подвергались операции масштабирования [10] и тестировались на тех же самых дигалоидозамещенных этилена.

Проведенные теоретические исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Фрагмент $AsCl_2$, для всех трех конформеров обладает пирамидальной структурой. При этом равновесная конфигурация фрагмента относительно этиленового остова различна. Можно предположить, что с этим связана различная токсичность конформера.

2. Валентные и деформационные колебания связей $As-Cl$ являются характеристичными по форме и частоте и лежат в узком спектральном диапазоне $360 - 400\text{ см}^{-1}$ и $160 - 180\text{ см}^{-1}$ соответственно, что согласуется с литературными данными для других мышьяк содержащих соединений.

3. Теоретическое исследование влияния растворителя на колебательные спектры люизита в рамках метода HF с базисом 6-31G(d) указывает на понижение значения частоты характеристического колебания связи $C=C$ этиленового остова во всех соединениях. Оптические свойства фрагмента $AsCl_2$ можно считать характеристичными в любых средах. Поведение оптических свойств остальных полос в колебательных спектрах определяется структурой конформера, что может служить надежным способом его идентификации.

Таким образом, методом DFT/B3LYP с базисным набором 6-31G(d) проведен анализ геометрической структуры и молекулярных параметров в колебательных спектрах соединений ряда фосгена, сернистого и азотистого ипритов, конформеров люизита. Полученные данные могут быть использованы для идентификации соединений в экологическом мониторинге указанных ОВ.

Литература

1. Пулин В.Ф., Элькин М.Д., Березин В.И. Исследование динамики молекулярных соединений различных классов Саратов, СГТУ, 2002. 569 с.
2. Элькин М.Д., Костерина Э.К. // Химическая физика. 1994. Т.12. Вып.3. С. 38.
3. Элькин М.Д.// Опт. и спект. 1984. Т.57. Вып.3. С.561.
4. Frisch M.J. et al. // Rev. B.03. Pittsburg PA.: Gaussian Inc.
5. Элькин П.М. Квантовомеханический анализ эффектов ангармоничности в многоатомных молекулах. Дисс. канд.физ.-мат.наук. Саратов, 2005.
6. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул // М.: Наука, 1970. 550 с.
7. Проничева Л.Д, Кучкаев Б.И., Князев Б.А.//Журнал структурной химии. 1992. Т. 33. Вып.5. С. 63.
8. Элькин П.М., Пулин О.В., Пулин В.Ф. // Ж. приклад. спектроскоп.2004. Т.71. Вып.4. С.539.
9. Элькин П.М., Березин В.И. Методы оптической физики.// Саратов. 2004. С. 126.
10. Березин К.В. Кванто-механические модели и решение на их основе прямых и обратных задач для многоатомных молекул. Дисс. докт.физ.-мат.наук. Саратов, 2004.

Таблица 1.

Геометрические параметры галоидозамещенных формальдегида*.

	COF ₂			COCl ₂			COBr ₂
	Экпер.	Гарм.	Ангар.	Экпер.	Гарм.	Ангар.	Гарм.*
R _{CO} (Å)	1,17	1,157	1,180	1,166	1,181	1,181	1,178
R _{CX} (Å)	1,32	1,290	1,322	1,745	1,766	1,765	1,939
γ _{ХСУ} (°)	112,5	108,27	107,84	111,3	112,08	112,02	111,88

*параметры вычислены в гармоническом и ангармоническом приближении теории.

Таблица 2.
Интерпретация колебательных спектров галоидозамещенных формальдегида.

COCl2							
Тип Сим.	Форма колеб	ν_{exp} [6] (cm^{-1})	ν_h (cm^{-1})	ν_{an} (cm^{-1})	ИК (КМ/Mol)	КР ($\text{\AA}^4/\text{AMU}$)	Δ
A1	Q _{CO}	1823	1903	1884	338,60	12,93	0,56
A1	Q _{CCl}	567	559	555	18,67	15,18	0,14
A1	γ_{ClCCl}	297	302	300	0,02	6,76	0,60
B1	ρ_{CO}	583	581	577	8,43	0,02	0,75
B2	Q _{CCl}	854	828	818	522,11	1,32	0,75
B2	β_{ClCO}	441	435	433	2,60	7,21	0,75
COF2							
A1	Q _{CO}	1928	1996	1966	412,05	6,14	0,29
A1	Q _{CF}	965	978	962	47,55	6,68	0,10
A1	γ_{FCF}	571	571	567	4,67	1,15	0,75
B1	ρ_{CO}	771	764	757	33,15	0,82	0,75
B2	Q _{CF}	1249	1284	1257	395,75	0,39	0,75
B2	β_{FCO}	620	613	608	7,71	2,51	0,75

Таблица 3.
Ангармонические постоянные χ_{ij} галоидозамещенных формальдегида (cm^{-1})*

COCl2		COF2					
i,j	χ_{ij}	i,j	χ_{ij}	i,j	χ_{ij}	i,j	χ_{ij}
1,1	-	1,1	-	1,5	-7,10	3,5	-
	12,70	1,2	10,84	1,6	-6,32	4,5	6,50
1,5	17,78		7,07	2,2	-4,63	5,5	4,54
2,5	-4,34	1,4	6,64	2,5	-	5,6	4,29
5,5	-7,41		-		11,20		

*Приведены значения по модулю больше 4 cm^{-1}

Таблица 4.
Геометрические параметры сернистого и азотистого ипритов*.

Длины и углы	S(C ₂ H ₂ C ₂ H ₂ Cl) ₂		NH(C ₂ H ₂ C ₂ H ₂ Cl) ₂		Транс-C ₂ H ₄ Cl ₂	
	Расчет.(h)	Расчет(anh)	Расчет(h)	Расчет(anh)	Эксп.[6]	Расчет
C ₁ X ₂ (\AA)	1,843	1,843	1,463	1,462		
C ₂ C ₆	1,522	1,521	1,525	1,525	1,53	1,518
C ₃ H ₄	1,094	1,093	1,103	1,103	1,085	1,089
C ₆ H ₇	1,091	1,091	1,093	1,092	1,085	1,089
C ₆ Cl ₉	1,816	1,816	1,814	1,814	1,74	1,815
C ₁ X ₂ C ₃ ($^\circ$)	98,47	98,44	113,94	114,06	-	-
X ₂ C ₃ C ₆	108,59	108,64	108,84	108,86	-	-
C ₃ C ₆ Cl ₉	110,29	110,33	110,99	111,03	109,66	109,19

* h – расчет в гармоническом, anh – ангармоническом приближениях

Таблица 5.

Ангармонические постоянные сернистого и азотистого иприта*

i,j	χ_{ij}	i,j	χ_{ij}	i,j	χ_{ij}	i,j	χ_{ij}	i,j	χ_{ij}
1;1	-	14;1	-	22;1	-	29;4	9,59	31;1	-
1;1	15,09	3	9,39	4	66,27	29;1	-	3	-8,52
	-	14;1	-	22;2	-	3	59,51	31;2	-
2;2	15,33	4	16,22	1	7,11	29;2	-	1	-8,69
	25,2	20;2	-	22;2	-	1	60,42	31;2	-
3;2	6	0	10,08	2	16,86	29;2	-	9	9,07
	-		-	26;1	-	9	15,02	32;2	16,38
3;3	10,58	21;1	60,78	8	9,21		-		-
	-		-	26;2	-	30;2	61,36	32;3	35,63
4;1	9,81	21;4	9,19	0	6,20		-	32;1	-
	-	21;1	-	28;1	-	30;3	20,52	4	-8,08
4;4	6,73	3	64,04	2	13,12	30;1	-	32;2	-
	-	21;1	-	28;1	-	4	61,11	2	-8,15
13;1	59,43	4	8,28	9	6,71	30;2	-	32;3	-
	-	21;2	-	28;2	-	2	62,14	0	19,38
13;4	9,05	1	16,30	0	55,39	30;3	-	32;3	-
13;1	-		-	28;2	-	0	15,32	2	-7,68
3	15,73	22;2	62,27	6	6,90		-		-
	-		-	28;2	-	31;1	8,98	33;5	-9,15
14;2	60,97	22;3	8,74	8	14,49		-		-
	-	22;1	-		-	31;4	25,22	35;7	12,45
14;3	8,62	3	8,28	29;1	60,22		-		-

1;1	-	8;5	15,8	24;4	-	26;6	-	29;7	-
1;1	81,47	4	4	30,03		23,39		17,14	
	-		-					29;2	
2;2	20,40	8;8	7,15	24;7	9,16	26;8	14,28	3	-5,73
	-		-	24;2	-	26;2	-	29;2	-
3;2	41,32	9;8	8,88	3	44,60	5	-7,10	4	5,76
	-		-	24;2	-	26;2	-	29;2	-
3;3	12,29	16;1	5,73	4	13,68	6	32,93	8	11,91
	-		-		-		-		-
4;2	10,41	16;9	5,10	25;2	7,37	27;4	7,38	30;5	5,55
	-	16;1	-		-		-		-
4;3	35,36	1	6,63	25;3	33,09	27;5	25,01	30;8	18,88
	-	16;1	-		-		-		-
4;4	20,50	5	11,40	25;4	87,21	27;6	18,55	30;9	-6,49
	-		-		-	27;2	-	30;2	-
5;5	32,98	23;2	81,57	25;5	6,00	5	14,00	6	10,13
	22,5		-		14,7	27;2	-		-
6;4	5	23;3	41,43	25;6	6	6	20,25	31;8	-7,06
	-		-	25;2	-		-	31;3	-
6;5	20,47	23;4	10,49	3	7,39	28;1	-5,70	0	-5,67
	-		-	25;2	-		-	34;1	-
6;6	7,36	23;7	8,12	4	26,42	28;7	-7,17	4	-8,43
	-	23;2	-	25;2	-	28;2	-	34;2	-
7;2	8,07	3	20,36	5	23,11	8	-6,20	8	-5,92
	-		-		-		-	34;3	-
7;3	8,52	24;2	44,58	26;4	5,42	29;2	-5,72	4	-6,22
	-		-		-		-	38;1	-
7;7	6,30	24;3	51,40	26;5	132,79	29;5	-5,61	7	-8,25

*Приведены постоянные, превышающие по модулю $5,3 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 6.

Интерпретация колебательных спектров ипритов

Тип сим.	$S(C_2H_2C_2H_2Cl)_2$					$NH(C_2H_2C_2H_2Cl)_2$				
	Форма	ν_h	ν_{ah}	ИК	КР	Форма	ν_h	ν_{ah}	ИК	КР
A1(A')						q_{NH}	3497	3328	0,71	58,69
A1	q_{NH}	3116	2987	23,15	117,9	q_{CH}	3087	2969	52,52	63,21
A1	q_{CH}	3077	2961	19,57	162,4	q_{CH}	2981	2826	90,55	159,6
A1	α_{HCH}	1524	1461	0,53	11,72	α_{HCH}	1536	1492	1,95	14,44
A1	α_{HCH}	1521	1462	1,18	27,44	α_{HCH}	1504	1467	1,04	30,97
A1	β_{CCH}	1366	1327	3,78	28,59	α_{HCH}	1330	1290	4,08	1,00
A1	β_{SCH}	1278	1245	33,14	0,26	β_{CCH}	1255	1224	0,82	0,94
A1	Q_{CC}	1074	1044	1,57	6,23	β_{CCH}	1079	1056	4,14	4,55
A1	γ_{SCC}	793	770	4,18	92,02	Q_{CC}	1025	1000	7,03	14,24
A1	Q_{CCl}	703	685	20,72	3,45	Q_{CCl}	740	723	18,22	31,92
A1	β_{CCCl}	323	323	0,57	0,17	Q_{NC}	425	422	7,42	1,14
A1	γ_{SCC}	214	210	0,04	8,24	β_{CCCl}	233	230	0,09	5,76
A1	γ_{SCC}	60	50	1,09	1,97	γ_{NCC}	73	71	2,88	1,30
A2(A'')						q_{CH}	3168	3018	0,55	0,53
A2	q_{NH}	3178	3021	0,00	8,20	q_{CH}	3097	2980	2,26	0,72
A2	q_{CH}	3132	2975	0,00	0,02	β_{CCH}	1382	1351	0,11	6,21
A2	β_{SCH}	1310	1263	0,00	24,49	β_{CCH}	1158	1137	6,34	3,85
A2	β_{CCH}	1151	1119	0,00	0,13	β_{CCH}	1050	1029	0,99	4,30
A2	β_{CCH}	987	958	0,00	14,25	β_{CICH}	792	785	0,33	0,33
A2	β_{CICH}	785	765	0,00	0,00	χ_{CC}	132	129	1,96	0,04
A2	χ_{CC}	107	99	0,00	0,00	χ_{NC}	75	90	1,18	1,03
A2	χ_{SC}	41	-32	0,00	1,02					
B1(A')						q_{CH}	3098	2980	11,58	202,7
B1	q_{NH}	3177	3020	12,88	56,37	q_{CH}	3168	3018	21,04	92,43
B1	q_{CH}	3128	2971	9,96	132,6	α_{HCH}	1429	1392	3,05	1,79
B1	β_{CCH}	1313	1267	1,22	0,17	β_{CCH}	1301	1278	13,44	4,72
B1	β_{CCH}	1156	1125	2,37	0,02	β_{CCH}	1110	1088	0,53	6,56
B1	β_{CCH}	1011	985	0,14	7,48	β_{CNH}	812	786	37,37	1,53
B1	β_{CICH}	796	775	7,46	0,03	β_{CICH}	792	761	40,31	2,99
B1	χ_{CC}	108	100	11,61	0,01	χ_{CC}	173	162	4,42	0,13
B1	χ_{SC}	31	-67	0,00	0,06	χ_{NC}	41	46	1,12	0,04
B2(A'')						q_{CH}	3084	2964	1,57	1,48
B2	q_{NH}	3116	2987	0,56	4,57	q_{CH}	2977	2826	15,84	15,23
B2	q_{CH}	3078	2961	1,50	0,76	α_{HCH}	1524	1481	11,27	1,73
B2	α_{HCH}	1521	1462	6,93	2,43	α_{HCH}	1508	1467	14,05	3,17
B2	α_{HCH}	1516	1452	8,86	1,23	α_{HCH}	1500	1461	17,84	1,21
B2	β_{CCH}	1351	1310	9,06	0,74	β_{CCH}	1311	1282	16,51	25,91
B2	β_{SCH}	1248	1214	35,49	0,03	β_{CCH}	1275	1251	42,82	0,87
B2	Q_{CC}	1042	1012	15,95	7,32	γ_{HNC}	1147	1115	87,57	3,01
B2	Q_{SC}	762	742	7,26	28,12	Q_{CC}	1027	1012	17,89	6,18
B2	Q_{CCl}	717	698	91,16	0,42	Q_{CCl}	757	741	98,54	10,69
B2	β_{SCC}	332	324	3,43	1,25	Q_{NC}	433	428	4,09	0,30
B2	β_{CCCl}	203	203	9,67	0,09	β_{NCC}	223	219	6,68	0,07

Таблица 7.

Геометрические параметры фрагмента AsCl₂ в конформерах люизита*

Параметры	Конформеры			Эксперимент [8]
	Транс –	Цис –	1.1 –	
R (As-Cl)	2,23	2,23	2,22	2,20
A (CAsCl)	96,4	100,2	98,3	101,1
A (ClAsCl)	98,9	100,3	99,7	99,1
D(CCA _s Cl)*	130,1	51,2	129,4	–

Таблица 8

Сравнение частот колебаний (см⁻¹) фрагмента AsCl₂

№	Тип симмет.	Форма колебания	Транс-форма		Цис-форма		1.1-форма
			вэксп	ввыч	вэксп	ввыч	ввыч
1	A''	χ _{as} *	-	43	-	53	44
2	A'	β(CAsCl)	100	105	-	197	273
3	A'	γ(ClAsCl)	160	158	160	155	164
4	A''	β(CAsCl)	266	268	128	146	114
5	A''	Q(As-Cl)	368	377	368	366	381
6	A'	Q(As-Cl)	390	393	390	389	400

АВТОФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ПРИМЕНЕНИИ К ЗАДАЧАМ ДИАГНОСТИКИ НЕОПЛАЗИИ ГЛОТКИ И ГОРТАНИ

Афони́на О.И.¹, Фи́лина Е.В.², Ма́реев О.В.¹, Пра́вдин А.Б.²¹Саратовский государственный медицинский университет²Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

В работе представлен экспериментальный материал по *ex vivo* и *in vivo* автофлуоресценции различных новообразований глотки и гортани человека, анализ которого будет положен в основу разработки диагностических алгоритмов автофлуоресцентной биопсии новообразований этой локализации. Был разработан протокол диагностических исследований с регистрацией автофлуоресценции биотканей; произведена калибровка экспериментальной установки, применяемой в измерениях, по длинам волн и на спектральную чувствительность. В клинических условиях был апробирован метод оптической автофлуоресцентной биопсии.

Значительная чувствительность, универсальность и относительная простота реализации флуоресцентных методов привели к их широкому применению в биологии и медицине в качестве основы аналитических и диагностических методик [1].

В частности, регистрация автофлуоресценции биообъектов использовалась при диагностике атеросклеротических изменений сосудов [2]. Флуоресцентные исследования ткани миокарда позволили характеризовать тонус сердечной мышцы [3]. Автофлуоресцентная спектроскопия была применена при мониторинге заживления ран и ожогов [4]; была отмечена ее перспективность для исследования более однородных тканей глаза [5,6].

В литературе к настоящему времени сложилось устойчивое представление, что спектры автофлуоресценции патологических тканей существенно отличаются от спектров флуоресценции здоровой ткани, как по значению интенсивности, так и по форме. Интенсивность флуоресценции раковой ткани мала, а на границе здоровая ткань –

злокачественная опухоль интенсивность флуоресценции увеличивается [7,8]. Было обнаружено, что при развитии патологии уменьшается флуоресценция коллагена и увеличивается флуоресценция никотинамидадениндинуклеотида (НАДН), так же увеличивается поглощение тканью в областях 400-440 нм и 520-600 нм (полосы поглощения гемоглобина) [9]. Это можно рассматривать в качестве проявления изменения относительных концентраций данных веществ – метаболитов в ткани. В статье [8] приводятся данные об изменении химического состава ткани при различных патологиях, коррелирующие с работами [7,9].

В работе по применению флуоресцентной спектроскопии для гастроэнтерической диагностики [10] было отмечено, что участки опухоли со стороны слизистой оболочки люминесцируют слабее здоровой ткани, а поперечный срез глубоко проросшей в стенку желудка опухоли дает большую интенсивность флуоресценции, чем здоровая ткань. Авторы объясняют это тем, что клетки опухоли расположены более плотно, чем на поверхности слизистой оболочки, а так же неодинаковой экранировкой света люминесценции ткани гемоглобином кровеносных сосудов. Это является примером того, что на спектры автофлуоресценции оказывают влияние оптические свойства как исследуемой, так и окружающей ткани.

Имеется достаточно большое количество работ по автофлуоресцентному исследованию органов брюшной полости, но зачастую их результаты противоречивы. В работе [11] были проведены исследования по изучению зависимости интенсивности и спектра автофлуоресценции ткани печени от степени развития воспалительного процесса. Возбуждение флуоресценции осуществлялось излучением азотного лазера на длине волны $\lambda = 337,1$ нм. Однако работа носит описательный характер, никаких предположений о связи спектральных изменений с изменениями биохимического состава и структуры ткани, а также построение диагностических алгоритмов не проводилось.

Ранняя диагностика опухолевых образований гортани и ротоглотки играет центральную роль в сокращении смертности, вызванной раком этих органов. Поэтому объектом исследования с помощью спектрофлуориметрических методик стали различные патологические состояния гортани и миндалин. Например, диагностика папилломы и раннего рака гортани и бронхов с помощью визуализации флуоресценцией ткани и *in situ* спектрофотометрии [12]. Также были предприняты попытки проведения многовариантного анализа спектра флуоресценции тканей гортани [13].

В работе [14] исследовалась возможность на основе сопоставления флуоресценции нормальных тканей и злокачественных новообразований осуществить топическую диагностику ранних стадий рака гортани. Для экспериментов использовался гелий - кадмиевый лазер без применения фотодинамических препаратов. Авторы отмечают, что автофлуоресценция может быть полезным дополнительным методом диагностики злокачественных опухолей гортани

Из рассмотренной литературы видно, что флуоресцентные методики приобретают все большее распространение в качестве основы диагностических методов в медицине. Однако, работ по выявлению патологических изменений в глотке и гортани крайне мало, поэтому целью работы являлась адаптация метода автофлуоресцентной оптической биопсии с УФ-возбуждением к задачам обнаружения новообразований в данной области локализации на ранних стадиях, и его апробация в клинических условиях.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1, а общий вид приведен на рис. 2. Регистрация спектров автофлуоресценции проводилась с помощью спектроанализатора с оптоволоконным вводом LESA-5med. Для возбуждения флуоресценции использовался азотный лазер ЛГИ-505 (длина волны излучения 337 нм, частота повторения импульсов до 1 кГц, длительность импульса 6-10 нс).

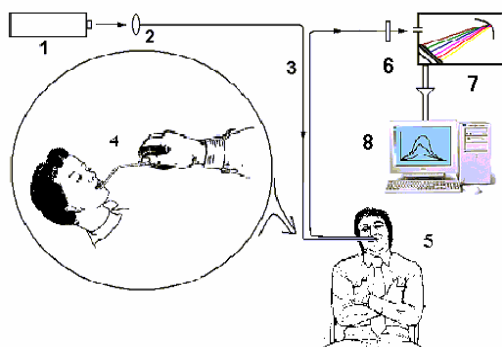


Рис. 1. Схема экспериментальной установки
 1– источник возбуждающего излучения - азотный лазер ЛГИ-505 ($\lambda = 337$ нм), 2– линза, 3 – волоконно-оптический зонд, 4 –гортанная насадка, 5 – пациент, 6 – фильтр, 7 – полихроматор LESA 5-МЕД, 8 –персональный компьютер.



Рис. 2. Общий вид диагностической установки

Для доставки возбуждающего излучения и сбора флуоресценции в областях гортанной локализации использовался рабочий инструмент с закрепленным в нем дистальным концом волоконно-оптического датчика. Он выполнен с учетом анатомического строения полости глотки и гортани в виде гортанной насадки для более удобного зондирования глубоко расположенных поверхностей.

Для калибровки спектроанализатора по длинам волн использовалась дейтериево-ртутно-гелиевая лампа ДРГС-12.

Калибровка прибора на спектральную чувствительность проводилась с использованием ленточной вольфрамовой лампы накаливания. Волоконно-оптический зонд помещался в суспензию $BaSO_4$ в воде, на входной торец освещающего волокна с помощью кварцевой линзы проецировали изображение центральной части вольфрамовой ленты накаливания и регистрировали спектр излучения данной лампы, рассеянного суспензией в принимающие волокна. Цветовая температура вольфрамовой лампы составляла 2750 К (определено в Саратовском центре метрологии и стандартизации).

По формуле Планка был рассчитан спектр энергетической светимости использованной эталонной ленточной лампы. Чувствительность прибора (коэффициент преобразования на данной длине волны) определялась как отношение интенсивности в спектре излучения ленточной вольфрамовой лампы, зарегистрированной на калибруемом приборе, к значению интенсивности в спектре энергетической светимости. В результате, во всех экспериментах истинная интенсивность флуоресценции образца (спектр автофлуоресценции) определялась как отношение зарегистрированной интенсивности автофлуоресценции ткани к величине коэффициента преобразования на данной длине волны. [15]

In vivo исследования проводились в клинике отоларингологии по протоколам, рекомендованным комитетом по этике ГОУ ВПО «Саратовский медицинский университет», и заключались в регистрации спектров автофлуоресценции с поверхности гортани и ротоглотки.

При проведении исследований ткань глотки зондировалась при помощи прямого световода, для исследования гортани использовалась гортанная насадка. Спектры регистрировали в условиях прямого контакта (касания) дистального конца оптоволоконного зонда с поверхностью слизистой. Для исследования выбирали несколько визуально различимых зон: центральная часть новообразования; периферия новообразования (зона визуальной границы со здоровой тканью); видимо неизменная ткань (здоровая). Для каждой локализации проводилось 3-4 измерения, полученные данные усреднялись.

В экспериментах участвовали двое: врач-ларинголог, который в ходе стандартной процедуры визуального обследования глотки или гортани позиционировал торец волоконно-оптического зонда в выбранных точках поверхности, и физик-исследователь, устанавливающий режим работы лазерной установки и регистрирующий спектры флуоресценции с помощью спектроанализатора.

При *ex vivo* наблюдениях исследовались кусочки ткани, полученные при биопсии, удаленные во время операциях опухоли и новообразования, а также гортань целиком, удаленная в ходе операции.

Перед измерениями препараты отмывались от видимых следов крови и слизи физиологическим раствором. Измерения проводились, по возможности, в таких же условиях касания образца торцом оптоволоконного зонда, как и измерения *in vivo*, не позже, чем через 20 часов после удаления участков ткани. Образцы при этом хранились в физиологическом растворе в холодильнике.

В настоящей работе были проведены исследования по изучению автофлуоресценции злокачественных и доброкачественных новообразований гортани и глотки в сравнении со здоровой тканью идентичной локализации. В исследовании принимали участие 25 больных от 22 до 68 лет. Проведенные гистологические исследования биоптатов установили у 7 пациентов злокачественный характер новообразований, у 9 пациентов доброкачественный характер новообразований.

Из 25 исследованных пациентов наиболее информативными оказались приведенные ниже результаты.

На рисунке 3 представлен спектр автофлуоресценции тканей больного 11, снятый с новообразования гортани. Последующий гистологический диагноз показал, что у пациента поражена правая ложная голосовая складка, в которой обнаружена рубцовая гиалинизированная ткань с отдельными мелкими очагами плоскоклеточного ороговевающего рака.

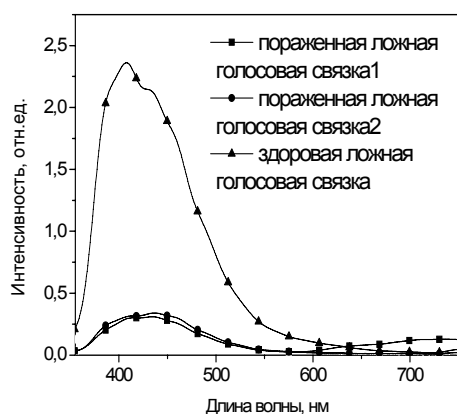


Рис. 3. Спектр автофлуоресценции новообразования ложной голосовой связки *in vivo*

Отмечается большая (практически на порядок) разница интенсивностей флуоресценции здоровой и измененной ткани, с характерными максимумами на 410-420 нм. Значительно сниженная интенсивность автофлуоресценции в очаге малигнизации является характерной особенностью всех проведенных нами измерений. Кроме этого необходимо отметить отсутствие реабсорбции гемоглобином автофлуоресценции пораженной области. Эти два показателя могут выступать в качестве перспективных диагностических параметров при разработке диагностического алгоритма автофлуоресцентного определения плоскоклеточного рака. Спектр автофлуоресценции области, пораженной злокачественной лимфомой, и реперной поверхности передней небной дужки у больного 14 демонстрирует ту же закономерность (рис. 4). Однако в случае этого типа опухоли можно говорить о том, что реабсорбция гемоглобином заметна в спектре автофлуоресценции лимфомы.

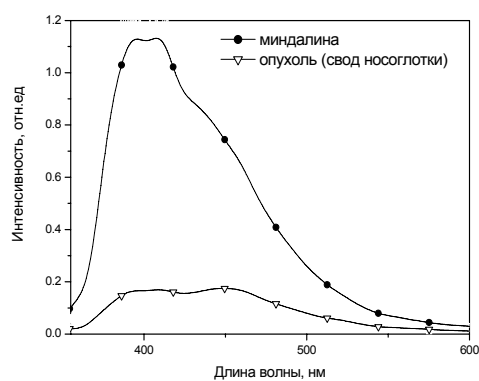


Рис. 4. Спектр автофлуоресценции новообразования носоглотки

Данные, полученные *ex vivo*, отличаются наличием минимумов в спектрах в положениях, соответствующих полосам поглощения гемоглобина. Это связано с неизбежным загрязнением образца кровью во время его удаления. Тем не менее, удается отметить те же отличия спектров автофлуоресценции измененной и граничной области, как, например, у больного 16 с инвертируемой папилломой (рис. 5).

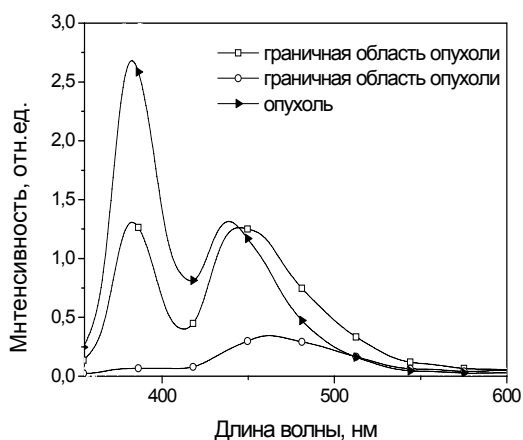


Рис. 5. Спектры автофлуоресценции тканей в случае папилломы

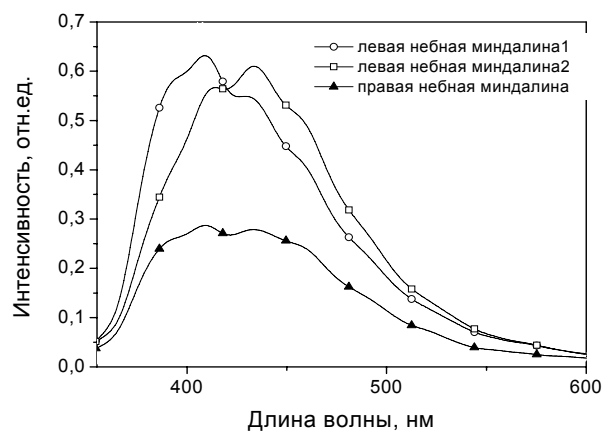


Рис. 6. Спектры автофлуоресценции четырех участков пораженной левой небной миндалины

Результаты гистологического исследования больного 8 с новообразованием на левой небной миндалине, показали, что это плоскоклеточный ороговевающий рак на фоне элементов тяжелой дисплазии. Автофлуоресцентные измерения показали, что правая здоровая небная миндалина флуоресцирует хуже, чем три участка пораженной ткани (рис. 6). Предположительно этот факт можно связать с тем, что исследование проводилось после лучевой терапии. Известно, что в глубине опухоли в основном веществе, клетках и волокнах стромы часто происходят дистрофические изменения — «мукоидизация», фибриноидное превращение, лизис коллагена, гиалиноз и т.п. Особенно резко эти изменения стромы бывают выражены после лучевой терапии и химиотерапии [16]. Однако пока остается не ясным, как эти изменения можно связывать с высокой интенсивностью автофлуоресценции пораженного участка по сравнению с тканью в норме.

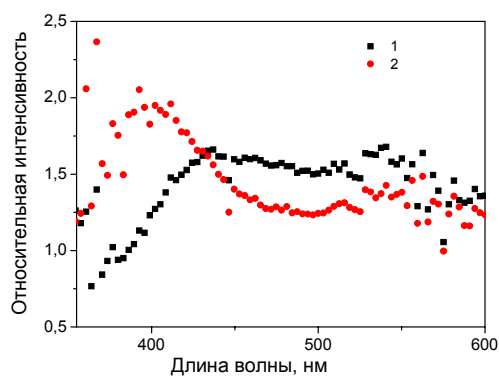


Рис. 7. Спектр автофлуоресценции интенсивности первого (1) и второго участков (2), деленные на интенсивность в спектре здоровой миндалины

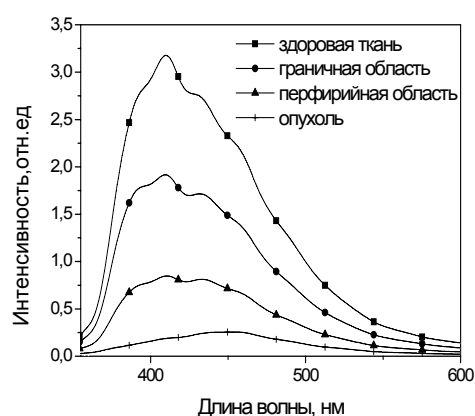


Рис. 8. Спектр автофлуоресценции рака гортани *in vivo*

Спектры пораженных участков левой небной миндалины оказались различны по форме. Если их разделить на спектр правой миндалины (здоровая ткань), то получим следующие

относительные спектры (рис. 7). Можно предполагать, что относительный спектр «2» соответствует участкам с гиперкератинизацией в то время как спектр типа «1» могут быть характерны для рубцовой ткани.

Больной 15 перенес ларингэктомию 10 лет назад по поводу рака гортани, удаление метастазов в лимфатических узлах. У него наблюдался язвообразный нарост по левой половине задней стенки глотки, диаметром около 2.5 см, неровные края, бугристая поверхность. Результаты гистологического исследования - плоскоклеточный ороговевающий рак с очагами распада. Мы снимали спектр с заднего свода глотки, двигаясь от здоровой ткани к центру опухоли (рис. 8)

Если разделить полученные результаты от пораженных участков на данные здоровых участков (то есть отнормировать спектры автофлуоресценции пораженных участков на спектры здоровой ткани), то получим зависимость, представленную на рисунке 9.

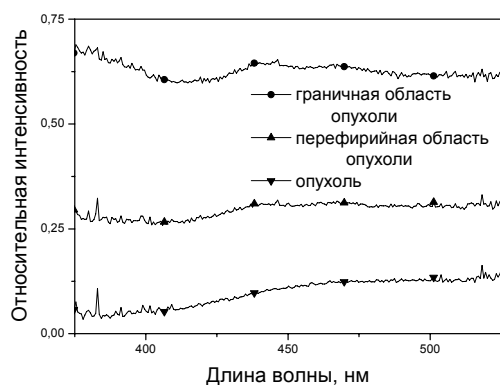


Рис. 9. Относительные спектры автофлуоресценции пораженных участков

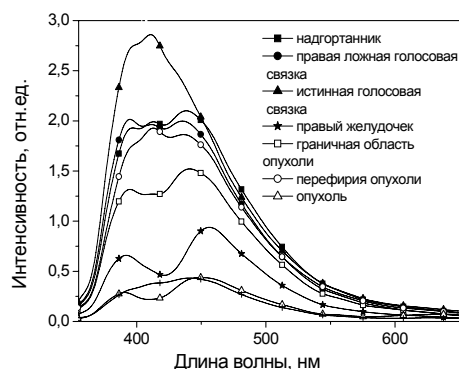


Рис. 10. Спектры автофлуоресценции различных участков пораженной гортани *ex vivo*.

Из рисунка видно, что на длине волны около 475 нм находится небольшой пик в случае граничной области опухоли, тогда как для центра и периферийной области он не наблюдается. Это можно связать с флуоресценцией никотинамидадениндинуклеотида. Спектр флуоресценции НАДН в водном растворе имеет максимум на 470 нм. Известно, что энергетическая атипия опухоли выражается в усилении гликолиза и угнетении дыхания [16]. Сигнал флуоресценции НАДН хорошо коррелирует с дыхательной функцией [17]. Этим фактом объясняется увеличение сигнала флуоресценции при ранней стадии развития раковой опухоли, а также на границе опухоли и здоровой ткани и практически отсутствие сигнала во внутренней области зрелой раковой опухоли.

Больной 22 перенес ларингэктомию по поводу рака гортани IV стадии. *Ex vivo* измерения проводились на удаленной гортани. На рис.10 представлены полученные спектры автофлуоресценции.

По данным гистологических исследований, на надгортаннике (спектр «1») заметен отек хряща, но элементы опухолевого роста не найдены. На правой ложной голосовой связки (спектр «2») находятся очаги гиперплазии плоского эпителия, но элементы опухолевого роста также не найдены. В истинной голосовой связки (спектр «3») выявлены гиперплазия желез, отек слизистой оболочки. Спектр автофлуоресценции «4» снят с пораженного плоскоклеточным ороговевающим раком участка с очагами распада, правый желудочек. Граничная область, в межскладочном пространстве - это спектр «5». «6» – средняя часть гортани между складками, визуальная зона перехода, обнаружен плоскоклеточный ороговевающий рак с очагами распада. Спектр автофлуоресценции «7» – просвет опухоли в подголосовую часть гортани, ткань с центральной части опухоли, плоскоклеточный ороговевающий рак с очагами распада. С целью детального выявления различий спектров автофлуоресценции были построены относительные спектры путем

нормировки спектров с различных участков на спектр заведомо непораженной ткани – спектр надгортанника. Результаты приведены на рис.11.

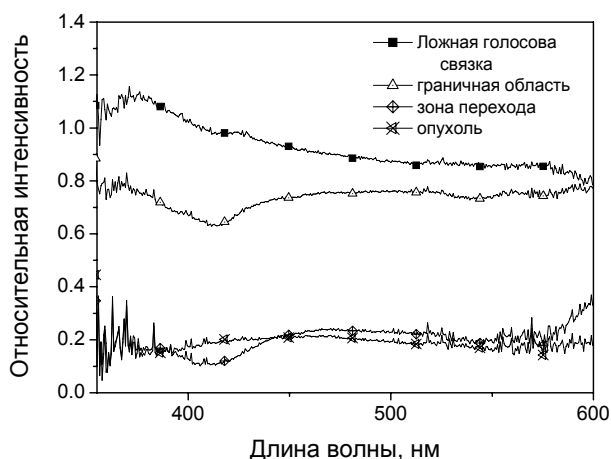


Рис. 11. Относительные спектры автофлуоресценции участков гортани *ex vivo* (больной 22).

Построенные относительные спектры автофлуоресценции, выявляют четкую корреляцию с результатами гистологического исследования: локализации, где обнаружены очаги плоскоклеточного рака, имеют интенсивность автофлуоресценции приблизительно в пять раз ниже, чем интенсивность флуоресценции не реперной неизменной области. Подозрительные участки, но гистологически неизменные имеют интенсивность автофлуоресценции сравнимую со здоровой тканью. В этом случае небольшое снижение интенсивности может быть связано с отеком и воспалительной гиперемией.

В ходе выполнения работы собран экспериментальный материал по *ex vivo* и *in vivo* автофлуоресценции различных новообразований глотки и гортани человека, анализ которого будет положен в основу разработки диагностических алгоритмов автофлуоресцентной биопсии новообразований этой локализации. Был разработан протокол диагностических исследований с регистрацией автофлуоресценции биотканей; произведена калибровка экспериментальной установки, применяемой в измерениях, по длинам волн и на спектральную чувствительность. Метод оптической автофлуоресцентной биопсии был апробирован в клинических условиях. Проведен начальный этап систематизации полученных спектров, соотнесения их с данными гистологических исследований и выявления закономерностей, отличающих спектр автофлуоресценции здоровой ткани и тканей с различным типом малигнизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-02-16740) и U.S. Civilian Research & Development Foundation for the Independent States of the Former Soviet Union (гранты № REC-006/SA-006-00, Annex N. 07, Appendix 11 и PG05-006-2).

Литература

1. Тучин В.В. Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях. – Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1998. – 384 с.
2. Ораевский А.А. и др. //Изв. АН СССР. Сер. Физическая. 1990. Т.54. №10. С. 1900.
3. Svanderg S. // Phys. Scripta. 1997. V. T72. P. 69.
4. Yang Y., Mitchel L.D., Alfano R.R. // J.Biomed. Opt. 1997. V. 2. N 1. P. 53.
5. Medical optical tomography: functional imaging and monitoring / Eds G.Muller, B.Chance, R.Alfano et al. Bellingham: SPIE. 1993. V. IS11.
6. Yappert M.C., Lal S., Borchman D. // Invest. Ophthal. Vis. Sci. 1992. V. 33. N 13. P.3555
7. Mahadevan M.F. et al // Lasers in surgeiy and medicine. 1993. V. 13. P. 647.
8. Richards-Kortum R. // Gynecologic Oncology. 1994. V. 52. P. 31.

9. Lohmann W., Mubmann J., Lohmann C., Kiinzel V. // J. of obstetrics & gynecology and reproductive biology. 1989. V. 31. P. 249.
10. Ramanujam N. et al. // Gynecologic Oncology. 1994. V. 52. P. 31.
11. Becauskienė M., Dosinas A. // Elektron. Ir elektrotech. 1996. V. 5. P. 13.
12. Соколов В., Жаркова Н., Филоненко Е. Флуоресцентная диагностика папилломы и раннего рака гортани и бронхов: комбинация флуоресцентного изображения и in situ спектрофотометрии // Труды 8 Международного конгресса Европейской медицинской лазерной ассоциации (EMLA), 2001, с.70.
13. Eker Ch., Rydell R., Svaberg K. // Lasers Surg. and Med. 2001. V.8. №3. P. 259.
14. Zargi M., Smid L., Fajdiga I. // Acta oto-laryngol. Suppl. 1997. V. 527. P. 125.
15. Lakowicz J.R., Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York.
16. Струков А.И., Серов В.В., Саркисов Д.С. Общая патология человека. – М.: Медицина, 1990.
17. Chance B. // Proc. SPIE. 1996. V. 2679. P.2.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ СПЕКЛ-МЕТРОЛОГИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МИКРОЦИРКУЛЯЦИИ КРОВИ В ГОЛОВНОМ МОЗГЕ

Ганилова Ю. А.^{а,б}, Ульянов С. С.^а

^аСаратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

^бСаратовский государственный медицинский университет

В данной статье представлены различные методы спекл-метрологии, которые могут быть использованы в биомедицинской диагностике микротоков головного мозга. Сравняются различные методы диагностики и спекл-имиджинга. Продемонстрированы преимущества и недостатки методов.

Введение

Различные методы оптики спеклов эффективно используются в биомедицинской диагностике для определения параметров движения различных биологических объектов. Доплеровская диагностика и техника спекл-интерферометрии применяются для измерений скорости и структуры потоков лимфы и крови, как в уединенном сосуде [1, 2, 3, 4], так и в капиллярной сети [5, 6] головного мозга.

Традиционная схема спекл-интерферометра может быть применена для анализа кардио-вибраций и мониторинга пульсовых волн [7], сердечных сокращений, офтальмологической диагностики [8].

Тем не менее, интересно отметить, что среди классических методов спекл-метрологии, есть по крайней мере четыре метода, которые позволяют измерить поток крови [9, 10, 11]. К таким методом относятся кросс-корреляционная диагностика [12, 13, 14], цифровая спекл фотография [15], электронная спекл-интерферометрия [16, 17] и электронная интерферометрия фазового сдвига [18, 19]. Упомянутые методы [20] могут быть использованы для оценки степени шероховатости поверхности, измерений величины продольного смещения, анализа нормальных и угловых вибраций и деформаций неоднородных поверхностей. Но, на практике, эти методы не используются для диагностики потоков крови в микрососудах головного мозга. В настоящее время опубликовано несколько статей, описывающих применение кросс-корреляционной техники в биомедицинской диагностике [21, 22]. Анализ контраста лазерных биоспеклов (техника LASCA [23]) используется для визуализации потоков крови в капиллярах; спекл-интерферометрия используется для мониторинга биотканей, включающих в себя различные структуры [24]. Различные области применения методов оптики спеклов и спекл-интерферометрии представлены в книге [25]. Но, авторы упомянутых статей не проводили детального сравнения возможностей этих методов.

Цель данной статьи привлечь внимание исследователей к методам, которые хорошо известны, но в настоящее время не используются достаточно широко для диагностики микроциркуляции головного мозга.

2. Методы: краткий обзор

2.1 Метод анализа контраста спекл-полей (LASCA)

Гидродинамические свойства потоков крови в микрососудах являются важным показателем состояния всей системы микроциркуляции крови в целом. Как известно, при прохождении когерентного света через случайные структуры ткани, рассеянное излучение приобретает пятнистый характер. Говорят, что формируются биоспеклы. Если биоткани содержат движущиеся рассеиватели (например, форменные элементы крови), то биоспеклы приобретают временные флуктуации – наблюдаются «динамика биоспеклов»

При исследовании микроскопических движений локальных рассеивателей в живых тканях и для решения практических задач диагностики нестационарных рассеивающих объектов используют статистический и корреляционный анализ динамических спеклов. Характерным примером подобных задач является исследование процесса микроциркуляции крови в поверхностных слоях тканей различных органов человека. При рассеянии когерентного излучения эритроцитами, формируется случайное динамическое оптическое поле как результат суперпозиции парциальных полей от отдельных частиц. В результате чего формируется спекл-картина. Локальный кровоток образует изменяющуюся во времени спекл-структуру (динамическую спекл-структуру). Принимая во внимание сложный характер движения элементарных рассеивателей по сети микрокапилляров, заключающийся в широком разбросе значений скорости движения рассеивателей и направлений движений, применяют метод динамической спекл-фотографии для мониторинга и визуализации микрососудов в тканях.

Для визуализации микропотока крови в сосудах головного мозга применяют теорию LASCA. В основе этого метода лежит контраст спекл поля, который вычисляется как^[26]:

$$V = \frac{\sqrt{\langle (I - \langle I \rangle)^2 \rangle}}{\langle I \rangle} = \frac{\sigma_I}{\langle I \rangle} \quad (1)$$

где $\langle I \rangle$ - среднее значение интенсивности:

Контраст спеклов характеризует глубину пространственной модуляции рассеянного поля. Он является аналогом видности интерференционных полос, которые наблюдаются при интерференции гладких полей.

Очевидно, что при использовании систем формирования изображения, в плоскости изображения временной контраст спеклов значительно ниже в областях, соответствующих положению рассеивателей, движущихся в предметной области. Таким образом, измерение контрастов биоспеклов открывает возможность для визуализации микрососудов

2.2. Применение методов усреднения и вычитания спекл-полей.

Один из методов устранения шумов из спекл-картин является усреднение по количеству реализаций. В нашем случае производилась запись изображения спекл-поля в течении 10 сек. Со временем задержки 5мсек. Полученное изображение разбивалось на отдельные фреймы, которые в дальнейшем и обрабатывались.

$$I(x, y) = \frac{\sum I_n(x, y)}{n},$$

где $I_n(x, y)$ - распределение интенсивности в каждом фрейме, n – номер фрейма.

Так же для уменьшения уровня шума и устранения статической составляющей спекл-изображения используют последовательное вычитание изображений. В этом случае интенсивность статической составляющей уменьшается, а интенсивность области, где наблюдается динамическое движение, увеличивается, за счет наложение полей.

3. Методы и материалы

При помощи спекл-картин можно изучать динамику кровотока в кровеносных сосудах головного мозга в этом случае для регистрации спекл - поля отраженного от биообъекта пучка лазера используют кинокамеру. Для данной работы мы использовали монохромную цифровую камеру (Phoenix PC 1280, MuTech, США). Время экспозиции составляло – 10 сек. Время задержки между двумя фреймами–0,05 сек.

Для чистоты эксперимента (поскольку нас интересовал кровоток головного мозга) у крысы был удален кожный покров. Полученное изображение разбивалось на отдельные кадры и обрабатывалось при помощи программ MathCAD.

Для исследования спеклов использовался микроскоп с когерентным освещением (см. Рис. 1).

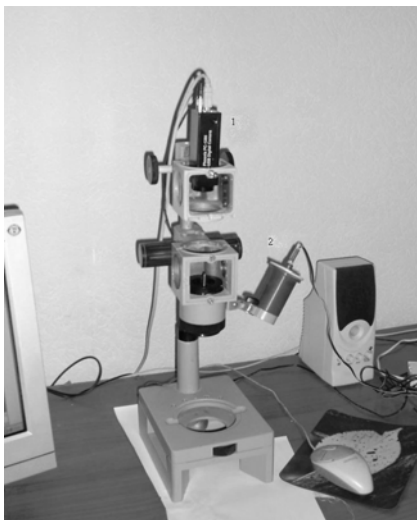


Рис.1. Экспериментальная установка.
(1) – цифровая камера, (2) – лазер

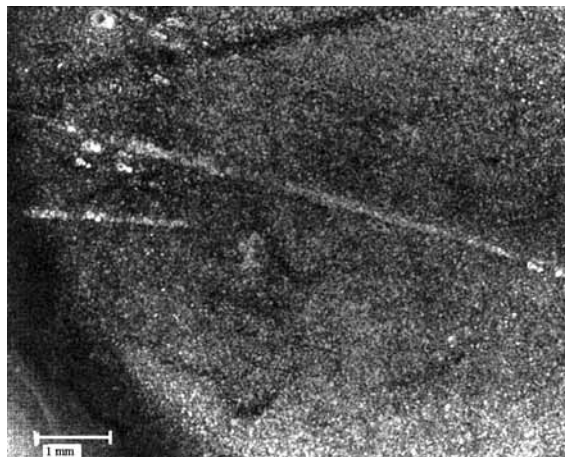


Рис. 2. Контраст спеклов при освещении лазерным пучком ($W=4 \times 4$; $L=0.3$)

4. Экспериментальные результаты

4.2 Контраст спекл - структур и обработка изображений

Регистрировалась последовательность изображений спекл-полей рассеянных в кровеносных сосудах головного мозга крысы. Размер регистрируемого изображения 1280×1024 пикселей. Временная задержка между регистрациями спекл-полей составляла 0,05 сек. После выполнения процедуры усреднения, пространственное двумерное распределение контраста спеклов преобразовывалась сверткой с окном в n -пикселей, с использованием преобразования Фурье. Ширина окна W составляло 4×4 пикселей. Контраст нормировался на среднее значение контраста (уровень L). Пространственное распределение контраста биоспелов представлено на Рис. 2 (для случая освещения коры головного мозга крысы гауссовым пучком).

4.3 Обработка спекл изображений методом усреднения и вычитания.

При использовании метода усреднения полученное изображение обрабатывалось в программной среде MathCAD. На рис. 3 представлен результат усреднения спекл-поля головного мозга по 60 реализациям спекл-поля (фреймам). Данный метод, как видно из рис. 4, не позволяет визуализировать микрососуды поскольку полученное спекл-поле, является суперпозицией спекл-полей находящихся на поверхности, а так же в глубине головного мозга.

Для уменьшения уровня шума и статической компоненты и нахождения области сосуда нами использовался метод вычитания изображения.

$$I(x, y) = I_k(x, y) - I_n(x, y)$$

Результат вычитаний изображений представлено на рис. 4.

Как показывают результаты, данный метод позволят уменьшить интенсивность статической составляющей. Принимая во внимание сложный характер движения элементарных рас-

сеивателей по сети микрокапилляров, заключающийся в широком разбросе значений скорости движения рассеивателей и направлений движений, данные методы нельзя применить для мониторинга и визуализации микрососудов в тканях расположенных в глубине из за сложной структуры сосудов расположенных на поверхности.

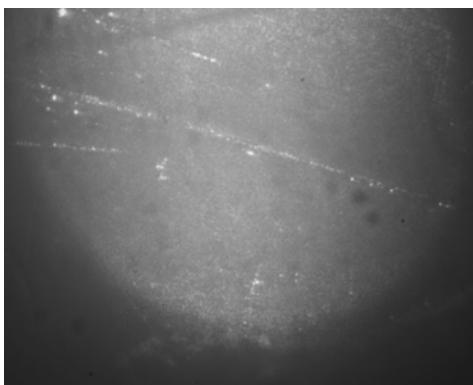


Рис 3. усреднение спекл-полей, полученных при освещении головного мозга крысы

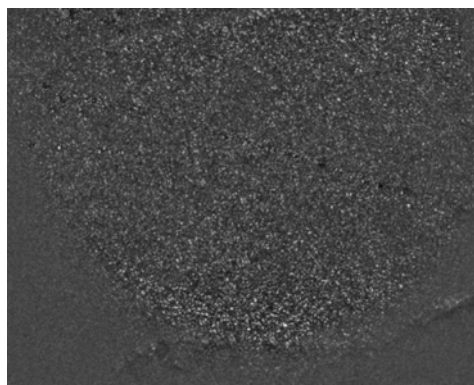


Рис. 4. Результат вычитания спекл-полей полученных при освещении когерентным пучком головного мозга.

5. Выводы

В данной работе мы применяли различные методы для визуализации сосудов расположенных глубоко внутри головного мозга. Полученные результаты позволяют сказать, применение методов усреднения и вычитания изображений не позволяют визуализировать сосуды, поскольку кровотоки в поверхностных слоях дает сильное зашумление изображения. И изображения полученные даже с интервалом в 1/150 сек будут некоррелированные между собой из-за сложных и разнонаправленных движений. Применение различных методов сглаживания изображения так же не дало желаемого результата. Однако применение теории LASCA позволила выделить отдельные сосуды, находящиеся в глубине головного мозга. Не четкая картина сосудов так же обусловлена процессами, протекающими в поверхностных слоях

Исследования выполнены при поддержке грантов РФФИ N04-04-48279, N03-04-39021 и 06-04-39016).

Литература

1. Riva C.E., Ross B. and Benedek G.B.// Invest. Ophthalmol 1972. V. **11**. P. 936.
2. Mishina H., Asakura T. and Nagai S.//Optics Communications 1974. V. **11**. P. 99.
3. Eiju T., Nagai M., Matsuda K. et al // Optical Engineering 1993. V. **32**. P. 15.
4. Ulyanov S.S.//Optical Engineering 1995. V.**34**. P. 2850.
5. Laser Doppler Blood Flowmetry, A. P. Shepherd, P. A. Oberg, eds., Kuwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1989.
6. Bioengineering of the Skin: Cutaneous Blood Flow and Erythema, E. Berardesca, P. Elsner, H. Maibach, Eds, CRC Press, New York, 1995.
7. Ulyanov S.S., Ryabukho V.P. and Tuchin V.V.// Optical Engineering 1994. V. **33**. P. 908.
8. Riva C.E., Grunwald J.E., Sinclair S.H., et al // Applied Optics 1981. V. **20**. N. 1. P.117.
9. Speckle Metrology, R.K. Erf, ed. Academic Press, New York, 1978.
10. Ennos A. E., Speckle interferometry, in: Laser Speckle and Related Phenomena ed J. C. Dainty, Springer, Berlin, 1975.
11. Jones R. and Wykes C. Holographic and Speckle Interferometry, Cambridge University Press, New York, 1989.
12. Ng T.W. and Yong W. B.// Meas. Sci. Technol. 2002. V. **13**. P. 803.
13. Yamaguchi I.// J. Phys. E: Sci. Instrum 1986. V. **19**. P. 944.
14. Kumar A. and Singh K.// J. Optics (Paris) 1996. V. **27**. N2. P. 53.

-
15. Iwai T. and Shigeta K.// Jpn. J. Appl. Phys. 1990. V.29. P.1099.
 16. Rastogi P. Digital Speckle Pattern Interferometry and Related Techniques, Chichester, Wiley Interscience Publication 2001.
 17. Juan B. Hurtado-Ramos, J. Blanco-Garcia, A. Fernandez et al.// Meas.Sci.Technol. 2001. V. 12. P. 644.
 18. Greivenkamp J. E. and Bruning J.H., Phase shifting interferometers, in: Optical Shop Testing, D. Malacara, ed., Wiley Interscience Publication, New York, 1991, pp 501–598.
 19. Bing Zhao // Meas. Sci. Technol. 1997. V. 8. P. 147.
 20. Golubentseva L.I., Ryabukho V.P. . Laser Interferometry, Saratov State University Publishers, Saratov, 1990.
 21. Kirkpatrick S. J., Cipolla M. J.//Journal of Biomedical Optics 2000. V. 5. N01. P. 62.
 22. Duncan D. D., Kirkpatrick S. J.// Journal of Biomedical Optics. 2001. V. 6. N 4. P. 418.
 23. Briers J. D., Richards G. J., Xiao-Wei He //Journal Biomedical Optics. 1999. V. 4. N 01. P. 164.
 24. Tuchin V.V. // Journal of Biomedical Optics. 1999. V. 4 . N 1. P. 106.
 25. Handbook of Optical Biomedical Diagnostics, Valery Tuchin, ed., SPIE Press, Bellingham, 2002.
 26. Briers J.D. and Webster S.//J. Biomed. Opt. 1996. V. 1. N2. P. 174.

МОДЫ РЕАЛЬНЫХ ОТКРЫТЫХ РЕЗОНАТОРОВ И УГЛОВАЯ РАСХОДИМОСТЬ ИЗЛУЧЕНИЯ ЛАЗЕРОВ

Любимов В.В.
ФГУП НПК «ГОИ им. С.И. Вавилова»
199034 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: vv_lyubimov@mail.ru

Систематически изложена волноводная теория открытых резонаторов, позволяющая находить приближенные аналитические формулы для расчета мод и потерь, не прибегая к методу последовательных приближений, а также результаты её применения к плоским, с наклоненными зеркалами, устойчивым и неустойчивым резонаторам. Продемонстрировано применение волноводной теории к учету плавных возмущений резонатора (как фазовых, так и амплитудных) на структуру мод и расходимость излучения, а также для учета влияния мелко-масштабных неоднородностей на потери и расходимость излучения лазеров.

Введение

Получивший наиболее широкое распространение подход к исследованию мод открытых резонаторов состоит в рассмотрении волны, распределение амплитуды и фазы на фронте которой установилось в результате многократного прохождения между зеркалами резонатора [1,2]. Тогда уравнение для моды в скалярном приближении дифракции Френеля для симметричного резонатора принимает вид

$$f(\xi, \eta) = e^{i\alpha} \iint_S K(\xi, \xi_1; \eta, \eta_1) f(\xi_1, \eta_1) d\xi_1 d\eta_1 \quad (1)$$

где
$$K(\xi, \xi_1; \eta, \eta_1) = \frac{1}{2\pi} \exp i \left[\frac{(\xi - \xi_1)^2}{2} + \frac{(\eta - \eta_1)^2}{2} + \Phi(\xi, \eta) + \Phi(\xi_1, \eta_1) - \frac{\pi}{2} \right], \quad \xi = 2x\sqrt{\frac{k}{b}},$$

$\eta = 2y\sqrt{\frac{k}{b}}$, x, y – декартовы координаты в плоскости перпендикулярной к оси резонатора, b –

расстояние между зеркалами, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ – волновое число, λ – длина волны генерации,

$\Phi(\xi, \eta) = kh(\xi, \eta)$, $h(\xi, \eta)$ – местное отступление зеркал от плоскопараллельности, $\lambda = kb - \pi q$, q – целое число полуволн, укладывающихся на длине b .

Первые успехи в решении уравнения (1) связаны с использованием численных расчетов по методу последовательных приближений [1], фактически моделирующем процесс установления амплитуды и фазы на фронте волны при многократном последовательном отражении от зеркал резонатора.

Достаточно рано выявились недостатки этого метода: плохая сходимость последовательных приближений при больших размерах зеркал; невозможность правильного истолкования внешне противоречивых результатов, например, при расчетах неустойчивых резонаторов с цилиндрическими [3] и сферическими [4] зеркалами; полная невозможность систематизации результатов расчетов мод резонаторов с мелкомасштабными неоднородностями.

1. Волноводная теория основных типов открытых резонаторов

Для преодоления указанных трудностей наиболее общим и эффективным оказался метод, предложенный Л.А. Вайнштейном для расчета мод в плоском резонаторе и в резонаторе со слегка заклоненными зеркалами [5]. Общая схема этого метода состоит в следующем:

1. Находятся решения уравнения (1) с бесконечными зеркалами, имеющие вид бегущих волн $w_1(\chi, \xi)$, $w_2(\chi, \xi)$. Формулы для волн $w_1(\chi, \xi)$, $w_2(\chi, \xi)$ получаются при установлении точного для резонаторов с плоскими и сферическими зеркалами [5] и приближенного соответствия для остальных случаев между интегральным уравнением (1) и дифференциальным уравнением второго порядка вида [6]

$$\frac{\partial^2 f(\xi, \eta)}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 f(\xi, \eta)}{\partial \eta^2} + [s^2 + 4\Phi_1(\xi, \eta)]f(\xi, \eta) = 0 \quad (2)$$

или для одномерных зеркал

$$\frac{\partial^2 f(\xi)}{\partial \xi^2} + [s^2 + 4\Phi_1(\xi)]f(\xi) = 0 \quad (2a)$$

$$s^2 \cong 2\chi, \quad \Phi_1(\xi, \eta) \cong \Phi(\xi, \eta).$$

Для резонатора с плоскими зеркалами и неоднородностями среды, зависящими от x, y , точным является уравнение (2), а уравнение (1) приближенным.

2. Решается вспомогательная задача о дифракции на краю полубесконечного волновода; при этом решение интегрального уравнения

$$f(\xi) = e^{i\chi} \int_{-M/2}^{\infty} K(\xi, \xi_1) f(\xi_1) d\xi_1 \quad (3)$$

где $M = 2d\sqrt{\frac{k}{b}}$, d - диаметр резонатора, ищется в виде волны, бегущей к открытому краю волновода $w_1(\chi_0, \xi)$, плюс суперпозиция волн, бегущих в обратном направлении

$$f(\xi) = w_1(\chi_0, \xi) + \sum_i R_{0j}^- w_2(\chi_j, \xi) \quad (4)$$

где $\chi_j = \chi_0 + 4\pi j$.

Аналогично решается задача об отражении и трансформации волны у второго края волновода.

В случае плоского резонатора решение уравнения (3) было получено методом факторизации [7]. Это решение послужило эталоном сравнения для приближенных методов, в дальнейшем оказавшихся пригодными для резонаторов со сферическими зеркалами и зеркалами более сложной формы.

Рассмотрим один из приближенных методов на примере плоского резонатора в котором $w_{1,2}(\chi, \xi) = e^{\pm is\xi}$. Для удобства сравнения с результатами расчета методом факторизации положим $\frac{M}{2} = 0$. Подставляя (4) в (3) и учитывая, что каждый член в формуле (4) удовлетворяет уравнению (1) с бесконечными пределами приходим к функциональному уравнению

$$\int_{-\infty}^0 K(\xi, \xi_1) [w_1(\chi_0, \xi_1) + \sum R_{0j}^- w_2(\chi_j, \xi_1)] d\xi_1 = 0, \quad (5)$$

в котором каждый член является возмущением, вносимым краем резонатора в волны $w_1(\chi_0, \xi) = e^{-is_0\xi}$ и $w_2(\chi_j, \xi) = e^{is_j\xi}$. Вычисление спектров этих возмущений дает

$$\int_0^{\infty} e^{-is\xi} d\xi \int_{-\infty}^0 K(\xi, \xi_1) e^{-is_0\xi_1} d\xi_1 = \frac{e^{\frac{i(s_0^2 - s^2)}{2}} F(s) - F(s_0)}{s + s_0}, \quad (6a)$$

$$\int_0^{\infty} e^{-is\xi} d\xi \int_{-\infty}^0 K(\xi, \xi_1) e^{-is_j\xi_1} d\xi_1 = \frac{e^{\frac{i(s_j^2 - s^2)}{2}} F(s) - F(s_j)}{s + s_j}, \quad (6б)$$

где $F(s) = \frac{e^{-\frac{i\pi}{4}}}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^s e^{\frac{it^2}{2}} dt$ - комплексный интеграл Френеля.

Из формул (6а, 6б) видно спектр возмущения волны, набегающий на край волновода монотонно убывает, а фаза нарастает квадратично с увеличением S , а спектры возмущения волн, движущихся от края представляют колокообразные функции с максимумами при $s = s_j$, причем ширины распределений спектров возмущений не перекрываются, а примыкают друг

к другу. Это наблюдение подсказывает, что можно получить достаточно точную оценку коэффициентов отражения трансформации полагая

$$R_{0j}^- = -\frac{\int_0^\infty e^{-is_j\xi} d\xi \int_{-\infty}^0 K(\xi, \xi_1) e^{-is_0\xi_1} d\xi_1}{\int_0^\infty e^{-is_j\xi} d\xi \int_{-\infty}^0 K(\xi, \xi_1) e^{-is_j\xi_1} d\xi_1}. \quad (7)$$

Из (7) следует, что

$$R_{00}^- = -\frac{F(s_0) - F(-s_0)}{2s_0 F'(s_0) - is_0 F(s_0)} \approx e^{i(1+i)\beta s_0} \approx -(1 + i0.886(i+1)s_0 - 0.91s_0^2 + \dots) \quad (8)$$

при $s_0 \ll 1$,

$$R_{0j}^- = -\frac{1}{F'(s_0) - is_j F(s_j)} \left[\frac{F(s_j) - F(s_0)}{s_j + s_0} \right] \approx -\frac{i}{(s_0 + s_j)s_j} \quad (9)$$

Ближе к точному решению

$$R_{00}^- = -[1 + 0.824i(1+i)s_0 - 0.68is^2 + \dots] \quad (8a)$$

получается R_{00}^- при вычислении из условия

$$\int_0^\infty (e^{-is_0\xi} + R_{00}^- e^{is_0\xi}) d\xi \int_{-\infty}^0 K(\xi, \xi_1) (e^{-is_0\xi_1} + R_{00}^- e^{is_0\xi_1}) d\xi_1 \quad (7a)$$

$$R_{00}^- = [1 + 0.816i(1+i)s_0 - 0.75is_0^2 + \dots] \quad (8б)$$

Это результат подсказывает, что при расчете R_{00}^- в устойчивом резонаторе за каустикой следует исходить из формулы:

$$\int_{-\frac{M}{2}}^{\frac{M}{2}} v_1(s^2, \xi) d\xi \int_{-\infty}^{\frac{M}{2}} K(\xi, \xi_1) [w_1(s^2, \xi_1) + R_{00}^- w_2(s^2, \xi_1)] d\xi_1 = 0, \quad (8в)$$

где $v_1(s_0^2, \xi) = (4(\gamma - \gamma^2)\xi^2 - s_0^2)^{\frac{1}{4}} \exp\left[-\int_{\xi}^{\xi_k} \sqrt{4(\gamma - \gamma^2)\tau^2 - s_0^2} d\tau\right]$ - решение уравнения (2a), затухающее за каустикой, ξ_k определяется из условия $4(\gamma - \gamma^2)\xi_k^2 - s_0^2 = 0$, и тогда

$$R_{00}^- = 1 - \frac{F(is_0^-) - F(-s_0^-)}{2s_0^- [F'(s_0^-) - is_0^- F(is_0^-)]} \approx \exp\left[-2 \int_{\frac{M}{2}}^{\xi_k} \sqrt{(\gamma - \gamma^2)\tau^2 - s_0^2} d\tau\right]. \quad (10)$$

При смещении края волновода с нуля формулы (8), (9) принимают вид [6]:

$$R_{00}^- = -\frac{w_1(s_{0k}^-, -\frac{M}{2})}{w_2(s_{0k}^-, -\frac{M}{2})} \frac{F(s_{0k}^-) - F(-s_{0k}^-)}{2s_{0k}^- [F'(s_{0k}^-) - is_{0k}^- F(s_{0k}^-)]} \approx -\frac{w_1(s_{0k}^-, -\frac{M}{2})}{w_2(s_{0k}^-, -\frac{M}{2})} e^{i(1+i)\beta s_{0k}^-}, \quad (8г)$$

$$R_{0j}^- = -\frac{w_1(s_{0k}^-, -\frac{M}{2})}{w_2(s_{jk}^-, -\frac{M}{2})} \frac{F(s_{jk}^-) - F(-s_{0k}^-)}{[F'(s_{0k}^-) - is_{jk}^- F(s_{jk}^-)](s_{0k}^- + s_{jk}^-)} \approx -\frac{w_1}{w_2} \frac{i}{(s_0 + s_j)s_j}. \quad (9в)$$

Аналогичный вид имеют формулы для коэффициентов отражения и трансформации для второго края резонатора:

$$R_{00}^+ = -\frac{w_2(s_{0k}^+, -\frac{M}{2})}{w_1(s_{0k}^+, -\frac{M}{2})} \frac{F(s_{0k}^+) - F(-s_{0k}^+)}{2s_{0k}^+ [F'(s_{0k}^+) - is_{0k}^+ F(s_{0k}^+)]} \approx -\frac{w_2(s_{0k}^+, -\frac{M}{2})}{w_1(s_{0k}^+, -\frac{M}{2})} e^{i(1+i)\beta s_{0k}^+}, \quad (8д)$$

$$R_{0j}^+ = -\frac{w_2(s_{0k}^+, -\frac{M}{2})}{w_1(s_{jk}^+, -\frac{M}{2})} \frac{F(s_{jk}^+) - F(-s_{0k}^+)}{[F'(s_{0k}^+) - is_{jk}^+ F(s_{jk}^+)](s_{0k}^+ + s_{jk}^+)} \approx -\frac{w_1}{w_2} \frac{i}{(s_0 + s_j)s_j}. \quad (9\Gamma)$$

Для расчета мод открытых резонаторов при пренебрежении трансформацией волн используются также импедансные граничные условия

$$\frac{f'(-\frac{M}{2})}{f(-\frac{M}{2})} = \frac{1-i}{\beta}; \quad \frac{f'(\frac{M}{2})}{f(\frac{M}{2})} = -\frac{1-i}{\beta} \quad (11)$$

где $\beta = 0.824$. Первоначально условия (11) были использованы для расчета мод плоского резонатора при $s_0 \ll 1$. Позднее эти условия были использованы для расчета мод асимметричного неустойчивого резонатора, при расположении одного из краев вблизи от оси резонатора [8].

Решение интегрального уравнения (1) при ограниченных зеркалах и отсутствии на поверхности зеркал участков, эквивалентных потенциальному барьеру, представляется в виде:

$$f(\xi) = \sum_j [a_j^+ w_2(s_j, \xi) + a_j^- w_1(s_j, \xi)]. \quad (12)$$

В лазерах при $M \gg 1$ отражение и трансформацию волн можно рассматривать на каждом краю отдельно. При пренебрежении трансформациями ($j \rightarrow 0, j \rightarrow h$) получаются формулы

для определения $s_0, a_0^+ / a_0^-, a_j^+ / a_0^-, a_j^- / a_0^+$:

$$\left. \begin{aligned} a_j^- &= R_{0j}^+ a_0^+ \\ a_j^+ &= R_{0j}^- a_0^- \\ a_0^+ &= R_{00}^- a_0^- \\ R_{00}^+ R_{00}^- &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Построенные решения для мод основных типов открытых резонаторов, встречающихся на практике сведены в таблице 1.

Очень наглядно характеристические уравнения для собственной пространственной частоты s_p может быть представлено в ВКБ-приближении

$$i(1+i)\beta \sqrt{s_p^2 + 4kh\left(-\frac{M}{2}\right)} + 2i \int_{\frac{M}{2}}^{\frac{M}{2}} \sqrt{s_p^2 + 4kh(\xi)} d\xi + (1+i)\beta \sqrt{s_p^2 + 4kh\left(\frac{M}{2}\right)} = 2\pi ip \quad (14)$$

в случае отсутствия каустик на поверхности зеркал [6]. Уравнение (14) при $h(\xi) = 0$ соответствует плоскому резонатору (табл. 1).

При наличии одной каустики (заклоненные зеркала):

$$i(1+i)\beta \sqrt{s_p^2 + 4kh\left(-\frac{M}{2}\right)} + 2i \left(\int_{\frac{M}{2}}^{\xi_k} \sqrt{s_p^2 + 4kh(\xi)} d\xi + \frac{\pi}{4} \right) = 2\pi i(p - \frac{1}{4}) \quad (15)$$

где ξ_k определяется из условия $s_p^2 + 4kh(\xi_k) = 0$, в (13) пренебрегаем потерями на краю за каустикой (ξ_k) [6,9,10]. Уравнение (15) при $h(\xi) = \alpha\xi$ соответствует резонатору с заклоненными зеркалами (табл. 1).

Для устойчивых резонаторов [6,10]

$$\ln R_{00}^- + 2i \int_{\xi_{k1}}^{\xi_{k2}} \sqrt{s^2 + 4kh(\xi)} d\xi + \ln R_{00}^+ = 2\pi i(p - \frac{1}{2}). \quad (16)$$

При $h(\xi) = -\gamma\xi^2$ уравнение (16) соответствует устойчивому резонатору.

Из уравнения (16) видно, что в устойчивых резонаторах дифракция на краю резонатора приводит не только к потерям, но и к поправке к индексу функции Эрмита*, обычно принимаемому целочисленным. Причем эта поправка стремится к нулю при увеличении M к бесконечности (удалению края резонатора от каустики).

ВКБ-приближение не удастся применить к неустойчивым резонаторам, т.к. в них волны $w_{1,2}(s^2, \xi)$ проходят от одного края зеркала до другого частично отражаясь и частично проходя через две действительных или 2 мнимых каустики. Аппарат для описания этого процесса в ВКБ-приближении не существует и для расчета мод и их потерь необходимо использование теории функций Вебера произвольного индекса на комплексной плоскости для цилиндрических зеркал или функций параболоида вращения для сферических зеркал [9].

В случае цилиндрических зеркал симметричное решение уравнения (1) при $\xi < 0$ имеет вид:

$$f_s(\xi) = A_s(\nu)w_1(\nu, \xi) + B(\nu)w_2(\nu, \xi) \quad (17)$$

где
$$A_s(\nu) = (2\sqrt{\gamma + \gamma^2})^\nu 2 \cos \frac{\pi\nu}{2} e^{i\pi\nu/4}, \quad B(\nu) = -\frac{\sqrt{2\pi}}{\tilde{A}(-\nu)} (2\sqrt{\gamma + \gamma^2})^{-\nu-1} e^{i\pi\nu/4 - i3\pi/4},$$

$w_1(\nu, \xi) = (-\xi)^\nu \exp(i\sqrt{\gamma + \gamma^2})\xi^2$, $w_2(\nu, \xi) = (-\xi)^{-\nu-1} \exp(-i\sqrt{\gamma + \gamma^2})\xi^2$, а антисимметричное решение уравнения (1) имеет вид

$$f_a(\xi) = A_a(\nu)w_1(\nu, \xi) + B(\nu)w_2(\nu, \xi), \quad (18)$$

где
$$A_a(\nu) = -2i(2\sqrt{\gamma + \gamma^2})^\nu \sin \frac{2\pi}{2} e^{\frac{i\pi\nu}{4}}.$$

При этом для определения величины ν волны $w_1(\nu, \xi)$ и $w_2(\nu, \xi)$ связываются коэффициентом отражения R_{00}^- от края зеркала (табл 1).

В резонаторе со сферическими зеркалами решение уравнения (1), ограниченное на оси, имеет вид:

$$f(\rho) = e^{in\varphi} M_{\frac{\nu-1}{2}, \frac{n}{4+2}}(2i\sqrt{(\gamma + \gamma^2)\rho}) = e^{in\varphi} \rho^{-1} \left[\frac{\exp \frac{-i\pi(n+1)}{4}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2} + \frac{\nu}{2} + \frac{1}{4}\right)} w_1(s^2, \rho) + \frac{\exp \frac{-i\pi(n+1)}{4}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2} - \frac{\nu}{2} - \frac{1}{4}\right)} w_2(s^2, \rho) \right] \quad (19)$$

где

$$w_1(s^2, \rho) = 2i\sqrt{(\gamma + \gamma^2)\rho^2}^{\frac{\nu+1}{2}} \exp i\sqrt{(\gamma + \gamma^2)\rho^2}; \quad w_2(s^2, \rho) = 2i\sqrt{(\gamma + \gamma^2)\rho^2}^{\frac{\nu-1}{2}} \exp -i\sqrt{(\gamma + \gamma^2)\rho^2}.$$

Связывая волны $w_1(s^2, \rho)$ и $w_2(s^2, \rho)$ коэффициентом отражения, получаем уравнение для определения ν (табл. 1). При получении уравнений для параметров ν , определяющих пространственную частоту, пренебрегалось трансформацией волны.

В плоском и устойчивом резонаторах это допустимо, т.к. $1 - |R_{00}^\pm|^2 \ll 1$ и $|R_{0j}^\pm|^2 \ll 1$. В резонаторе с заклоненными зеркалами трансформированные волны незначительны при перекосах меньших $\lambda/4$. При больших перекосах угловое распределение, вследствие интерференции основной и трансформированных волн, распадается на отдельные максимумы, угол между которыми равен углу между зеркалами. В неустойчивом $|R_{00}| \approx |R_{0j}| \ll 1$, но зато путь

* Понятие функции Эрмита используется на действительной оси и при целых индексах. На комплексной плоскости и при нецелых ν используется функция Вебера.

лучей для основной волны много больше, чем у трансформированной, и отношение амплитуды $w_1(\chi_j, -\frac{M}{2})$ к амплитуде $w_1(\chi_0, -\frac{M}{2})$

$$a_j A(\nu_j) w_1(\chi_j, -\frac{M}{2}) / a_0 A(\nu_0) w_1(\chi_0, -\frac{M}{2}) = \frac{(\cos \pi \nu_j / 2) \Gamma(-\nu_j)}{(\cos \pi \nu_0 / 2) \Gamma(-\nu_0)} \ll 1 \quad (20)$$

при $|\nu_0| \ll 1$ [12].

Таким образом, уравнение для расчета ν из таблицы 1 справедливо для расчета основной моды и ближайших к нему. Если рассматривать изменение мод при увеличении размеров зеркал и одновременном сохранении числа полупериодов, укладываемых на поверхности зеркала (число p в формуле для ν , табл. 1), то как видно из рис. 1 увеличение размера зеркал будет сопровождаться монотонным ростом величины $\arg \exp i\chi$ и при $\arg \exp i\chi = \pi$ оказывается, что $|\operatorname{Re} \chi_0| = |\operatorname{Re} \chi_1|$, а при дальнейшем увеличении размеров зеркал $|\operatorname{Re} \chi_0| > |\operatorname{Re} \chi_1|$. Это означает, что начиная с этого размера зеркал отраженная и трансформированная волны меняются ролями, что приводит в численных расчетах к обособлению группы мод близких по потерям к основной и число этих мод (Δp) составляет:

$$\Delta p = \frac{\ln \sqrt{\gamma + \gamma^2} M^2 / 2}{\ln m} \quad (21)$$

Расчет потерь из характеристического уравнения в табл. 1 дает минимальное значение потерь для этой группы мод, а расчет потерь моды, состоящей из волны $w_1(s_0^2, \xi)$ и $w_1(s_1^2, \xi)$ дает максимальное значение потерь в этой группе мод. Что было подтверждено сравнением аналитического расчета [13] с численным расчетом [14].

Сопоставление характеристических уравнений для неустойчивых резонаторов с цилиндрическими зеркалами (сферическими зеркалами с прямоугольной апертурой) для неустойчивых со сферическими зеркалами и круглой апертурой показало, что в первом случае от этой группы при [14]

$$\frac{\ln \sqrt{\gamma + \gamma^2} M}{\sqrt[4]{\gamma + \gamma^2}} = \frac{\pi}{2} \sqrt{\gamma + \gamma^2} \quad (22)$$

отделяется мода, потери которой почти равны геометрическим, а во втором для аналогичного обособления одной моды требуется дополнительное ослабление ($B_{кр}$) коэффициента отражения (R_{00}) от края резонатора:

$$B_{\epsilon\theta} \leq \frac{\ln m}{e \ln \sqrt{\gamma + \gamma^2} M^2 / 2} \quad (21)$$

Что требует ширины зоны плавного спада коэффициента отражения зеркала на полтора порядка большей, чем первоначально предполагалось [15]. Кроме плавного спада коэффициента отражения на краю зеркала для ослабления отраженной волны $w_2(\chi_0, \xi)$ предложены фазовая аподизация [16] и зубчатая диафрагма [17]. Последний способ оказался наиболее удобным для практической реализации. Таким образом, различие в характеристических уравнениях для резонаторов с цилиндрическими и сферическими зеркалами дало объяснение качественному различию в численных расчетах [3] и [4]. С недостаточным снижением R_{00} был связан низкий порог самовозбуждения телескопического усилителя с небольшим отверстием в одном из зеркал [18], практически не отличавшийся от порога генерации телескопического резонатора. Для предотвращения самовозбуждения телескопического усилителя требовалось отверстие размером $(\gamma + \gamma^2) M_1^2 \cong 4\pi$, достаточное для подавления всей обособленной группы мод [19].

Волноводная теория легко учитывает не только дифракцию на краю зеркала, но и отражение от мишени при лазерной резке металла. Для рассмотрения увеличения расходимо-

сти достаточно учесть, что коэффициент отражения металла быстро падает с ростом температуры. Тогда в характеристическом уравнении достаточно заменить дифракционный коэффициент отражения (R_{00}) от края зеркала на коэффициент отражения от холодного металла R_j , а учитывая, что должны возбуждаться все моды потери которых равны геометрическим $(1 - \frac{1}{m^2})$, (m – увеличение резонатора), получаем для ширины углового распределения в системе лазер-мишень:

$$2\theta = |R| \frac{Dm}{R_1}, \quad (24)$$

где D – диаметр лазера, R_1 – радиус кривизны вогнутого зеркала.

На рис. 2 представлены спектры собственных частот мод основных типов резонаторов.

Таким образом, применительно к неустойчивым резонаторам волноводная теория смогла не только дать полное аналитическое описание структуры мод неустойчивых резонаторов всех типов, но и разъяснить видимое противоречие между расчетами мод и потерь неустойчивых резонаторов с цилиндрическими [3] и сферическими [4] зеркалами, и уверенно рассчитывать улучшение селективных свойств этих резонаторов при использовании различных приемов [14,17].

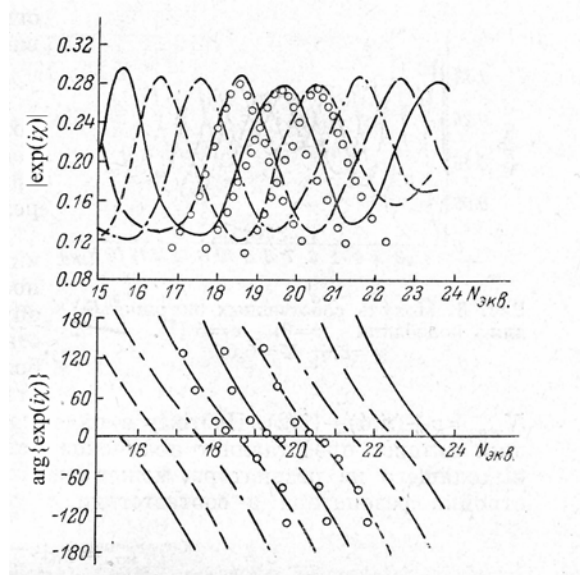


Рис. 1. Модуль и фаза собственных значений $e^{i\chi}$ для низших симметричных типов колебаний ($n=0$) при $m=5$

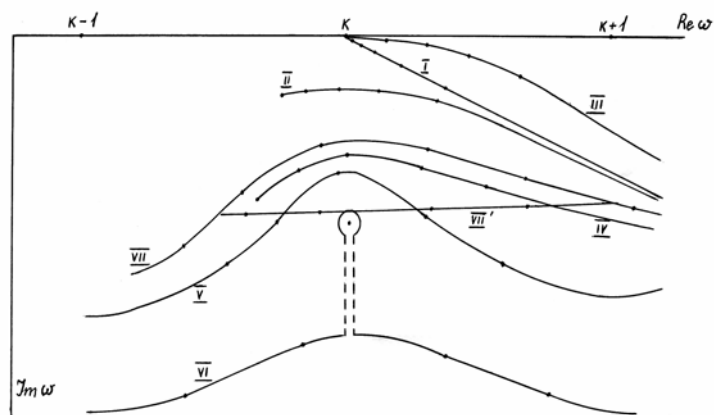


Рис. 2. Спектр собственных частот резонаторов различных типов: I – плоский резонатор, II – резонатор с заклоненными зеркалами, III – устойчивый резонатор, IV – неустойчивый резонатор при стреле прогиба зеркал $< \frac{\lambda}{4}$, V – неустойчивый резонатор при стреле прогиба зеркал $> \frac{\lambda}{4}$, VI – неустойчивый резонатор при изоляции основного колебания, VII, VII' – неустойчивый резонатор при наличии отражения от мишени

2. Влияние плавных неоднородностей на структуру мод резонатора близкого к плоскому

Начнем с неоднородностей коэффициента усиления в активной среде. С таким случаем встретились при исследовании конкуренции мод в процессе генерации [20] с активным элементом, имевшим сечение 5мм*95мм. Активный элемент резонатора с плоскими зеркалами обладал слабой положительной линзой ($F=600m$), т.е. этот резонатор должен рассматриваться как устойчивый, и действительно в первом пичке распределение интенсивности со-

ответствовало основной моде устойчивого резонатора (рис. 3а), однако в последующих пичках распределение интенсивности не имело ничего общего с модами устойчивого резонатора. В данном случае это связано с тем, что первый пичок приводит к такому снижению инверсной населенности в зоне прошедшей генерации, что волна устойчивого резонатора в этой зоне затухает, и в последующих пичках зона генерации постепенно смещается к краю, пока в центре не восстановится инверсная населенность.

Для обеспечения генерации на всем сечении резонатора необходимо увеличить дифракционные потери резонатора до величины, превышающей неоднородность коэффициента усиления, возникающую в процессе генерации или накачки. Действительно, заклон одного из зеркал на $2''$ обеспечил генерацию на всем сечении резонатора (рис.3б). Понимание этой закономерности позволило в моноимпульсном рубиновом лазере с пассивным затвором, используя заклон зеркал, увеличить энергию генерации в 3 раза за счет увеличения генерирующего участка [21]. На рис. 4 показано распределение коэффициента усиления по сечению, а на рис. 5 продемонстрирован рост генерирующего участка при заклоне зеркал.

Более сложный случай встретился в фотодиссоциативном лазере на C_3F_7J [22,23]. Дело в том, что распределение коэффициента усиления в активной среде устанавливается в результате равновесия между поглощаемой мощностью накачки и снимаемой в тоже время инверсной населенности. Это приводит к необходимости решить систему из двух уравнений: 1) уравнение для моды (2а) и 2) уравнение баланса инверсной населенности:

$$|f(\xi)|^2 \sim \frac{\kappa_n(\xi) - \kappa(\xi)}{\kappa(\xi)} \quad (25)$$

$\kappa_n(\xi)$ – распределение коэффициента усиления в отсутствие генерации, $\kappa(\xi)$ – во время генерации и при наличии неоднородной активной среды, которая возникает в результате диссоциации фреона.

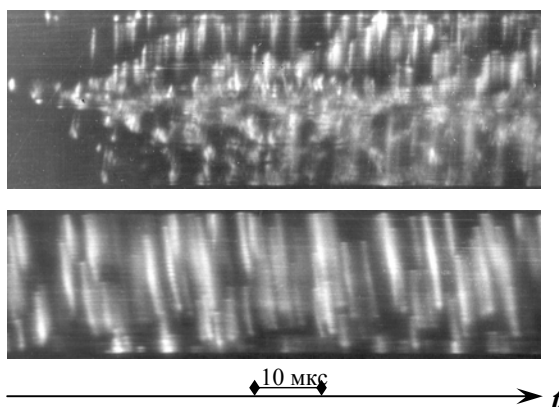


Рис 3. Фрагмент развертки во времени картины поля излучения на зеркале ОКГ при длине резонатора 40 см и апертуре 95x5 мм (а) и 50x5 мм (б)

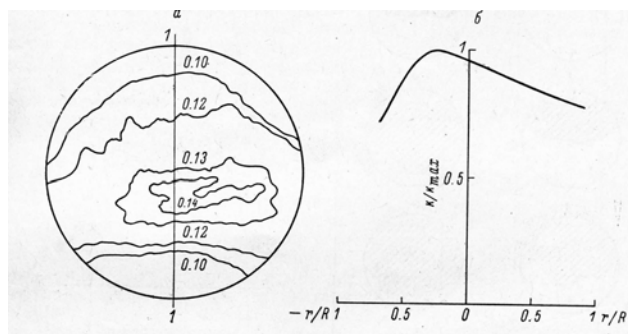


Рис. 4. Распределение коэффициента усиления в активном элементе а - по сечению активного элемента, б – в направлении максимальной прокачки (сечение 1-1 на рис. 1, а)

Принимая распределение коэффициента преломления как известное из эксперимента, характеризуя его эквивалентной деформацией зеркал, и учитывая, что амплитуда волны движущейся от каустики к краю резонатора много больше амплитуды встречной волны, получаем уравнения:

$$\frac{\kappa_n(\xi) - \kappa(\xi)}{\kappa(\xi)} \sim \sim (s_0^2 + 4 \operatorname{Re} kh(\xi) - i\kappa(\xi) - \rho) b_1^{1/2} \exp - 2 \operatorname{Im} \int_{\xi_k}^{\xi} \sqrt{[s_0^2 + 4 \operatorname{Re} kh(\tau) - i\kappa(\tau) \rho] b_1} d\tau \quad (26)$$

где $\rho = \ln R / 2b_1$, R – коэффициент отражения зеркал, b_1 – длина активной среды.

Из (26) после логарифмирования и дифференцирования при $\kappa - \rho \ll \rho$ и $(\kappa - \rho)b_1 \ll s^2 + 4 \operatorname{Re} kh$ получается:

$$(\kappa(\xi) - \rho)b_1 \cong \frac{2 \operatorname{Re} kh'}{\sqrt{s_0^2 + 4 \operatorname{Re} kh}} + \frac{\kappa'_n \sqrt{s_0^2 + 4 \operatorname{Re} kh}}{\kappa_n - \rho} \quad (27)$$

где $(\kappa(\xi) - \rho)$ – входит в общий баланс энергии как локальные потери, имеющие в каждой точке сечения резонатора свое значение, и определяющие распределение генерации по сечению.

Полученный результат оказался в хорошем согласии с экспериментом [22].

Рассмотрим влияние деформации зеркал (неоднородности среды) резонатора, близкого к плоскому, на угловое распределение излучения. В тех случаях, когда ширина углового распределения излучения лазера значительно больше дифракционного предела (λ / d), используя методы волноводной теории с привлечением экспериментальных данных о процессе генерации, можно оценить угловое распределение излучения лазеров [24].

Для этого запишем решение уравнений (1), (2) типа бегущей волны в виде:

$$f(\xi, \eta) = e^{iU(\xi, \eta)} \quad (28)$$

подставляя (28) в (1) и разлагая $U(\xi, \eta)$ в ряд по степеням $(\xi - \xi_1), (\eta - \eta_1)$ в окрестностях точки ξ, η и, вычисляя интеграл методом перевала, получаем уравнение для определения $U(\xi, \eta)$:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)^2 + \left(\frac{\partial U}{\partial \eta}\right)^2 = s^2 + 4kh(\xi, \eta) \quad (29)$$

где $s^2 = 2\chi$. Как это не неожиданно, уравнения (29) оказывается достаточно для оценки углового распределения без его решения. Действительно, величина $\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)^2 + \left(\frac{\partial U}{\partial \eta}\right)^2$ определяет конус, на котором могут лежать лучи, выходящие из точки с координатами ξ, η , причем угол θ между осью резонатора и поверхностью конуса составляет:

$$\theta = \operatorname{Re} \sqrt{\frac{s^2}{kb} + \frac{4h}{b}} \quad (30)$$

и для усредненной силы света $\langle I(\theta) \rangle$ в телесном угле $2\pi\theta d\theta$ можно записать уравнение:

$$2\pi \langle I(\theta) \rangle \theta d\theta = \langle |f|^2 \rangle dS \quad (31)$$

где dS – дифференциал площади зеркала между кривыми $\theta = \operatorname{Re} \sqrt{\frac{s^2}{kb} + \frac{4h}{b}}$ и

$\theta + d\theta = \left| \operatorname{Re} \sqrt{\frac{s^2}{kb} + \frac{4h}{b}} \right|$. Усреднение $|f|^2$ производится по дифференциалу площади dS .

В важном случае свободной генерации при большом превышении над порогом величину $\operatorname{Re} s^2$ можно оценить из условия отсутствия в поперечном сечении негенерирующих участков $\frac{\operatorname{Re} s^2}{kb} + \frac{4h \min}{b} = 0$, и тогда

$$\theta = \left| \sqrt{\frac{4h(x, y)}{b} - \frac{4h \min}{b}} \right| \quad (32)$$

При этом пренебрегается «квантованием» s^2 , что вполне допустимо, если ширина диаграммы направленности на порядок превосходит дифракционный предел. В твердотельных лазерах, у которых распределение накачки достаточно равномерно, $|f|^2$ можно положить постоянным

во всем сечении. В случае слабой сферичности зеркал расчет по (31) приводит прямоугольному угловому распределению с шириной определяемой (32). Для сравнения более интересен сложный случай заклона зеркал (рис.6). Из рис.6 видно, что и в этом случае довольно грубая формула (31) достаточно хорошо согласуется с экспериментом.

В неустойчивом резонаторе учет отступлений зеркал от сферичности (h_1) приводит к формуле [6]

$$\theta = \frac{h_1}{D(m-1)}. \quad (33)$$

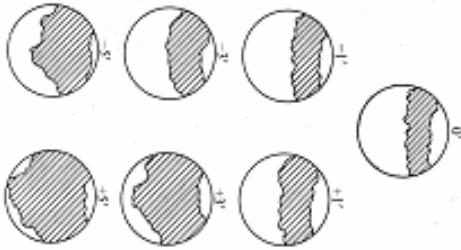


Рис. 5. Влияние угла разъюстировки на величину и форму генерирующей части сечения активного элемента (генерирующий участок заштрихован)

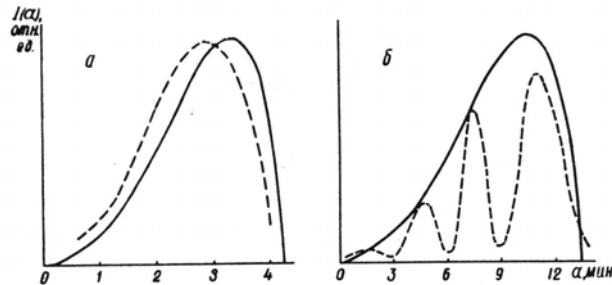


Рис. 6. Угловое распределение излучения ОКГ с разъюстированными зеркалами. а- угол разъюстировки $10''$, б – угол разъюстировки $1/30''$

3. Моды лазеров с мелкомасштабными неоднородностями

Совершенно вне конкуренции волноводная теория оказалась при исследовании мод резонаторов с мелкомасштабными неоднородностями. Хотя сам расчет основной моды при наличии мелкомасштабных неоднородностей в резонаторе не вызывал затруднений, но разобраться в закономерностях изменения структуры мод при изменении характеристик неоднородностей оказалось невозможно.

Для построения теории резонаторов с мелкомасштабными неоднородностями оказалось достаточно учесть два факта: 1. индикатрисса рассеяния одиночной неоднородности, помещенной в резонатор, вследствие интерференции волн, рассеянных на разных проходах, распадается на дискретный набор направлений, соответствующих кольцам Фабри-Перо, 2. вследствие случайного расположения отдельных неоднородностей в резонаторе суммируются интенсивности волн, рассеянных этими неоднородностями. С учетом сказанного получены формулы для расчета $|R_{00}^-(\xi_0, \Delta\xi)|^2$ и $|R_{00}^+(\xi_0, \Delta\xi)|^2$ от участка шириной $\Delta\xi$ [25].

$$|R_{00}^-(\xi_0, \Delta\xi)|^2 = \frac{4k^2 \Delta\xi |s_0(\xi_0)|^2 |w_1(s_0^2, \xi_0)|^4}{|s_0(\xi_0)F(s_0(\xi_0)) + iF'(s_0(\xi_0))|^2} \int_{\xi_0 - \Delta\xi/2}^{\xi_0 + \Delta\xi/2} B_0(\tau) e^{2i \operatorname{Re} S_0(\xi_0)\tau} d\tau \quad (34)$$

$$|R_{0j}^\pm(\xi_0, \Delta\xi)|^2 = \frac{4k^2 \Delta\xi |s_j(\xi_0)|^2 |w_{2,1}(s_j^2, \xi_0) w_1(s_0^2, \xi_0)|^2}{|s_j(\xi_0)F(s_j(\xi_0)) + iF'(s_j(\xi_0))|^2} \int_{\xi_0 - \Delta\xi/2}^{\xi_0 + \Delta\xi/2} B_0(\tau) e^{2i \operatorname{Re} S_0(\xi_0) \pm S_j(\xi_0)\tau} d\tau \quad (35)$$

где $B_0(\tau) = \frac{1}{\Delta\xi} \int h_1(\xi + \tau) h_1(\xi) d\xi$, $h_1(\xi)$ - мелкомасштабная компонента неоднородности.

Поскольку $|R_{0j}^\pm|^2$ и $|R_{00}^-|^2$ оказались пропорциональны рассеивающим участкам, то их можно рассматривать как приближенное определение дифференциала, что, в тех случаях, когда можно пренебречь вторичным рассеянием, приводит к формуле для суммарных коэффициентов отражения больших участков сечения резонатора

$$\left| R_{0j}^- \right|^2 = \int |R_{00}^-(\xi_0)|^2 d\xi_0 \quad (36)$$

$$\left| R_{0j}^{\pm \Sigma} \right|^2 = \int \left| R_{0j}^{\pm}(\xi_0) \right|^2 d\xi_0 \quad (37)$$

Для проверки справедливости предпосылок расчета был поставлен численный эксперимент по анализу структуры основной моды плоского резонатора с мелкомасштабными неоднородностями, полученной при решении уравнения (1) методом последовательных приближений [26]. На рис.7 приведена энергетическая диаграмма направленности, из которой видно, что угловое распределение излучения основной моды действительно распадается на отдельные волны, соответствующие кольцам Фабри-Перо. Кроме того были вычислены зависимости роста интенсивности этих волн при их распространении в сечении резонатора, которые представлены на рис. 8. Из рис. 8 видно, что пренебрегая небольшими колебаниями связанными со спекл структурой, действительно имеет место линейный рост интенсивности трансформированных волн при их распространении в сечении резонатора.

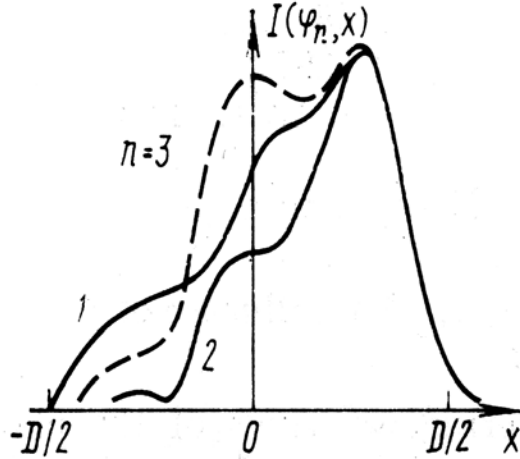


Рис. 8. Распределение интенсивности волн, бегущих по зеркалу, при $n = 1, 2, 3$ и $\rho = 0,03$

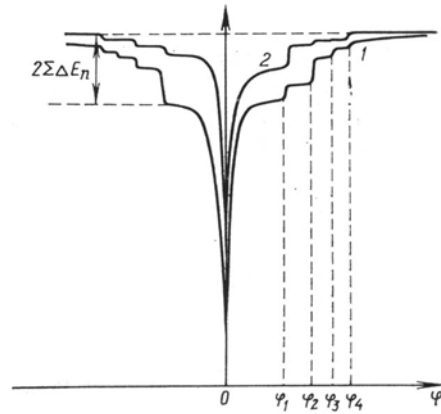


Рис. 7. Интегральное угловое распределение при $\rho = 0.10$ (1) и 0.03 (2)

Доля энергии излучения лазера, выходящего через полупрозрачное зеркало, и приходящаяся на крылья диаграммы направленности составляет:

$$\frac{\Delta E_{e\delta}}{E} = 4k^2 M \sum_{j=1}^{\infty} |s_j^2| \int B_0(\tau) e^{i s_j \tau} d\tau \quad (38)$$

а вклад светорассеяния в потери резонатора равен $4k^2 \langle h_1^2 \rangle$, где усреднение h_1^2 производится по сечению резонатора.

Перейдем к неустойчивому резонатору [27]. В нем формула (35) позволяет рассчитать распад основной волны на трансформированные при смещении волны от ξ до $m\xi$. Распад волны $w_0(s_0^2, \xi)$ приводит к росту интенсивности крыльев углового распределения $\frac{\Delta E_{кр}}{E}$:

$$\frac{\Delta E_{e\delta}}{E} = 4k^2 \sum_{j=-\infty}^{\infty} \int_{\xi}^{m\xi} \frac{B(u) \exp\left(\frac{i2\pi j}{\tau \ln m} u\right) du}{\tau^2 (\ln m)^2} d\tau = 4k^2 B_0(0) = 4k^2 \langle h_1^2 \rangle \quad (39)$$

При выполнении вычислений в (39) использован известный результат волноводной теории неустойчивых резонаторов, что на участке от ξ до $m\xi$ разложение по трансформированным волнам практически совпадает с рядом Фурье [12].

Из формулы (39) следует, что для неустойчивых резонаторов формирование индикатриссы рассеяния также пренебрегая спекл-структурой можно рассматривать как процесс некогерентный и использовать в качестве характеристики функцию корреляции поля $B(\Delta r)$ [28]:

$$B(\Delta r) = \prod_{n=0}^{\infty} B_1\left(\frac{\Delta r}{m^n}\right) \quad (40)$$

где $B_1(\Delta r)$ - функция корреляции после одного прохода в резонаторе, связана с $\langle h_1(r + \Delta r)h_1(r) \rangle$ формулой $B_1(\Delta r) = \exp - k^2 (\langle h_1(r) \rangle - \langle h_1(r + \Delta r)h_1(r) \rangle)$.

Сравнение формулы (40) с численным экспериментом показало хорошее согласие (рис. 9). При $m > 15$ из (40) получается простая формула для энергетической диаграммы направленности:

$$\ln \frac{E(2\theta)}{E} \approx \frac{\ln(1 - k^2 \langle h_1^2 \rangle)}{1 - m^{-(1+2)}} + \left(\frac{\ln \theta_p / \theta}{\ln m} - (0 \div 1) \right) \ln(1 - k^2 \langle h_1^2 \rangle), \quad (41)$$

где $E(2\theta)$ - энергия в угле 2θ , θ_p - ширина индикатриссы рассеяния.

Остановимся на некоторых следствиях из (36). Прежде всего, при включении $\left| R_{00}^{-\Sigma} \right|$ в место дифракционного коэффициента отражения от края (таблица 1) приводит к уменьшению $\text{Im} s_0^2$ и соответственно к снижению порога генерации. К тому же приводит и учет наличия светорассеяния в неустойчивом резонаторе: при $R_{00}^- = 0$ поправка к ν состав-

ляет $|\Delta \nu| = \frac{k \sqrt{\langle h_1^2 \rangle}}{\ln m}$. А это ведет к увеличению интенсивности излучения на оси резонатора и соответственно к местному снижению установившегося коэффициента усиления активной среды. В особенности неприятно это в том случае, если светорассеяние возникает в следствие интерференции основной волны и отраженной и трансформированной волн, приводящей к модуляции коэффициентов преломления и усиления в активной среде. Возникает неустойчивость модового состава генерации с возбуждением мод, у которых каустика смещена с оси резонатора. С этим эффектом столкнулись при исследовании CO_2 - ЭИЛ-лазеров (например, [29]).

Стабилизация возбуждения основной моды неустойчивого резонатора удалось достигнуть при использовании металлического зеркала, по периметру которого были нанесены зубцы высотой 1,2 мм при диаметре зеркала 34 мм [29].

Заключение

Изложена волноводная теория открытых резонаторов и продемонстрированы возможности ее использования для учета влияния реальных неоднородностей на характеристики генерации лазеров.

Литература

1. Fox A.G., Li T. // Bell Syst. Techn. J. 1961. V.40. №2. P. 453.
2. Boyd G.D., Gordon J.P. // Bell Syst. Techn. J. 1961. V.40. №2. P. 489.
3. Sandersen R.L., Streifer W. // Appl. Opt. 1969. V.8. P.1229.
4. Siegman A.E., Miller A. // Appl. Opt. 1970. V.9. P.2729.
5. Вайнштейн Л.А. Открытые резонаторы и открытые волноводы // М.: Сов.Радио, 1966
6. Любимов В.В., Орлова И.Б., в кн. Сборник статей, посвященный 80-летию со дня рождения ак. А.А. Лебедева, Л., Машиностроение, с. 207-216, 1973
7. Вайнштейн Л.А. Теория дифракции и метод факторизации // М.: Сов.Радио, 1966
8. Любимов В.В., Петров В.Ф., Певгенен Н.Н. // Опт. и спект. 1973. Т.35. С. 1132.
9. Любимов В.В., Орлова И.Б. // ЖТФ. 1969. Т.39. №12. С.2183.
10. Любимов В.В., Орлова И.Б. // Опт. и спект. 1970. Т.29. №3. С. 581.
11. Уиттекер Э.Т., Ватсон Дж.Н. Курс современного анализа, т.2 // М.: Физ., 1963
12. Любимов В.В., Орлова И.Б. и др., Труды V Всесоюзного симпозиума по дифракции и распространению волн, Л., Наука, с. 72-81, 1971
13. Орлова И.Б. Аналитический расчет колебаний открытых резонаторов для ОКГ., Диссертация на соискание уч. Степени кандидата физ.-мат. наук, Л., 1972 г., 160 стр.
14. Винокуров Г.Н., Любимов В.В., Орлова И.Б. // Опт. и спект. 1973. Т.34. №4. С. 741.
15. Ананьев Ю.А., Шерстобитов В.Е., Сборник «Квантовая электроника», №3, с.82-89, М., Сов. Радио, 1971 г.

16. Mc.Allister G.L., Steier W.H., Lacina W.B.// IEEE J. 1974. QE-10. P. 346.
17. Любимов В.В., Орлова И.Б.// Опт. и спект. 1976. Т.41. №2. С. 288.
18. Ананьев Ю.А. Оптические резонаторы и проблема расходимости лазерного излучения // М.: Наука, 1979 г.
19. Горланов А.В. и др.// ЖПС. 1972. Т.17. №4. С.617.
20. Любимов В.В., Орлова И.Б., Фромзель В.А.// Квантовая электроника, сб. статей под ред. Ак. Н.Г. Басова, №3(9), с. 94-96 (1972)
21. Ермаков Б.А., Лукин А.В., Любимов В.В.// Опт. и спект. 1975. Т.38. №4. С. 766.
22. Данилов О.Б., Жевлаков А.П., Любимов В.В.// Квантовая электроника 1983. Т. 10. №5. С.961.
23. Любимов В.В.// Квантовая электроника 1986. Т.3. №9. С.1933.
24. Калинин В.П., Любимов В.В., Орлова И.Б.// ЖПС 1970.Т.12. №6. С.1019.
25. Любимов В.В.// Опт. и спект. 1985. Т.59. №4. С. 861.
26. Любимов В.В., Семенов В.Е.// Квантовая электроника 1985. Т.12. №2. С. 369.
27. Любимов В.В. // Опт. и спект. 1984. Т.56. №3. С. 497.
28. Любимов В.В.// Известия АН СССР, Сер. Физ. 1982. Т. 46. №10. С. 1970.
29. Димаков С.А. и др. // Квантовая электроника 1990. Т.17. №3. С.291.

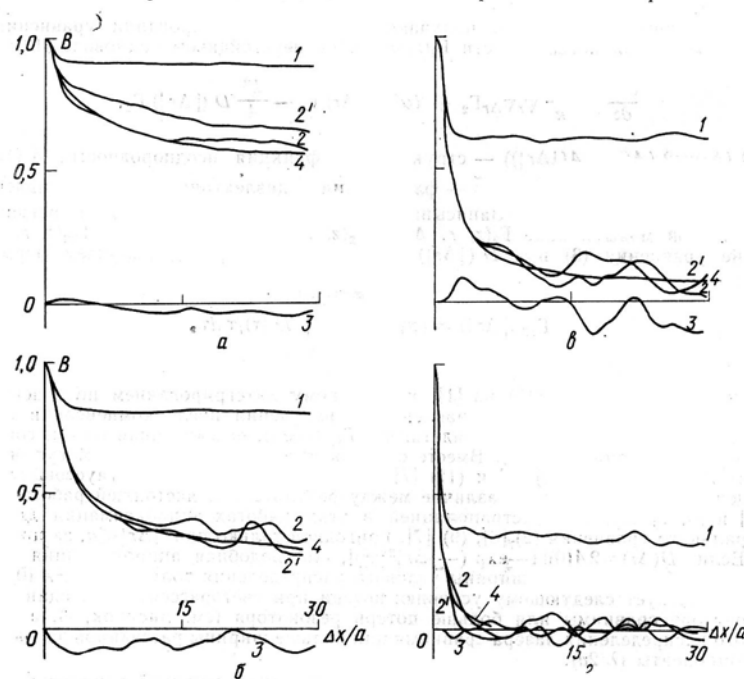


Рис. 9. Значения $B_1(\Delta x)$ (1), $Re B(\Delta x)$ (2, 2'), $Im B(\Delta x)$ (3) по результатам численного эксперимента и $B(\Delta x)$ (4), вычислены по формуле (40) для дисперсии фазы $\bar{\xi}^2 = 0.1$ (а); 0.2 (б); 0.5 (в) и 1 рад²(г)

Таблица 1

h_i	дифференциальное уравнение	$e^{i\alpha}$	$f(\xi), W_{1,2}(\alpha, \xi)$	R_{α_0}	характеристическое уравнение
0	$\frac{d^2 f}{d\xi^2} + s^2 f = 0$	$e^{i\xi/2}$	$\frac{\sin(s\xi), e^{i s \xi}}{\cos}$	$-e^{(1+i)\beta s}$ $\beta = 0, 324$	$s[M + (1+i)\beta] = p\pi$ $p = 1, 2, \dots$
$-i\alpha\xi$	$\frac{d^2 f}{d\xi^2} + (s^2 - 4i\alpha\xi)f = 0$	$e^{i\xi/2} \xi^{-i\alpha\xi}$	$\int_0^{\xi} e^{\frac{1}{2}(s^2 - 4i\alpha t)} \left(s - \frac{2i\alpha t}{s} \right) dt$ $(s^2 - 4i\alpha\xi)^{-1/2} \times$ $\times \exp\left(\pm i \int_0^{\xi} \sqrt{s^2 - 4i\alpha t} dt \right)$	$-e^{(1+i)\beta} \sqrt{4\alpha M}$	$\frac{4}{3} \sqrt{4\alpha} \left(\frac{s^2}{4\alpha} + \frac{M}{2} \right)^{3/2} +$ $+ \beta(1+i) \sqrt{4\alpha} \sqrt{\frac{s^2}{4\alpha} + \frac{M}{2}} = 2\beta\pi - \frac{\pi}{2}$ $p = 1, 2, \dots$
$-i\xi^2$	$\frac{d^2 f}{d\xi^2} + [s^2 - 4(\gamma - \gamma^2)\xi^2]f = 0$	$(1 - 2\gamma + 2i\sqrt{\gamma - \gamma^2})^{r+1/2}$ $v = \frac{s^2}{4\sqrt{\gamma - \gamma^2}} - \frac{1}{2}$	$D_r(2\sqrt{\gamma - \gamma^2} \xi)$ $[s^2 - 4(\gamma - \gamma^2)\xi^2]^{-1/2} \times$ $\times \exp\left(\pm i \int_0^{\xi} \sqrt{s^2 - 4(\gamma - \gamma^2)t^2} dt \right)$	$1 - \frac{F(is_0^2) - F(-is_0^2)}{2s_0^2 [s_0^2 F(is_0^2) + F(-is_0^2)]} \times$ $\times \exp\left(-2 \int_0^{\xi} \sqrt{4(\gamma - \gamma^2)\xi^2 - s^2} d\xi \right)$ $s_0^2 = \sqrt{(\gamma - \gamma^2)M^2 - s^2}$ $s_0^3 = 4(\gamma - \gamma^2)\xi_0^2$	$v = p + \frac{i}{\pi} R_{\alpha_0}$ $p = 0, 1, 2, \dots$
$\gamma\xi^2$	$\frac{d^2 f}{d\xi^2} + [s^2 + 4(\gamma + \gamma^2)\xi^2]f = 0$	$m^{r+1/2}$ $v = \frac{is^2}{4\sqrt{\gamma + \gamma^2}} - \frac{1}{2}$ $m = 1 + 2\gamma + 2\sqrt{\gamma + \gamma^2}$	$D_r(\pm 2\sqrt{\gamma + \gamma^2} \xi e^{-\frac{r}{2}\xi})$ $\xi^r e^{\sqrt{\gamma + \gamma^2} \xi^2}$ $\xi^{r+1/2} e^{-\sqrt{\gamma + \gamma^2} \xi^2}$	$\frac{i}{2s^2 + 2(\gamma + \gamma^2)M^2}$	$\frac{\sqrt{\frac{\pi}{2}} e^{-\sqrt{\gamma + \gamma^2} \frac{M^2}{2}}}{\cos \frac{\pi \nu}{2}} \frac{\Gamma(\nu + 1)}{\Gamma(\nu + 1)}$ $= e^{2\pi p}$ $p = 1, 2, 3, \dots$
$\gamma\rho^2$	$\frac{d^2 f}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{df}{d\rho} + [s^2 + 4(\gamma + \gamma^2)\rho^2 - \frac{m^2}{\rho^2}]f = 0$ $\rho^2 = \xi^2 + \eta^2$	$m^{r+1/2}$ $v = \frac{is^2}{4\sqrt{\gamma + \gamma^2}} - \frac{1}{2}$ $m = 1 + 2\gamma + 2\sqrt{\gamma + \gamma^2}$	$\frac{1}{\rho} M_{-\frac{r+1/2}{2}, \frac{r+1/2}{2}}(2i\sqrt{\gamma + \gamma^2} \rho^2)$ $\frac{1}{\rho} (2\sqrt{\gamma + \gamma^2} \rho^2)^{\frac{r+1/2}{2}} e^{\sqrt{\gamma + \gamma^2} \rho^2}$ $\frac{1}{\rho} (2\sqrt{\gamma + \gamma^2} \rho^2)^{\frac{r+1/2}{2}} e^{-\sqrt{\gamma + \gamma^2} \rho^2}$	$\frac{i}{2s^2 + 2(\gamma + \gamma^2)M^2}$	$\frac{\Gamma\left[\frac{n+1}{2} - \frac{\nu-1}{2}\right] \Gamma\left[\frac{\nu+1}{2}\right] \left(\sqrt{\gamma + \gamma^2} \frac{M^2}{2}\right)^{-\frac{\nu-1}{2}}}{\Gamma\left[\frac{n+1}{2} + \frac{\nu+1}{2}\right] \left(\sqrt{\gamma + \gamma^2} \frac{M^2}{2}\right)^{-\frac{\nu+1}{2}}} \times$ $\times e^{-\sqrt{\gamma + \gamma^2} \frac{M^2}{2} - \frac{\nu-1}{2} \ln M^2} = e^{2\pi p}$ $p = 1, 2, 3, \dots$
			$D_r(z)$ – функция Вебера; $M_{-\frac{r+1/2}{2}, \frac{r+1/2}{2}}(z)$ – функция Уиттекера; $F(z) = \int_{-\infty}^z e^{-t} t^z dt$		$\Gamma(z)$ – гамма-функция

ВЛИЯНИЕ РЕЗОНАНСНОГО САМОВОЗДЕЙСТВИЯ И НЕСТАЦИОНАРНЫХ КОГЕРЕНТНЫХ ЭФФЕКТОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧАСТОТНО - МОДУЛИРОВАННОГО ЛАЗЕРНОГО ПУЧКА

Дербов В.Л., Пластун И.Л.*, Серов В.В., Трофимов А.В. *
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
*Саратовский государственный технический университет
e-mail: inna_pls@mail.ru

Рассмотрено влияние самофокусирующих свойств среды при воздействии на нее кратковременного лазерного излучения.

Взаимодействие частотно-модулированного лазерного излучения с веществом в условиях резонанса представляет интерес для задач спектроскопии, стабилизации частоты лазеров, передачи сигналов через элементы оптоволоконных систем, содержащих резонансно поглощающие или усиливающие примеси. При распространении в среде поперечно ограниченных пучков с высокой интенсивностью начинают проявляться эффекты насыщения поглощения и дисперсии, характеризующиеся тем, что с ростом интенсивности поля при отрицательных отстройках от резонанса абсолютное значение показателя преломления уменьшается, при положительных отстройках – растёт, а коэффициент поглощения в условиях точного резонанса с ростом интенсивности поля уменьшается. В таких условиях начинают проявляться эффекты резонансного самовоздействия (самофокусировка и самодиафрагмирование пучка), обнаруженные как теоретически [1], так и экспериментально [2] и подробно исследованные в стационарном случае [3,4]. Особенностью нестационарного случая, когда частота модуляции сравнима с характерными временами затухания разности заселенностей и поляризации среды, является невозможность непосредственно использовать восприимчивость среды в уравнениях для поля. В этом случае требуется одновременное решение уравнений, описывающих отклик среды, и волнового уравнения, описывающего распространение лазерного пучка. В скалярном приближении для медленных огибающих поля и поляризации и при использовании простейшей двухуровневой модели среды соответствующие уравнения представляют собой хорошо известную систему уравнений Максвелла-Блоха.

Моделирование распространения частотно-модулированного пучка через двухуровневую среду с насыщением поглощения и дисперсии, проведенное нами ранее на указанной основе [5], продемонстрировало ряд особенностей нестационарного самовоздействия пучка, зависящих от частоты модуляции и, в частности, приводящих к заметной асимметрии спектра насыщенного поглощения. С другой стороны, известно, что при быстром прохождении частоты лазера через резонанс с атомным переходом даже в линейном случае возникают переходные оптические процессы, подобные оптической нутации [6]. В настоящей работе с помощью численного моделирования анализируется одновременное проявление и взаимное влияние резонансного самовоздействия лазерного пучка и нестационарных когерентных эффектов при периодическом сканировании частоты пучка вблизи атомного резонанса. Была исследована зависимость выходной интенсивности пучка от частоты лазера, модулируемой по гармоническому закону. Обнаружено, что эта зависимость является очень чувствительной к нестационарным свойствам среды, которые начинают проявляться при относительно низких частотах модуляции: порядка 10% от ширины линии перехода. Показано, что с увеличением амплитуды частотной модуляции при каждом прохождении резонанса лазерной частотой возникает переходный процесс, напоминающий оптическую нутацию, проявляющийся даже в случае слабых полей и оптически тонкого слоя. В сильных полях и протяжённых средах на развитие этого процесса влияют эффекты резонансного самовоздействия лазерного пучка, в-частности, эффекты наведённой линзы и наведённой диафрагмы.

Исходные уравнения модели в безразмерных единицах имеют вид:

$$2i \left(\frac{\partial E}{\partial z} + \frac{1}{c} \frac{\partial E}{\partial t} \right) + \nabla_{\perp}^2 E = gP \quad (1)$$

$$\frac{\partial D}{\partial t} = -\gamma \left[D - 1 + i \left(E^* P - E P^* \right) \right] \quad (2)$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -(\Gamma + i\Delta)P - \frac{i}{2}\Gamma DE, \quad (3)$$

где g - линейное поглощение на единичной длине, ∇_{\perp}^2 - поперечный Лапласиан, γ, Γ - скорости релаксации заселенности и затухания поляризации, соответственно, $D(z, \rho, t)$ - разность заселённостей, нормированная на её величину в отсутствие насыщения, $E(z, \rho, t), P(z, \rho, t)$ - медленно меняющиеся амплитуды электрического поля и поляризации, соответственно, Δ - отстройка несущей частоты от частоты атомного перехода. Единица амплитуды поля соответствует уровню насыщения $D = 0.5$. Продольная координата z измеряется в единицах дифракционной длины, поперечная координата ρ нормирована на характерный радиус пучка.

Для решения уравнений использовалась схема второго порядка по продольной координате и времени [5] и разложение поперечной структуры поля по модам Гаусса-Лагерра свободного пространства с параметром исходного пучка [7]. Частота пучка на входе в среду гармонически модулировалась по времени, $\omega = \omega_0 + \omega_1 \sin \Omega t$, где ω_0 несущая лазерная частота, ω_1 - амплитуда частоты модуляции, Ω - частота модуляции.

Профиль пучка на входе в среду брался гауссовым, таким образом, комплексная амплитуда входного поля имела вид:

$$E(0, \rho, t) = E_0 \exp\left(-\frac{\rho^2}{2a^2}\right) \exp\left[i\frac{\omega_1}{\Omega} \cos(\Omega t)\right] \quad (4).$$

Начальный радиус пучка a во всех рассматриваемых случаях был взят равным 1. Мы предполагаем, что центральная несущая частота ω_0 равна частоте атомного перехода, таким образом, $\Delta = 0$ в (3). В этом случае частота модулированного поля осциллирует симметрично по отношению к точной величине резонанса. Время и частота нормированы на времена релаксации. Для упрощения были взяты равные значения $\gamma = \Gamma = 1$.

Рассмотрим сначала случай слабого поля, когда изменения заселённостей пренебрежимо малы. На рис.1а демонстрируется зависимость выходной интенсивности от частоты лазера при $E_0 = 0.1, \Omega = 0.5, \omega_1 = 2$ с коррекцией времени распространения от входа до выхода из среды. Был рассмотрен один период стационарных осцилляций, возникающих после исходного переходного процесса, таким образом, частота лазера сканировалась вдоль атомного резонанса вперёд и назад. Было замечено, что провал интенсивности симметрично сдвигается в зависимости от направления сканирования частоты таким образом, что кривая зависимости за полный период напоминает петлю гистерезиса. Этот эффект представляет собой проявление нестационарного отклика среды, который постепенно исчезает по мере приближения частоты модуляции Ω к нулю.

Влияние насыщения проиллюстрировано на рис.1б, где $E_0 = 3, \Omega = 0.5$. Причиной асимметрии является резонансная самофокусировка, вызванная наведенной линзой, меняющей свой знак в момент прохождения резонанса. Асимметрия усиливается с увеличением частоты лазера, кроме того, присутствует эффект гистерезиса. Проявления запаздывающего отклика среды достаточно хорошо можно отследить также по зависимости выходной интенсивности от времени (рис.3), но частотные зависимости дают более ясное представление об эффекте.

Очевидно, что данный эффект должен возникать даже в случае оптически тонкого слоя, когда отсутствуют эффекты, связанные с распространением, такие как дифракция и самофокусировка пучка. В этом случае решается только система уравнений Блоха (2),(3) для среды, а интенсивность ищется как аппроксимация первого порядка решения волнового уравнения (1):

$$I(\Delta z) = |E|^2 + \frac{i}{2} \Delta z (EP^* - E^*P) + \frac{1}{4} (\Delta z)^2 |P|^2 \quad (5),$$

где Δz – толщина слоя.

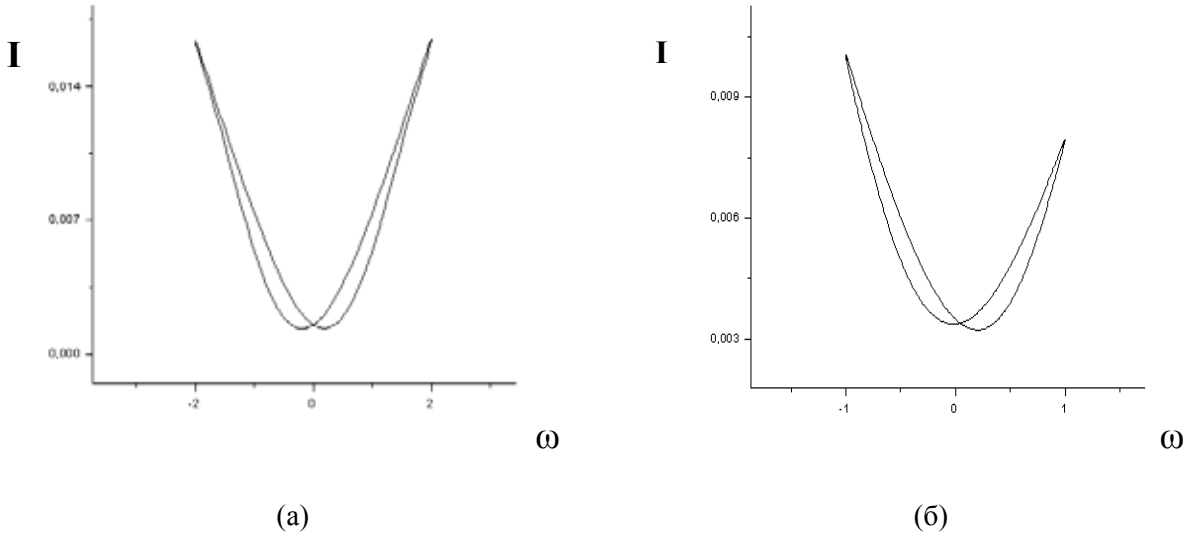


Рис.1 Зависимость интенсивности на выходе из среды I от частоты лазера ω
 (а) при отсутствии насыщения $E_0 = 0.1$, $\Omega = 0.5$, $\omega_1 = 2$ (слабое поле);
 (б) при умеренном насыщении $E_0 = 3$, $\Omega = 0.5$, $\omega_1 = 2$ (среднее поле)

Видно (рис.2а), что величина расщепления сравнима со случаем протяжённой среды (рис.1а), а в сильных полях (рис.2б) отсутствует асимметрия, вызванная самофокусировкой.

Проведенные численные исследования продемонстрировали также связь нестационарных когерентных процессов и эффектов резонансного самовоздействия.

Рассмотрим случай, когда частота модуляции сравнима со скоростями затухания $\Omega = 0.5\pi$, а амплитуда модуляции меньше ширины спектральной линии среды. В условиях заметного насыщения $E_0 = 5$ хорошо видны проявления резонансной самофокусировки (рис. 3а): при уходе частоты от резонанса вверх, когда наведенная линза имеет положительный знак, интенсивность на оси пучка из-за фокусировки заметно больше, чем при уходе вниз, когда знак линзы отрицательный и имеет место самодефокусировка. Это подтверждается расчетом временной зависимости размера пятна (рис. 3б) $w(t)$, определяемого как второй момент поперечного распределения нормированной интенсивности:

$$w^2(t) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty \rho^3 d\rho |E(Z, \rho, \varphi, t)|^2 \left\{ \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty \rho d\rho |E(Z, \rho, \varphi, t)|^2 \right\}^{-1} \quad (6)$$

Длина распространения в дифракционных длинах составляла $Z = z_{\max} = 6$, линейное поглощение принималось равным $g = 1$. При той же частоте модуляции и увеличении амплитуды частотной модуляции характер взаимодействия пучка со средой меняется: большую часть времени частота света далека от резонанса, и лишь на короткое время при прохождении резонанса взаимодействие велико. В некотором смысле такой эффект похож на действие серии коротких импульсов, каждый из которых вызывает оптический переходный процесс, аналогичный оптической нутации (рис. 4, 5). Воздействие поля на среду в этом случае подобно серии коротких ударов, каждый из которых вызывает осцилляции поляризации и, таким образом, осцилляции выходной интенсивности, что хорошо видно как на графике зависимости интенсивности от частоты лазера (рис.4), так и на временных зависимостях интенсивности на оси пучка и размера пятна (рис.5).

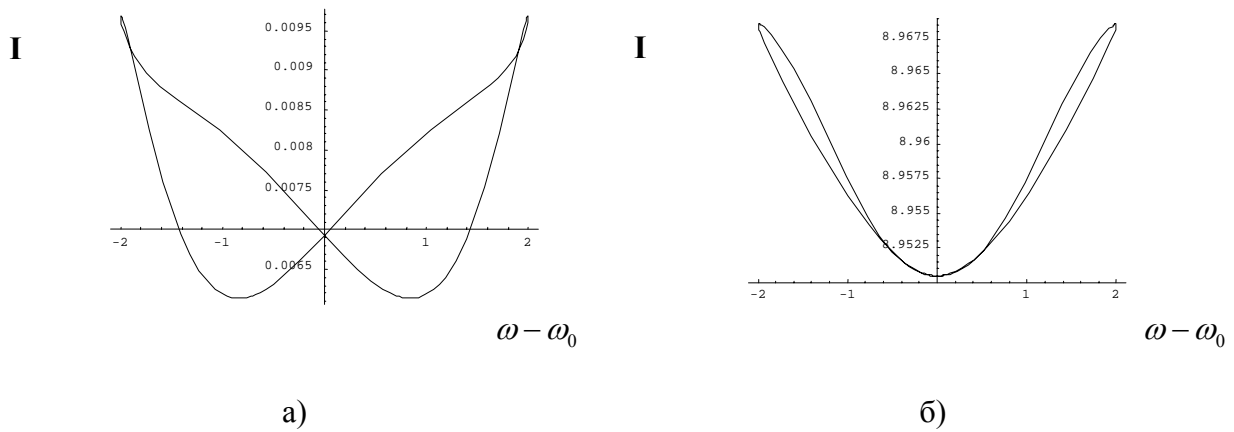


Рис.2 Зависимость интенсивности пучка I от частоты лазера ω при $\Omega=0.5$, $\omega_1=2$
а – $E_0 = 0.1$; б – $E_0 = 3$

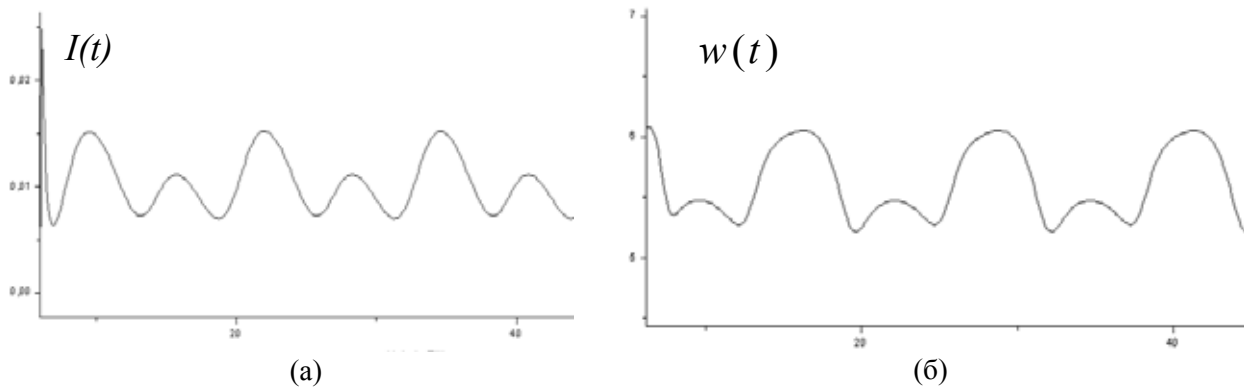


Рис.3 Интенсивность на оси пучка (а) и размер пятна (б) в условиях значительного насыщения:
 $E_0=3.$, частота модуляции $\Omega = 0.5$, амплитуда модуляции $\omega_1=1$.

Необходимо отметить, что данный эффект одинаково сильно проявляется как в случае протяжённой среды, так и в случае оптически тонкого слоя, что закономерно объясняется природой этого явления, в основе которого лежит нестационарный отклик среды на воздействующее поле.

Влияние самофокусирующих свойств среды заключается в различном кратковременном воздействии при прохождении резонанса сверху вниз и снизу вверх, что проявляется в асимметрии зависимости интенсивности от частоты лазера (рис.5б), а также в различной форме и амплитуде переходных осцилляций интенсивности и соответствующих изменений размера пятна (рис.6). Описанный эффект можно использовать для получения дополнительной спектроскопической информации о свойствах среды.

Литература

1. Javan A., Kelley P. //IEEE J. Quant. Electron. 1966. V.2. No. 9. P. 470.
2. Bjorkholm J.C., Ashkin A. //Phys. Rev. Lett. 1974. V.32. P. 129.
3. Dowell M.L., Hart R.C., Gallagher A. et al. //Phys. Rev. A.1996. V.53. № 3. P. 1775.
4. Базаров Е.Н. и др. //Квантовая электроника 1990. Т. 17. № 2. С. 207.
5. Derbov V.L., Plastun I.L. //Proc. SPIE. 2002. V.4706. P. 82.
6. Шен И.Р. Принципы нелинейной оптики –М.: Наука, 1989. –560с.
7. Melnikov L.A. et al. //Computers Math. Applic. 1997. V.34. № 7/8. P. 881.

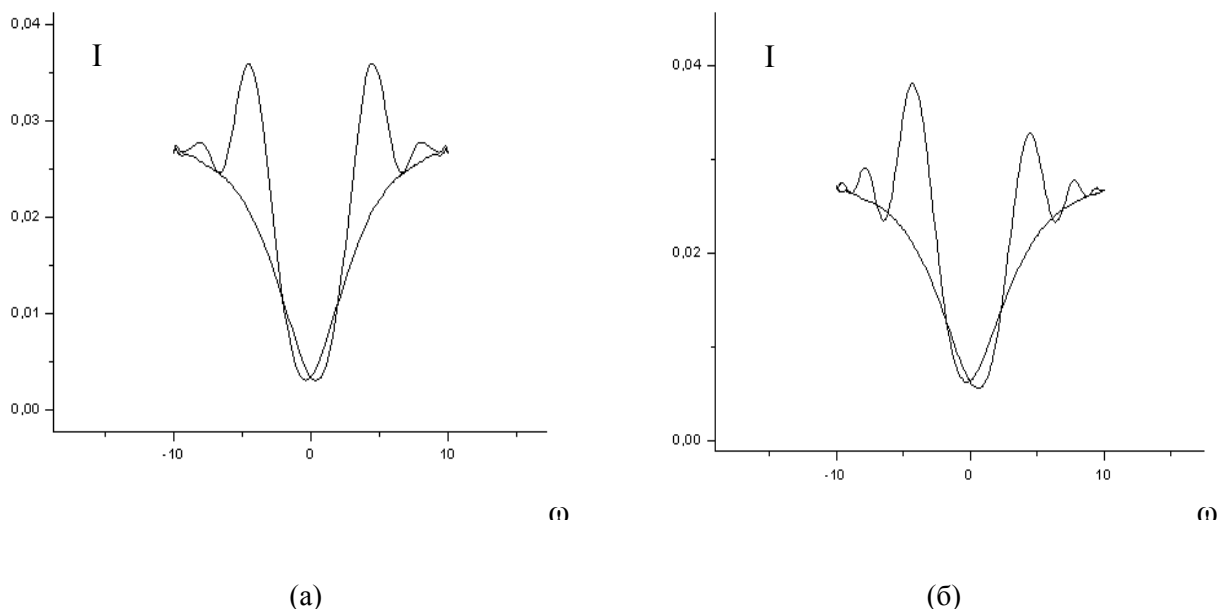


Рис.4 Проявление нестационарной оптической нутации при $\Omega=0.5$, $\omega_1=10$: (а) в случае слабого поля: $E_0=0.1$; (б) в случае сильного поля: $E_0=3$.

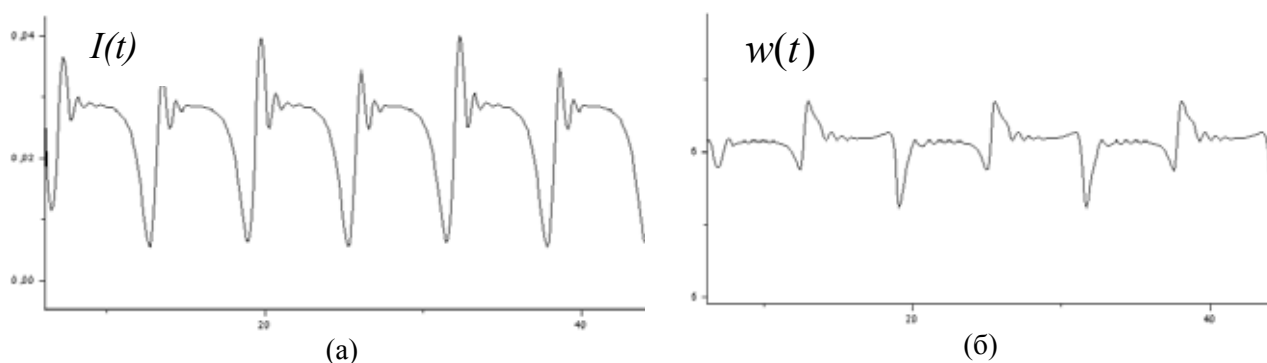


Рис.5 Интенсивность на оси пучка (а) и размер пятна (б) в условиях появления нестационарной оптической нутации: $E_0=3$, $\Omega = 0.5$, амплитуда модуляции $\omega_1=10$.

ЛАЗЕРНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ВОЛНОВЫХ ПАКЕТОВ РИДБЕРГОВСКИХ АТОМОВ

Тепер Н.И.¹, Дербов В.Л.²

¹Саратовский государственный социально-экономический университет

²Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

В настоящей работе проведено численное моделирование возбуждения атома водорода из основного состояния в ридберговские при помощи стационарного или импульсного лазерного излучения с линейной и круговой поляризацией. Рассчитана временная динамика заселенностей ридберговских состояний.

Введение. Когерентное состояние электрона в атоме водорода представляет собой волновой пакет, для которого произведение неопределенностей координаты и импульса имеет минимальное значение, движущийся вдоль классической кеплеровской орбиты на большом удалении от ядра. Согласно принципу соответствия, такое состояние является классическим пределом атома. Динамика такого волнового пакета обнаруживает и классические, и квантовые свойства. Хорошим приближением для такого пакета является суперпозиция собственных состояний невозмущенного атома водорода с большими значениями главного квантового числа. При таком условии одноэлектронные высоковозбужденные состояния бо-

лее сложных атомов (ридберговские состояния) почти не отличаются от состояний водородоподобного атома.

Долгоживущие волновые пакеты, локализованные по трем измерениям, могут быть использованы для решения различных научных задач: изучения принципа соответствия классического предела атома, получение атомов в состояниях, устойчивых к ионизации сильными электромагнитными полями [1], а также в состояниях с большим дипольным моментом. Результаты изучения динамики таких пакетов могут служить для установления связей между орбитами классически хаотических систем и движением квантового волнового пакета, для исследования орбит многоэлектронных волновых пакетов в сложных атомах [2], сжатия электромагнитного поля в резонаторе [3], управления поведением ридберговского электрона [4].

В настоящее время разработано несколько способов экспериментального получения ридберговских пакетов в атомах, им посвящено также значительное число теоретических работ. Технология их получения включает, как правило, два последовательных этапа. На первом этапе формируется так называемое циркулярное состояние – ридберговское состояние с максимальным значением орбитального момента и его проекции. Переход из основного состояния в циркулярное обеспечивается лазерным возбуждением, при этом предварительно низкочастотное или постоянное электрическое поле применяется, чтобы «одеть» атом, затем лазер настраивается точно к определенному «одетому» состоянию, которое эволюционирует в циркулярное состояние, если «одевающее» поле отключается адиабатически [6-7]. Более эффективным для этой цели является метод скрещенных полей [8]. В результате заселяется ридберговское состояние с $|m| = n - 1$. В таком состоянии пространственное распределение электронной плотности имеет вид кольца, при этом отсутствует локализация по азимутальному углу. На следующем этапе короткий сильный электрический или электромагнитный импульс используется для формирования суперпозиции циркулярных состояний [2]. Подобная методика позволяет создавать волновые пакеты, движущиеся вдоль эллиптических орбит с различным эксцентриситетом [9]. Радиально локализованный волновой пакет может быть получен путем возбуждения атома с переходом в ридберговские состояния коротким оптическим импульсом [10-13].

В настоящей работе проведено численное моделирование возбуждения атома водорода из основного состояния в ридберговские при помощи стационарного или импульсного лазерного излучения с линейной и круговой поляризацией. Рассчитана временная динамика заселенностей ридберговских состояний. Результаты носят предварительный характер, поскольку в модели не учтены переходы в непрерывный спектр и процессы релаксации.

Возбуждение ридберговских состояний стационарным линейно поляризованным полем. Как указывалось во Введении, частично локализованный волновой пакет может быть сформирован путем когерентного возбуждения атомов из основного состояния в ридберговские коротким оптическим импульсом [10-13]. Поскольку при дипольных переходах справедливо правило отбора $\Delta L = \pm 1$, такой пакет неизбежно представляет собой суперпозицию ридберговских состояний с низкими значениями орбитального и магнитного квантовых чисел. Как показано в [10-13], он локализован по радиальной переменной и совершает осцилляции между классическими поворотными точками. Для моделирования динамики формирования подобных пакетов под действием лазерного поля используем численное решение уравнений для амплитуд вероятности заселения соответствующих ридберговских состояний.

Конечное состояние атома представим в виде суперпозиции стационарных состояний

$$\psi = \sum_{nlm} C_{nlm}(t) \psi_{nlm} \exp(-i\omega_n t) = \sum_{nlm} C_{nlm}(t) \psi_{nlm} \exp(it / 2n^2), \quad (1)$$

где ω_n - энергия возбужденного уровня в единицах частоты, ψ_{nlm} - собственные функции атома водорода. Всюду используются атомные единицы.

Уравнения для амплитуд $C_{nlm}(t)$ вероятности заселения состояний получаются путем стандартного перехода к матричной форме в нестационарном уравнении Шредингера и имеют вид

$$\frac{d}{dt} C_{nlm}(t) = -i \sum_k C_{n'l'm'}(t) \langle \psi_{n'l'm'} | V | \psi_{nlm} \rangle e^{-i(\omega_{n'} - \omega_n)t} \quad (2)$$

В дипольном приближении

$$V = -e\mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{r}, \quad (3)$$

где \mathbf{E} – вектор напряженности электрического поля, e - заряд электрона, \mathbf{r} - его радиус-вектор. Для применимости дипольного приближения требуется малость размеров атома по сравнению с длиной волны излучения, поэтому. Для ридберговских состояний это условие может нарушаться, поэтому применимость дипольного приближения требует отдельного анализа. Считая, что поле \mathbf{E} не зависит от координат и линейно поляризовано вдоль оси z , ненулевые матричные элементы возмущения можно представить в виде [14]

$$\begin{aligned} \langle \psi_{n'l'm'} | V | \psi_{nlm} \rangle &= -eE \langle \psi_{n'l'm'} | z | \psi_{nlm} \rangle = -eE z_{nlm}^{n'l+1m}, \\ z_{nlm}^{n'l+1m} &= \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+3)(2l+1)}} R_{nl}^{n'l+1}, \end{aligned} \quad (4)$$

причем для переходов из основного состояния водорода $R_{nl}^{n'l+1} \equiv R_{10}^{n1}$ имеет простое выражение [14]

$$(R_{10}^{n1})^2 = \frac{2^8 n^7 (n-1)^{2n-5}}{(n+1)^{2n+5}}.$$

Рассмотрим монохроматическое поле

$$E = E_0 \cos \omega t. \quad (5)$$

Уравнения (2) решались численно. Динамика заселенностей энергетических уровней $|C_{nlm}(t)|^2$ под действием линейно поляризованного монохроматического поля представлена на рис. 1. Амплитуда поля E_0 равна 0,005 а.е. Частота поля ω бралась равной частоте перехода из основного состояния в состояние с $n = 84$. В момент включения поля атомы находятся в основном состоянии с $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$. По правилам отбора во взаимодействии могут участвовать состояния с любыми n ; практические расчеты показали, что для достижения графической точности достаточно включить в уравнения (2) состояния с $n = 69 \div 99$, $l = 1$, $m = 0$. Расчет приводит к осцилляциям заселенностей, напоминающим осцилляции Раби в двухуровневой системе (рис. 1). После завершения переходного процесса эти осцилляции приобретают стационарный характер. Одновременно возбуждается значительное число ридберговских состояний.

Заметим, что наибольшее число атомов (примерно 4%) переходит не в ближайшее к резонансу состояние с $n = 84$, как можно было бы ожидать, а в состояние с $n = 74$ и соседние с ним состояния с $n = 73$ (3,87%) и с $n = 75$ (3,88%). Это можно объяснить большими значениями матричных элементов дипольного момента для указанных переходов. Полученные результаты имеют смысл на отрезках времени, малых по сравнению с типичными временами релаксации в системе, например, радиационным временем жизни в очень разреженном газе или столкновительным временем жизни в газе при умеренных давлениях.

Возбуждение ридберговских состояний импульсом с круговой поляризацией. Рассмотрим возбуждение атома коротким лазерным импульсом гауссовой формы:

$$E_0 = E_0(t) = A \exp\left(-\frac{(t-t_0)^2}{b^2}\right), \quad (7)$$

где A – максимальное значение поля, b – ширина импульса, t_0 - его центр.

Пусть теперь поле имеет круговую поляризацию, тогда при возбуждении атома магнитное квантовое число увеличивается на единицу для правой и уменьшается для левой поляризации. Рассмотрим случай правой поляризации, когда разрешены переходы из основного состояния с $n = 1, l = 0, m = 0$ в состояния с любым $n, l = 1, m = 1$. В численном расчете брались значения $n = 69 \div 99$. При круговой поляризации необходимые ненулевые матричные элементы координат определяются выражением [14]

$$(x + iy)_{nlm}^{n'l+m+1} = \sqrt{\frac{(l+m+2)(l+m+1)}{(2l+3)(2l+1)}} R_{nl}^{l'+1}.$$

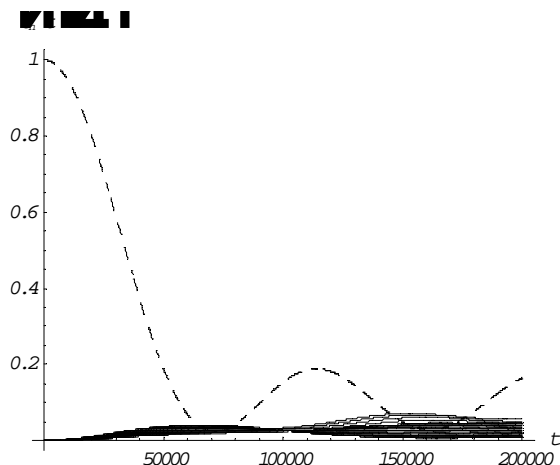


Рис. 1. Динамика заселенностей ридберговских состояний под действием линейно поляризованного стационарного электромагнитного поля. Заселенность основного состояния выделена прерывистой линией.

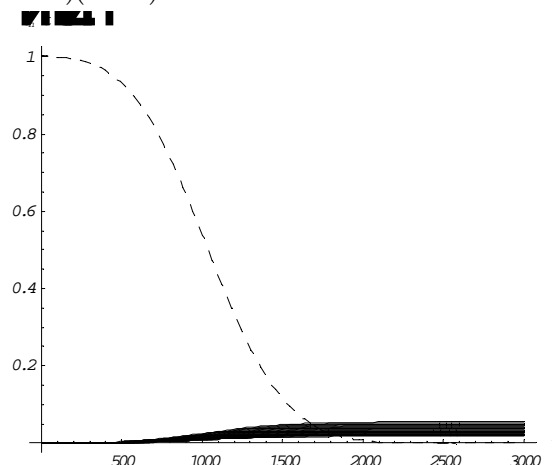


Рис. 2. Динамика заселенностей ридберговских состояний под действием циркулярно поляризованного импульса электромагнитного поля. Заселенность основного состояния выделена прерывистой линией.

Проведенные расчеты позволили подобрать такие параметры импульса, при которых происходит почти полное опустошение основного состояния, и практически все атомы переходят в ридберговские состояния. Пример такой ситуации при $A = 0.16$ а.е., $b = 800000$ а.е. показан на рис. 2. После окончания действия импульса в каждом из 31 учитываемых возбужденных состояний находится от 2 до 5% общего числа атомов. При увеличении длительности или амплитуды импульса атомы частично возвращаются в основное состояние, при уменьшении - растет процент атомов, остающихся в основном состоянии.

С помощью выражения (1) и рассчитанных коэффициентов $C_n(t)$ построим распределение плотности вероятности в пространстве. На рис. 3 такое распределение изображено в плоскости $z=0$ при $t = 2100$ а.е. Видна локализация электрона по радиальной переменной и отсутствие локализации по азимутальному углу.

Заключение. В заключение отметим предварительный характер проведенных расчетов. В их основе лежит ряд достаточно грубых допущений, отказ от которых будет частью наших дальнейших исследований. Наиболее важным является включение в расчет непрерывного спектра атома. Предварительные оценки показали, что в континуум при рассмотренных условиях могут переходить десятки процентов общего числа атомов. Учет релаксационных процессов позволит корректно рассматривать действие стационарных полей и длинных импульсов. Представляет интерес также рассчитать динамику заселенностей при модуляции поля с частотой, близкой к частоте классического движения по кеплеровской орбите. В этих условиях можно рассчитывать на азимутальную локализацию пакета.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-02-16740) и U.S. Civilian Research & Development Foundation for

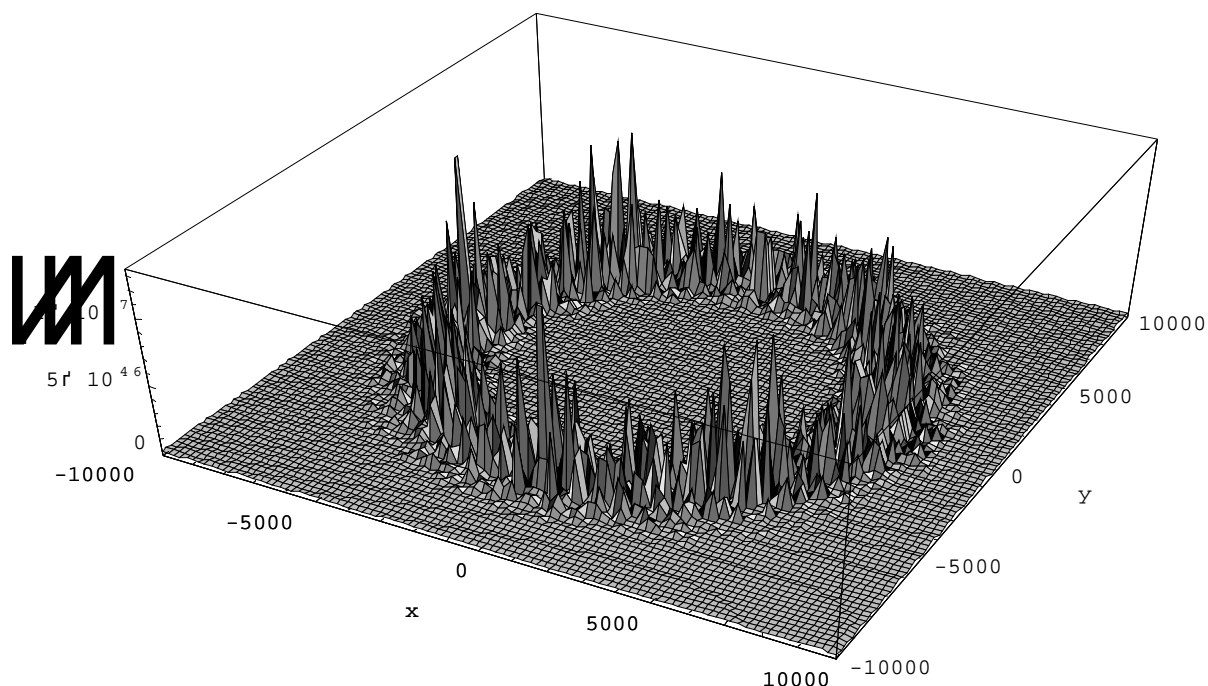


Рис. 3. Распределение плотности вероятности волнового пакета, сформированного импульсом с круговой поляризацией.

Литература

1. de Boer M.P. et al. // Phys. Rev. Lett. 1993. V.71. P. 3263.
2. Gaeta Z.D., Noel M.W., and Stroud C.R. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. P. 636.
3. Kochaski P., Bialynicka-Birula Z., and Bialynicki-Birula I. // Phys. Rev. A. 2001. V. 63. P. 013811.
4. Shapiro E.A., Kalinski M. and Eberly J.H. // J. Phys. B. 2000. V. 33. P. 3079.
5. Gaeta Z.D. and Stroud C.R. // Phys. Rev. A. 1990. V. 42. P. 6308.
6. Hulet G. and Kleppner D. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. P. 1430.
7. Cheng C.H., Lee C.Y., and Gallagher T.F. // Phys. Rev. Lett. 1994. V.73. P. 3078.
8. Hare J., Gross M., and Goy P. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 1938.
9. Bromage J. and Stroud C.R. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. P. 4963.
10. Alber G., Ritsch H., and Zoller P. // Phys. Rev. A. 1986. V. 34. P. 1058.
11. Parker J. and Strong C.R. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 716.
12. Wolde A. et al. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 2099.
13. Noordam L.D., Duncan D.I., and Gallagher T.F. // Phys. Rev. A. 1992. V. 45. P. 4734.
14. Бете Г., Солпитер Э. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами// - М.: Физматгиз, 1960.

НИЗКОКОГЕРЕНТНАЯ ИНТЕРФЕРОМЕТРИЯ ОБЪЕКТНОГО ПОЛЯ

Лычагов В.В., Лякин Д.В., Модель М.Д., Рябухо В.П.
Институт проблем точной механики и управления РАН,
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Рассматривается новый метод низкокогерентной интерферометрии (НКИ), в котором оптическое поле, отраженное слоистым объектом. В этом методе объект исследования располагается вне интерферометра и не используется опорный пучок света. Представлены результаты натурального эксперимента для слоистых объектов.

В низкокогерентной интерференционной системе, рассматриваемой в рамках данной работы, не используется специальный опорный пучок света. Объект освещается непосредственно от источника света, а отраженное объектом низкокогерентное световое поле подвергается корреляционному анализу с помощью сканирующего интерферометра Майкельсона. На выходе интерферометра формируется сигнал корреляции продольной структуры объекта по глубине. Такая безопорная интерференционная система имеет ряд практических и функциональных преимуществ по сравнению с известными системами НКИ, в особенности для исследования и контроля структуры слоистых объектов.

На рис.1. показана оптическая схема интерференционной системы. Контролируемый объект LO с объемной слоистой структурой освещается световым пучком с малой длиной временной когерентности от источника SLD ($\lambda_0 = 0.665$ мкм, длина временной когерентности излучения $l_c \approx 15$ мкм). Полное световое поле, отраженное всей объемной структурой объекта, направляется на вход интерферометра Майкельсона MI с плоскими зеркалами M1 и M2. Одно из зеркал интерферометра имеет возможность прецизионного контролируемого смещения Δz вдоль оптической оси z с частотой $f_0 \approx 1$ Гц и амплитудой $l_0 \approx 1$ мм, существенно превышающей оптическую толщину слоев объемной структуры контролируемого объекта. В результате такого сканирования фотодетектор на выходе интерферометра регистрирует последовательность интерференционных импульсов временной когерентности. Такие интерференционные импульсы будут возникать при компенсации временной задержки каждой пары волновых пучков, отраженных границами слоев объемной структуры контролируемого объекта. Для измерения смещения Δz сканирующего зеркала интерферометра служил вспомогательный лазерный канал с использованием лазерного диода LD с длиной волны $\lambda_L \approx 0.65$ мкм и фотоприемником PD2. Сигнал лазерного интерферометра использовался в качестве шкалы отсчета. Фотоэлектрические сигналы низкокогерентного и лазерного предлов интерферометра оцифровывались с помощью платы АЦП. В качестве объектов контроля использовались тонкие прозрачные и рассеивающие стеклянные, слюдяные и полимерные пластины и пленки толщиной 40-150 мкм отдельно и расположенные на металлическом зеркале для образования второго слоя – клеявого слоя или воздушного зазора между пленкой или пластиной и поверхностью зеркала. На рис. 2 и 3 приведены экспериментальные цифровые осциллограммы выходного сигнала интерферометра, представленные в шкале положительной разности хода волн в интерферометре $2\Delta z$. Сигналы получены от прозрачной полимерной пленки (скотч), наклеенной на зеркало (рис. 2), и от тонкой пластины слюды, лежащей на зеркале (рис. 3).

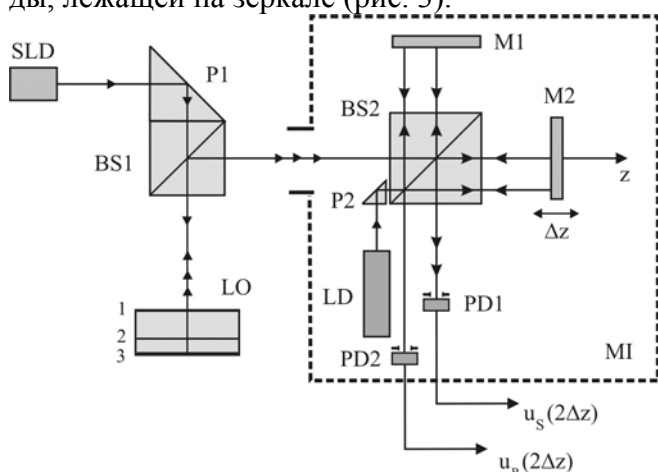


Рис.1. Схема низкокогерентной интерферометрии объектного поля: SLD – низкокогерентный источник света; P1, P2 – поворотные призмы; BS1, BS2 – делители пучков света; LO – контролируемый слоистый объект; M1, M2 – зеркала; LD – лазерный диод; PD1, PD2 – фотодетекторы; MI – интерферометр Майкельсона; $u_S(2\Delta z)$ - корреляционный объектный сигнал интерферометра; $u_R(2\Delta z)$ - лазерный сигнал интерферометра

В отличие от классических методов низкокогерентной интерферометрии, последовательность формирования импульсов в выходном сигнале интерферометра определяется оптической толщиной слоев, а не порядком их следования внутри исследуемой структуры объекта. Первый импульс формируется не ближайшим, а наиболее тонким слоем вне зависимости от его залегания. Для сигнала на рис. 2 это тонкий клеявый слой между пленкой и поверхностью зеркала; для сигнала на рис. 3 это пластина слюды. Второй интерференционный импульс

формируется средним по оптической толщине слоем – полимерной пленкой для сигнала на рис. 2, воздушным зазором между пластиной слюды и поверхностью зеркала для сигнала на рис. 3. Третий импульс соответствует интерференции волн, отраженных от первой границы пластины или пленки и от последней границы – поверхности зеркала. Центральный (на рис. 2 и 3 крайний слева) интерференционный импульс с максимальной амплитудой осцилляций (нулевой импульс) соответствует нулевой разности хода волн в интерферометре.

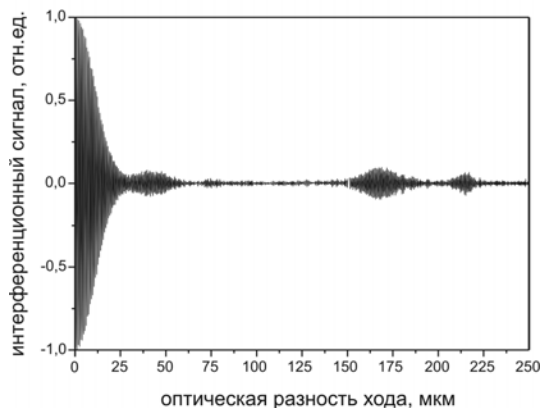


Рис. 2. Сигнал низкокогерентного интерферометра для объекта с двумя слоями – полимерной пленки наклеенной на поверхность металлического зеркала.

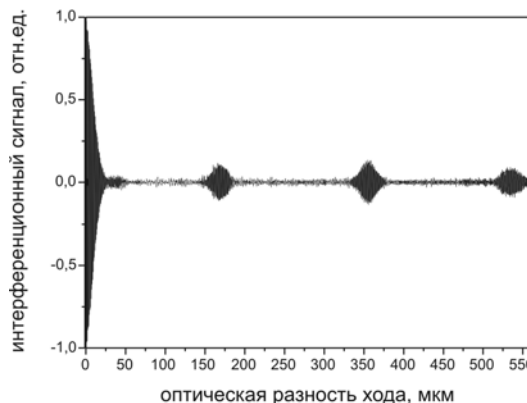


Рис. 3. Сигнал низкокогерентного интерферометра для объекта с двумя слоями – пластины слюды лежащей на поверхности металлического зеркала.

Для сигналов на рис. 2 и рис. 3 одни и те же по порядку следования интерференционные импульсы соответствуют сигналам корреляции от разных по глубине расположения слоев исследуемых объектов. Установить однозначное соответствие между наблюдаемыми интерференционными импульсами и отражающими границами слоев возможно лишь благодаря априорной информации о геометрической толщине и пространственном расположении одного из слоев в исследуемой структуре.

При контроле объекта с одним слоем, например, при измерении толщины стекла, прозрачного покрытия или одиночного воздушного зазора, положение интерференционного импульса когерентности в шкале разности хода волн однозначно определяет искомый параметр объекта – оптическую толщину слоя. В ряде задач, в которых априорно известен порядок расположения отражающих границ в структуре контролируемого объекта, сигнал рассматриваемой интерференционной системы позволяет количественно однозначно определить взаимные положения границ раздела сред в продольной структуре объекта. Кроме того, данная система может реализовывать дистанционный контроль удаленных объектов, так как в системе отсутствует ограничение на расстояние от интерферометра до контролируемого объекта

Работа поддержана грантом РФФИ № 05-08-65514-а и грантом CRDF RUX0-006-SR-06 (ANNEX BP1M06).

Литература

1. Иванов А.П., Чайковский А.П., Кумейша А.А. //ДАН БССР. 1979. Т. 23. № 6. С. 503.
2. Власов Н.Г., Семенов Э.Г., Соколова М.Э. // В сб.: Голография и ее применение. Труды XVII Всес. Школы по голографии. Л.: ЛИЯФ. 1986. С.184-197.
3. Youngquist R. C., Carr S., Davies D. E. N. //Opt. Lett. 1987. V.12. N. 3. P. 158.
4. Morgner U. et al. //Opt. Lett. 2000. V. 25. N 2. P. 111.
5. Fercher A. F. et al. //Report Prog. Phys. 2003. V. 66. P. 239.
6. Геликонов В.М. и др. //Письма в ЖТФ. 1995. Т. 61. Вып. 2. С. 149.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ФАЗОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ В РАССЕЯННЫХ КОГЕРЕНТНЫХ СВЕТОВЫХ ПОЛЯХ, АЛГОРИТМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФОРМЫ ИХ ИСТОЧНИКОВ

Горбатенко Б.Б., Максимова Л.А., Норов Ю.В., Рябухо В.П.
Институт проблем точной механики и управления РАН,
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Восстановление изображения по зарегистрированному распределению интенсивности является актуальной задачей. Предложен подход для описания механизмов восстановления изображения с реальной голограммы. В случае отсутствия опорного пучка на стадии регистрации задача восстановления переходит в разряд некорректных. Существует много методов решения подобных задач. Все эти методы объединяет сложность алгоритмов обработки регистрируемых данных. В работе предложен простой и доступный алгоритм восстановления изображения по спекл-структуре дифракционного поля.

Голограммную структуру можно представить как набор элементарных дифракционных ячеек, которыми являются спеклы объектного поля, промодулированные пределяющими полосами. При переходе от спекла к спеклу интерференционные полосы смещаются, поскольку фаза в спеклах разная. Объектное волновое поле, восстановленное с голограммы, представляет собой суперпозицию элементарных волн, дифрагированных на элементарных ячейках голограммы, которые являются элементарными дифракционными решетками в виде спеклов, модулированных интерференционными полосами. Такие элементарные пределяющие решетки четко прослеживаются на рис. 1, на котором представлено изображение фрагмента реальной голограммы рассеивающего объекта. Положение интерференционных полос внутри элементарной ячейки и положение самой ячейки определяют фазу элементарной волны, период полос – направление распространения элементарной волны, дифрагированной на данной ячейке. (рис.2).

Достоинством голографических методов является полное восстановление информации об исходном объекте. При записи информации об объекте голографическим методом возникает ряд трудностей, главная из которых – сложность технического оборудования.

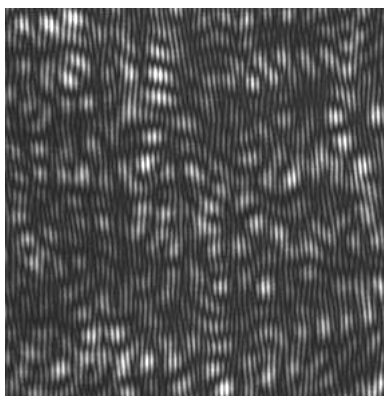


Рис. 1. Фрагмент реальной голограммы рассеивающего объекта

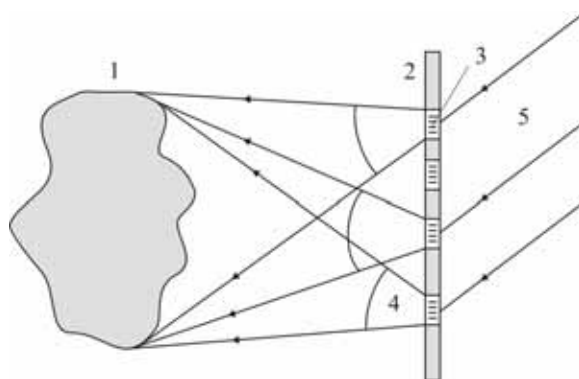


Рис. 2. Восстановление объекта с голограммы:
1 – объект; 2 – голограмма;
3 – элементарная дифракционная ячейка; 4 – элементарная волна, дифрагированная на элементарной ячейке; 5 – восстанавливающая волна

В отсутствии опорного пучка на стадии регистрации техническая задача значительно упрощается, но при этом фазовая информация теряется. Возникает проблема восстановления волнового фронта по записи интенсивности. Подобная задача не удовлетворяет условию корректности [1], которое заключается в существовании решения, его единственности и устойчивости. Задаче восстановления изображения по картине дифракционного поля без опорного пучка на стадии регистрации посвящены работы [2-8]. Существующие методы объединяет сложность алгоритмов обработки регистрируемых данных, сложность программирования.

Если на стадии записи голограммы перекрыть опорный пучок, то тогда в плоскости (ξ, η) регистрируется распределение интенсивности равное квадрату модуля амплитуды $I(\xi, \eta) = |O(\xi, \eta)|^2$. Фурье образ от такого распределения интенсивности дает автокорреляцию поля исходного изображения

$$F\{I(\xi, \eta)\} = O(x, y) * O^*(x, y). \quad (1)$$

В этом случае не наблюдается восстановление изображения. Распределение интенсивности поля в дальней области дифракции, соответствующее уравнению (1) представлено на рис. 3.

Картину, аналогичную голограммной структуре (рис.1) можно получить искусственным способом, используя запись только одной спеклограммы без опорного пучка на стадии регистрации. Для этого, методами компьютерной графики необходимо покрыть спеклограмму системой полос, имитирующих несущие интерференционные полосы голограммы. В том случае, когда фазы соседних спеклов сдвинуты на π радиан [9,10], эти интерференционные полосы будут сдвинутыми на полпериода при переходе от одного спекла к соседнему.

На рис. 4 приведен пример Фурье-преобразования спеклограммы с системой несущих полос без сдвига на половину периода при переходе между соседними спеклами. Как видно из рисунка, распределения интенсивности в первых порядках дифракции не соответствуют изображениям объекта, а представляет собой автокорреляцию распределения поля по объекту, как и в нулевом порядке дифракции.

Именно сдвиг несущих полос на половину периода при переходе от спекла к спеклу обеспечивает формирование изображений объекта в первых порядках дифракции при Фурье-преобразовании спекл-картины с системой несущих полос.

Для практического решения задачи восстановления изображения по распределению интенсивности дифракционного поля необходимо зарегистрировать спеклограмму в дальней зоне дифракции. На рис. 5-6 представлены схемы записи спеклограмм с помощью цифрового фотоаппарата с несъемным объективом.

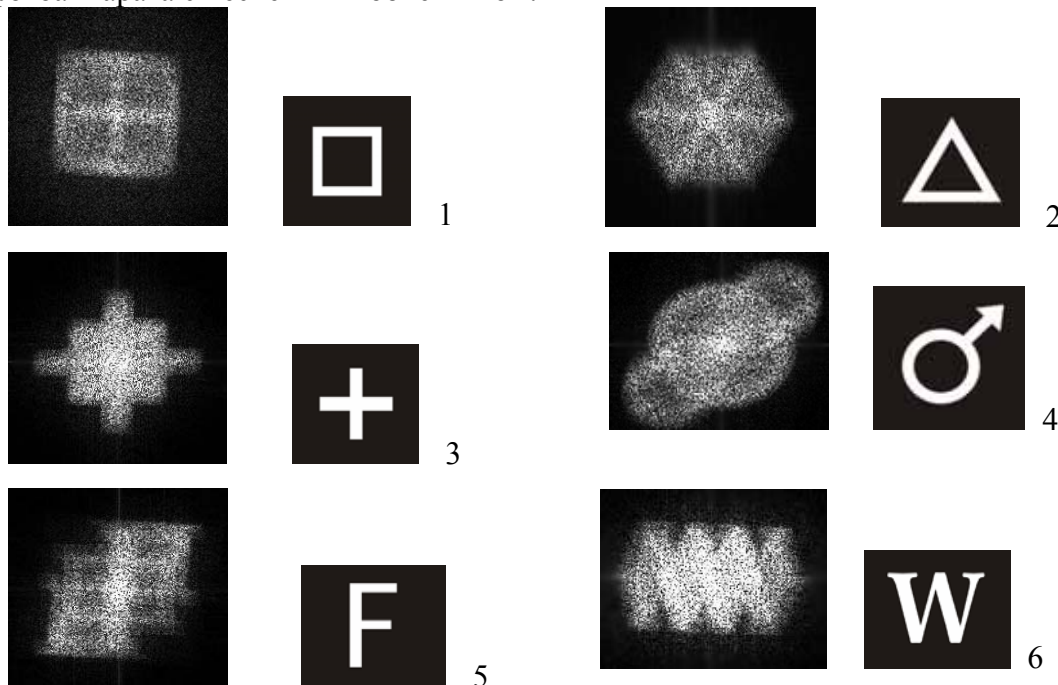


Рис. 3. Автокорреляционные гало поля, являющегося Фурье-образом распределения интенсивности в дальней зоне для источников с апертурами в форме: (1) – кольцевого квадрата; (2) – кольцевого треугольника; (3) – креста; (4) – астрономического знака Марса; (5) – буквы F; (6) – буквы W

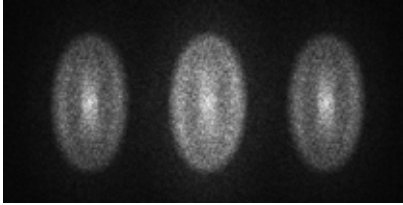


Рис. 4. Распределения интенсивностей, полученные при Фурье-преобразовании спеклограммы с нанесенной системой полос без сдвига на половину периода при переходе между соседними спеклами

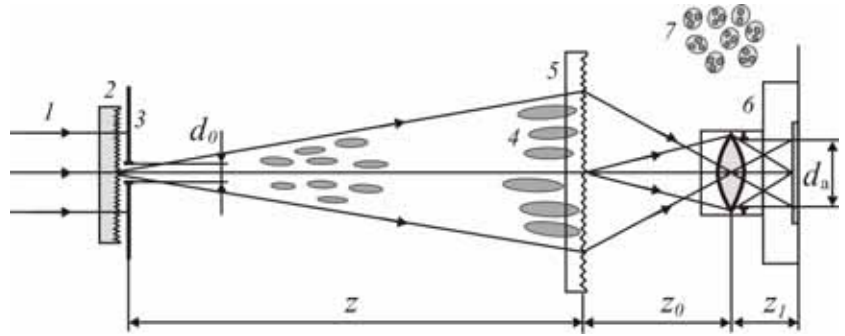


Рис. 5. Схема регистрации спеклограммы через рассеивающий экран с помощью цифрового фотоаппарата с несъемным объективом: (1) – лазерный пучок; (2) – рассеиватель; (3) – транспарант, (4) – продольный разрез спекл-структуры; (5) – рассеивающий экран; (6) – цифровой фотоаппарат с несъемным объективом; (7) – вид спеклов в плоскости ПЗС-матрицы фотоаппарата

Лазерный пучок 1 освещает рассеиватель 2 и транспарант 3, (рис. 5). Фотоаппарат 5 сфокусирован на рассеивающую поверхность экрана 4, изображение которой отображается на сопряженной плоскости ПЗС-матрицы, с коэффициентом увеличения $\beta = z_1 / z_0$. Интенсивность полученной картины падает при увеличении расстояния от центра ПЗС-матрицы, поскольку при увеличении расстояния от оси рассеивателя 5 большая часть рассеянного излучения проходит мимо объектива фотоаппарата. Поскольку в схеме присутствует второй рассеивающий экран, то в этом случае в плоскости ПЗС-матрицы образуется сложная спекл-структура 7 (рис. 5), каждый спекл на ней оказывается промодулированным более мелкими спеклами.

Размер более крупных спеклов, зарегистрированных с помощью такой схемы, определяется формулой

$$\varepsilon_{\perp} \approx \frac{\lambda}{\theta} \cdot \frac{z_1}{z_0}, \quad (2)$$

где $\theta \approx d_0 / z$ - угол, под которым наблюдается источник излучения в плоскости линзы; z_0 - расстояние от рассеивающей поверхности рассеивателя 5 до объектива фотоаппарата 6, z_1 - расстояние от объектива до ПЗС-матрицы, $\beta = z_1 / z_0$ - коэффициент поперечного увеличения, даваемого объективом фотоаппарата.

Размер более мелких спеклов, которыми промодулированы более крупные пределяется формулой

$$\varepsilon_{0\perp} \approx \frac{\lambda z_1}{d_a}, \quad (3)$$

где d_a - диаметр апертуры фотоаппарата.

Чтобы исключить модулирование спеклов спеклами и увеличить интенсивность спекл-картины в плоскости ПЗС-матрицы, в схеме, которая представлена на рисунке 5, можно заменить рассеиватель 5 на линзу. Такая схема представлена на рисунке 6. Фотоаппарат 5 сфокусирован на плоскость (x,y) , которая в этом случае оптически сопряжена с плоскостью ПЗС-матрицы фотоаппарата. Линза, собирает рассеянное лазерное излучение и перенаправляет в объектив. Изображение поперечного разреза спекл-структуры в плоскости линзы отображается на ПЗС-матрице фотоаппарата.

Изображение спекл-структуры, создаваемой источником в форме кольца, зарегистрированное с помощью схемы, представленной на рисунке 6, представлено на рис. 7. Кольцевая область с повышенной интенсивностью на рисунке 6,а обусловлена проявлением не-

рассеянной компоненты лазерного излучения, прошедшего через рассеиватель 2 (рис. 6). Размер спеклов в плоскости ПЗС-матрицы в этом случае определяется по формуле (2).

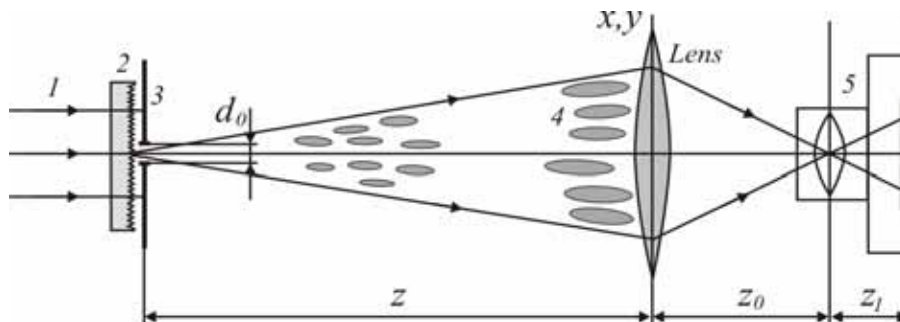
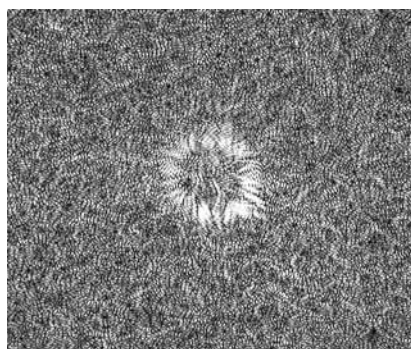


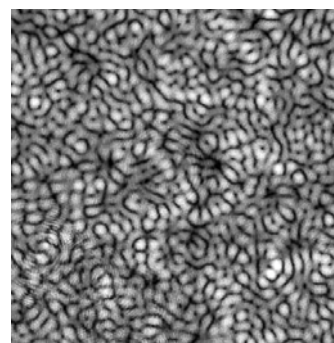
Рис. 6. Схема регистрации спеклограммы с помощью цифрового фотоаппарата с несъемным объективом: (1) – лазерный пучок; (2) – рассеиватель; (3) – прозрачный; (4) – продольный разрез спекл-структуры; (5) – цифровой фотоаппарат с несъемным объективом

Процесс регистрации спекл-полей требует специального оборудования, поэтому его моделирование на компьютере существенно расширяет возможности исследователя. Спекл-поле, смоделированное на компьютере, представлено на рис. 8. Для обработки спеклограмм с целью создания голограммноподобных структур были использованы компьютерные программы обработки спеклов, позволяющие наносить на спеклограмму систему несущих полос со сдвигом на половину периода при переходе от одного спекла к соседнему. Алгоритм восстановления фазового распределения в спекл-поле состоит в следующем:

1. Перевод изображения в массив чисел.
2. Определение среднего уровня яркости и проведение бинаризации по этому уровню, рис. 9.
3. Разделение слипшихся спеклов. Светлые пятна, соединенные тонким перешейком, скорее всего, представляют разные спеклы, рис. 10.
4. Разделение спекл-картины на соседние области, рис. 11.
5. Нанесение на спеклограмму системы несущих полос, сдвинутых на половину периода между соседними спеклами, рис. 12.



а



б

Рис. 7. (а) – изображение спекл-структуры, полученное с помощью цифрового фотоаппарата с несъемным объективом; (б) – увеличенный фрагмент такого изображения

Изображение, полученное с помощью Фурье-преобразования спеклограммы с системой несущих полос представлено на рис. 13. Из рисунка видно, что восстановленные изображения повторяют форму источника.

На рис. 13(а,с) представлены восстановленные изображения для случая разделения соседних областей в процессе обработки в автоматическом режиме, на рис. 13(б,д) – для случая разделения соседних областей в ручном режиме, полуавтоматическая программа. Как видно из рисунков, для повышения качества восстановления изображений автоматическая программа требует дальнейшей доработки, поскольку очевидны преимущества автоматической обработки в скорости. Как видно из рисунков, в целом, предложенный алгоритм позво-

ляет восстанавливать изображения объекта. Графическая обработка спеклограммы с применением специальных программных средств, является менее трудоемким процессом по сравнению с ручной обработкой, но она сопровождается существенными ошибками при определении границ спеклов и поэтому требует дальнейшей доработки

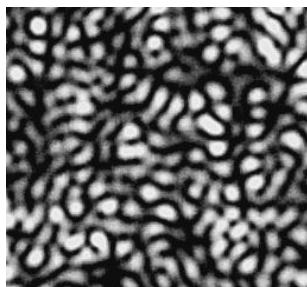


Рис. 8. Спекл-поле, смоделированное на компьютере

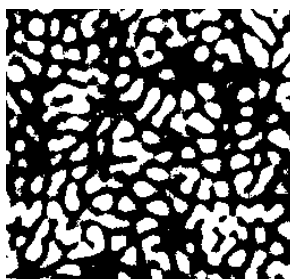


Рис. 9. Бинаризация изображения

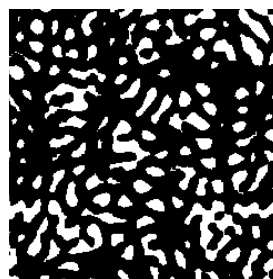


Рис. 10. Разделение слипшихся спеклов

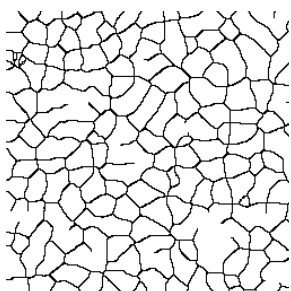


Рис. 11. Области, на которые разделена спекл-картина

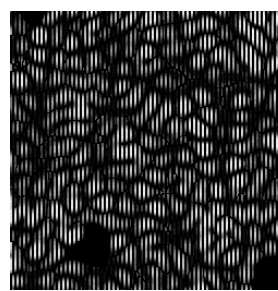


Рис. 12. Спекл-картина с системой несущих полюс

Исследования были проведены при поддержке грантов: РФФИ №06-08-00987а и CRDF № REC-006.

Литература

1. Гончарский А.В., Попов В.В., Степанов В.В. Введение в компьютерную оптику. М.: Издательство МГУ, 1991. 312 с.
2. Методы компьютерной оптики. Под ред. Соифера В.А. М.: Физматлит, 2000. 688 с.
3. Kotlyar V.V., Serafimovich P.G., Soifer V.A. // Optik. 1993. V. 94. P. 96.
4. Fienap J.R. // Applied Optics. 1982. V. 21. P. 2758.
5. Bates R.H.T., Tan D.G.H. // Journal of the Optical Society of America. 1985. V. 2. P. 2013.
6. Вахрушева М.В., Власов Н.Г. // Прикладная математика и техническая физика. 2003. Т. 2. № 4. С. 3.
7. Bastiaans M. J., Wolf K. B. // J. Opt. Soc. Am. 2003. A 20. P. 1046.
8. Kolenovic E. // JOSA A. 2005. V. 22. I. 5. P. 899.
9. Горбатенко Б.Б., Рябухо В.П., Максимова Л.А. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 17. С.68.
10. Горбатенко Б.Б., Рябухо В.П., Максимова Л.А. // Компьютерная оптика. 2004. В. 26. С.48.

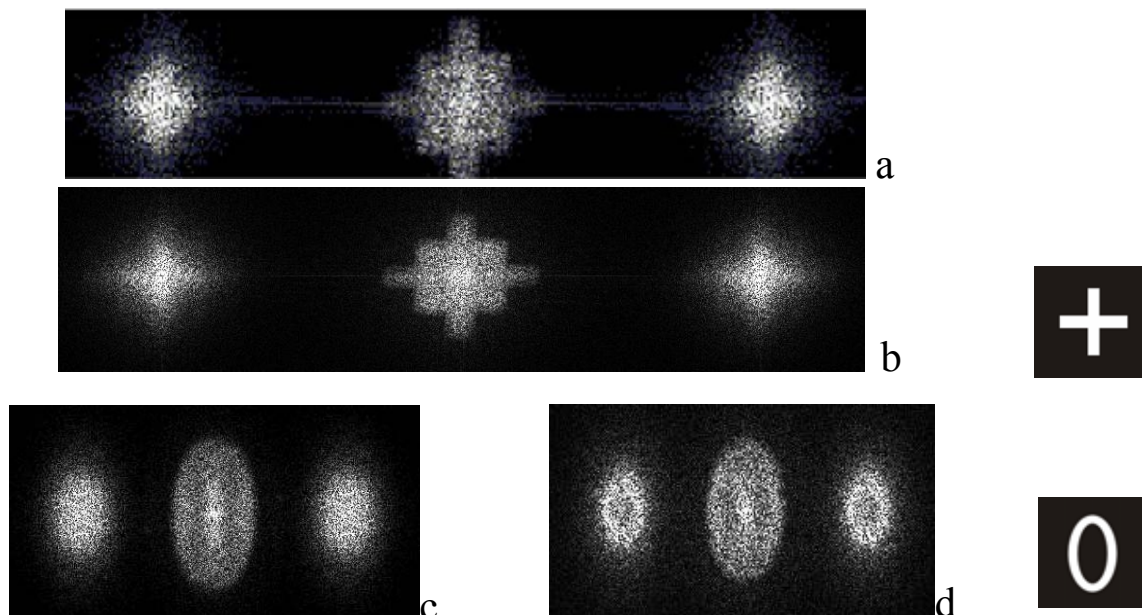


Рис.13. Восстановленные изображения объектов с четным порядком центральной симметрии: (a-b) - креста; (c-d) – эллипса

ВЛИЯНИЕ НА ДВУМЕРНУЮ УПРУГУЮ ДЕФОРМАЦИЮ ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА, ВЫЗВАННУЮ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ, КОНСТРУКТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТВИСТ - ИНДИКАТОРА

Миронов А.А., Симоненко Г.В.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Разработаны оригинальный алгоритм и компьютерная программа для расчета двумерной упругой деформации ЖК в электрическом поле. Методом компьютерного моделирования выполнено исследование двумерной упругой деформации ЖК в электрическом поле в зависимости от конструктивных параметров твист - ячейки. Показано, что для каждого значения толщины ЖК – ячейки существует оптимальное соотношение между величиной межэлектродного расстояния и размером электрода и уменьшение или увеличение этого значения не приводит к изменению величины видимого размера элемента изображения

Широкое использование жидких кристаллов (ЖК) в современных системах отображения информации ставит задачу об адекватном теоретическом описании поведения ЖК во внешнем электрическом поле в зависимости от физических и конструктивных параметров устройства [1-5]. В настоящий момент времени большинство работ в этой области посвящено моделированию характеристик новых ЖК - устройств отображения информации, которые используют при своей работе трех или двух мерные деформации ЖК [3]. Другая большая группа работ посвящена в основном разработке программ и методов расчета оптических характеристик ЖК – устройств при многомерной деформации ЖК во внешнем электрическом поле [4 ,5]. В то же время остается открытым вопрос о том, как влияют физические и конструктивные параметры ЖК на видимый размер элемента отображения в устройстве (даже если рассматривать ЖК – индикаторы, использующие самый известный электрооптический эффект – твист – эффект). В случае одномерной деформации ЖК, когда размеры элементов изображения велики (порядка нескольких сотен микрон), такие исследования выполнены в полном объеме [1,2] и представляют интерес только с точки зрения технологии изготовления. Аналогичные исследования для случая многомерной деформации ЖК, когда размеры элементов изображения имеют линейные размеры менее 70 микрон, не выполнены и остается открытым вопрос о влиянии физических параметров ЖК на видимый размер элемента изображения устройства с целью определения минимально возможного размера пикселя. В связи с этим данная работа посвящена следующим двум вопросам:

- разработке программного средства для расчета двух мерной деформации ЖК во внешнем электрическом поле;
- исследованию влияния конструктивных параметров устройства на упругую деформацию ЖК.

Моделирование электрооптических характеристик различных ЖК – устройств отображения информации производится в два этапа [1 - 5]. На первом этапе вычисляется распределение углов ориентации директора ЖК под действием управляющего электрического поля, а на втором вычисляется оптический отклик на данное напряжение, которое прикладывается к управляющим электродам устройства. Мы рассмотрим только первый этап моделирования электрооптических характеристик ЖК – устройств отображения информации отдельно.

Пусть мы имеем плоскопараллельный слой ЖК (ЖК - ячейку), заполненный немато - холестерической смесью ЖК с положительной диэлектрической анизотропией. На верхней и нижней поверхностях ЖК - ячейки параллельно друг другу расположены несколько длинных электродов. Все электроды предполагались идентичными. Ширина каждого электрода L_1 , расстояние между соседними электродами L_2 , толщина ячейки d . Для описания ориентации ЖК в электрическом поле выберем декартову систему координат так, чтобы ось y была направлена перпендикулярно ориентирующим поверхностям, а периодическая структура электродов находится в плоскости $x - y$. Как известно [1], ориентацию директора ЖК \vec{n} можно охарактеризовать двумя углами: углом наклона θ молекул ЖК к плоскости $x - z$ и углом поворота φ молекул ЖК в этой плоскости. Так как длина электродов значительно больше чем L_1 , L_2 , и d , то можно считать, что в направлении z электрод бесконечный. Вся конструкция совмещена с прямоугольной системой координат, начало которой совпадает с центром одного из промежутков между электродами. Ко всем нижним электродам прикладывается потенциал $v = -0.5 \cdot V$, а ко всем верхним $v = 0.5 \cdot V$, где V – управляющее напряжение. Каждые верхний и противоположный ему нижний электроды образуют отдельные пары. Поскольку все пары электродов идентичны, то достаточно найти распределение директора только для одной такой пары. В нашей модели мы считаем, что изменения ориентации директора ЖК \vec{n} происходят только в плоскости $x - y$, а вдоль направления z ЖК – слой однороден. Управляющее поле \vec{E} при этом направлено параллельно оси y . Тогда равновесное распределение углов ориентации директора \vec{n} ($\vec{n} = \{ \cos(\theta) \cdot \sin(\varphi), \sin(\theta), \cos(\theta) \cdot \cos(\varphi) \}$) по толщине слоя ЖК, согласно континуальной теории [7-9] достигается при минимальном значении свободной энергии, плотность которой F в данном случае можно записать в следующем виде:

$$F = \frac{1}{2} (K_{11} (\text{Div}(\vec{n}))^2 + K_{22} (\vec{n} \cdot \text{Rot}(\vec{n}) - \frac{2\pi}{p_0})^2 + K_{33} (\vec{n} \times \text{Rot}(\vec{n}))^2 - \overline{ED});$$

где K_{11} , K_{22} , K_{33} - постоянные упругости ЖК; p_0 – естественный шаг спирали ЖК;

$\overline{D}, \overline{E}$ - индукция и напряженность внешнего электрического поля.

Минимизируя интеграл свободной энергии стандартным образом, получим систему нелинейных дифференциальных уравнений для нахождения распределения углов ориентации директора ЖК $\theta(x, y)$ и $\varphi(x, y)$ в электрическом поле.

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial F}{\partial \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial F}{\partial \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)} \right) = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial \varphi} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial F}{\partial \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial F}{\partial \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)} \right) = 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial v} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial F}{\partial \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial F}{\partial \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)} \right) = 0$$

Эту систему уравнений необходимо решать совместно с граничными условиями, которые в нашем случае жестких граничных условий будут иметь вид: (записаны для случая одной пары электродов окружённых промежутками)

нижний электрод:

$$\theta = \theta_0$$

нижние промежутки:

$$\theta = \theta_0$$

верхний электрод:

$$\theta = \theta_0$$

верхние промежутки:

$$\theta = \theta_0$$

θ_0 – угол наклона молекул на ориентирующей поверхности, Φ_T – угол закрутки ЖК – структуры.

Граничные условия по бокам области определяются исходя из периодичности элементарной ячейки с электродами.

Для удобства численного решения уравнения системы были приведены к безразмерному виду ($x = x/L$, $y = y/d$, L – длина всего электрода ячейки, d – толщина слоя ЖК). Для решения системы уравнений воспользовались наиболее универсальным численным методом – методом конечных разностей [10, 11]. Тогда исходные дифференциальные уравнения заменяются разностными уравнениями относительно сеточной функции. При этом для входящих в уравнение производных используются соответствующие конечно-разностные соотношения. В результате получается система алгебраических уравнений, решая которую, можно найти в узлах сетки значения сеточной функции. Составим конечно-разностную схему для уравнений, для чего введём сетку. Стороны квадрата $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ делятся на элементарные отрезки точками $x_i = i \cdot H_x$ ($i = 0, 1, \dots, n$) и $y_j = j \cdot H_y$ ($j = 0, 1, \dots, m$). Здесь H_x – шаг разбиения по x , H_y – шаг разбиения по y : $H_x = 1/n$, $H_y = 1/m$, где n и m – количество точек по x и y соответственно. Через точки x_i и y_j проведем два семейства координатных прямых $x = const$ и $y = const$, образующих сетку с прямоугольной ячейкой. Любой узел этой сетки, номер которого (i, j) , определяется координатами (x_i, y_j) . Начало системы координат совмещено с точкой $(0, 0)$. Кроме того, в сетку входят также точки с координатами -1 и $n+1$ по x , и -1 и $m+1$ по y . Они необходимы для аппроксимации производных в граничных точках. Далее заменяем производные по формулам конечных разностей. Получившаяся система нелинейных уравнений решалась модифицированным методом простой итерации – методом Гаусса – Зейделя [10]. Начальные приближения задаются из следующих соображений. Полагаем, что в центре электрода решение системы мало отличается от решения аналогичной задачи в одномерном случае. Такая задача в конечно-разностном виде легко получится, если записать уравнения для $i = 0$ и отбросить все слагаемые, где i отличается от нуля. Полученная система алгебраических уравнений легко решается методом Гаусса – Зейделя.

По краям элемента, где электрод отсутствует (при $i = n$, $i = 0$), в качестве нулевых приближений задаем невозмущенное распределение θ , φ и v ($\theta_n^j = 2^\circ$, $v_n^j = 0$, $j = 0 \dots m$). Промежуточные значения для нулевых приближений задаются линейной интерполяцией. В точках $(-1, j)$, $(n+1, j)$ значения функций θ , φ и v совпадают (в следствии симметрии задачи) с соответствующими значениями в точках $(1, j)$, $(n-1, j)$ для $j = 0 \dots m$ значения функций θ , φ и v в точках $(i, 1)$, $(i, m+1)$ для $i = 0 \dots n$ задаются методом квадратичной экстраполяции.

На основе описанной выше процедуры были разработан алгоритм и вычислительная программа на языке *Compaq Visual Fortran 6.6*. Входными параметрами являются: длина электрода (L_1), длина расстояния между электродами (L_2), толщина ЖК-

слоя (d), рабочее напряжение (V), упругие постоянные ЖК (K_{11} , K_{22} , K_{33}), шаг спирали ЖК – структуры (p_0) и компоненты диэлектрического тензора (ε_{\parallel} , ε_{\perp}).

Вычисление двумерного распределения углов ориентации директора состоит из нескольких шагов. На первом шаге находится одномерное распределение директора по толщине ЖК - ячейки. Для этого в системе уравнений все производные по x приравняем нулю и заменяем все производные конечно-разностными выражениями. Полученная система решается методом Гаусса - Зейделя.

На втором шаге создаются нулевые приближения для двухмерной задачи. Для центра электрода в качестве нулевого приближения используется полученное решение одномерной задачи, для края элемента без электрода задается невозмущенное распределение θ , φ и ν . Далее задается начальное распределение θ , φ и ν по всей длине элемента для каждого j . После расчёта получаем функции $\theta(x,y)$, $\varphi(x,y)$ и $\nu(x,y)$. Достоверность полученных результатов подтверждалась путем сравнения рассчитанных данных с другими программами [12].

Основными физическими параметрами, которые определяют упругую деформацию ЖК в электрическом поле (и одномерную и двумерную), как известно, являются упругие постоянные материала и его диэлектрическая анизотропия [1, 2]. В предыдущей работе мы исследовали влияние физических параметров на двумерную деформацию ЖК в электрическом поле [13], поэтому в настоящей работе представлены результаты расчетов влияния на упругие искажения в ориентации директора ЖК только конструктивных параметров. В качестве конструктивного параметра, определяющего двумерную деформацию ЖК, было выбрано соотношение между L_1 и L_2 . Исследования проводились для ЖК – индикаторов, работающих на основе твист – эффекта, так как такие устройства наиболее широко используются в технике [1, 2], а все расчеты двумерного распределения директора ЖК в электрическом поле были выполнены для следующих параметров $d = 4.0$ мкм, $L_1 = 35.0$ мкм, $L_2 = 35.0$ мкм, $\varepsilon_{\parallel} = 5.5$, $\varepsilon_{\perp} = 4.5$, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} = 1.0$, $p_0 = 80.0$, $K_{11} = 1.0 \cdot 10^{-6}$ дин, $K_{22} = 6.0 \cdot 10^{-7}$ дин, $K_{33} = 1.5 \cdot 10^{-6}$ дин, $\theta_0 = 2^{\circ}$, $\Phi_T = 90^{\circ}$.

Как показано в предыдущей работе существует три области деформации ЖК [13]. В первой области деформация ЖК совпадает с одномерной деформацией и соответствует центру электрода. Размер этой области для всех зависимостей определяется управляющим напряжением и с его ростом увеличивается. При малых управляющих напряжениях, которые не сильно превышают значения порогового напряжения размер этой области меньше, чем размер электрода, то есть в этом случае деформация ЖК, соответствующая одномерной деформации занимает область меньшую, чем сам электрод. С ростом управляющего напряжения размер первой области увеличивается и при высоких управляющих напряжениях, значительно превышающих пороговое значение, ее размер становится равным размеру электрода. Вторая область – это область где уже электрод отсутствует, но благодаря упругим свойствам ЖК ориентация молекул отлична от однородной. Это переходная область, в которой углы ориентации ЖК имеют промежуточное значение между значениями соответствующими углам ориентации недеформированного ЖК и углами ориентации, соответствующими деформации в центре электрода. Размер этой области также зависит от управляющего напряжения, но в меньшей степени. И третья область соответствует области недеформированного ЖК. Размер этой области уменьшается с ростом управляющего напряжения. Особый интерес вызывает вторая область (с точки зрения поведения угла закрутки структуры ЖК), так как в ней эти изменения происходят наиболее резко, что может существенным образом влиять на оптические характеристики ЖК – устройств отображения информации, использующих различные электрооптические эффекты. Так, например, если устройство использует эффект управляемого двойного лучепреломления в различных структурах ЖК, то наличие второй области может существенным образом увеличить размер элемента изображения исказив его оптический отклик. В силу этого мы подробно остановимся только на исследовании влияния конст-

руктивных параметров на величину третьей области, от размера которой зависит видимый размер пикселя.

На рис. 1 представлены графические изображения двумерной деформации ЖК в твист – ячейке для одного значения электрода, но различных значениях межэлектродного расстояния. На рисунке через s обозначена поперечная координата, соответствующая деформации ЖК по толщине слоя, через r обозначена продольная координата, соответствующая деформации вдоль электрода с межэлектродным промежутком. Очевидно, что при одном и том же размере электрода и отношении толщины ЖК – слоя к величине электрода, размер невозмущенной области ЖК зависит только от величины межэлектродного расстояния. Например, при размере электрода и межэлектродного расстояния равного 5 мкм весь межэлектродный промежуток оказывается возмущенным и более того в межэлектродном промежутке потенциал существенно отличен от 0, что и приводит к деформации ЖК. Таким образом, видимый размер изображения в этом случае определяется величиной межэлектродного промежутка.

На рис. 2 показана зависимость неискаженной области ЖК от величины межэлектродного промежутка. Как видно из этого рисунка величина недеформированной области существенно отличается от величины межэлектродного промежутка. При этом при большом значении межэлектродного расстояния и величины электрода размер недеформированной области на 30% меньше, чем размер межэлектродной области, что существенным образом может увеличить видимый размер элемента изображения в дисплее. Зависимость размера недеформированной области ЖК от размера межэлектродного промежутка хорошо аппроксимируется квадратичной функцией. На рис. 3 показана та же зависимость для различных значений размера электрода. Как видно из этого рисунка начиная с некоторой величины межэлектродного расстояния размер недеформированной области ЖК одинаковы для малых и больших размеров электродов. Следовательно, в этом случае дальнейшее увеличение межэлектродного расстояния не приводит к изменению видимого размера элемента изображения. В нашем случае минимальное межэлектродное расстояние равно 25 мкм, и дальнейшее увеличение межэлектродного промежутка не приведет к изменению видимого пикселя. С другой стороны одностороннее уменьшение размера электрода также не приведет к уменьшению видимого размера элемента изображения. Следовательно, существует оптимальный размер межэлектродного расстояния и величины электрода. Однако, скорее всего на оптимальные размеры межэлектродного расстояния и электрода оказывает кроме всего прочего еще и толщина ЖК – ячейки. Таким образом, для каждого значения толщины ЖК – ячейки существует свой набор оптимальных величин межэлектродного расстояния и электрода.

Таким образом, методом компьютерного моделирования выполнено исследование двумерной упругой деформации ЖК в электрическом поле в зависимости от конструктивных параметров ЖК - ячейки. Разработаны алгоритм и компьютерная программа для расчета двумерной упругой деформации ЖК в электрическом поле. Показано, что для каждого значения толщины ЖК – ячейки существует оптимальное соотношение между величиной межэлектродного расстояния и размером электрода и уменьшение или увеличение этого значения не приводит к изменению величины видимого размера элемента изображения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-02-16740) и U.S. Civilian Research & Development Foundation for the Independent States of the Former Soviet Union (гранты № REC-006/SA-006-00, Annex N. 07, Appendix 11 и PG05-006-2).

Литература

1. Chigrinov V. G. Liquid Crystal Devices: Physics and applications // Artech House: Boston – London. 1999. 357 P.
2. Сухариер А.С. Жидкокристаллические индикаторы // М.: Радио и связь. 1991. 256С.
3. Sang-Ho Yoon, Suk-In Yoon, Cheol-Soo Lee, et al. // IDMC – 2005. P. 618 – 621.
4. Yakovlev D.A., Tsoy V.I., Chigrinov V.G. // SID Digest. 2005. P. 59 .
5. Chigrinov V.G., Yakovlev D.A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2006. V. 453. P. 107
6. DIMOS, Autotronic-Melchers GmbH, 2005

7. Guo-Chen Yang, Cun-Dao Wang // Jour. Of the SID. 2000. V. 8. P. 11.
8. Simonenko G.V., Chigrinov V.G., Yakovlev D.A., et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2000.V. 351. P. 17
9. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы // М.: Мир. 1980. 344 С.
10. Корн Т., Корн Г. Справочник по математике для научных работников и инженеров//М.: Наука. 1974. 832 С.
11. Буслев В.А., Яковлев С.А. Численные методы II. Решение уравнений. Курс лекций.// С.-Пб. Гос. Университет. Санкт – Петербург. 2001.
12. Chigrinov V., Hoi Sing Kwok, Yakovlev D., et al. // Jour. Of the SID. 2004. V. 12. P. 183.
13. Миронов А.А., Пужляков А.С., Симоненко Г.В. // Проблемы оптической физики. Саратов. Из – во «Сателлит». 2006. С. 115

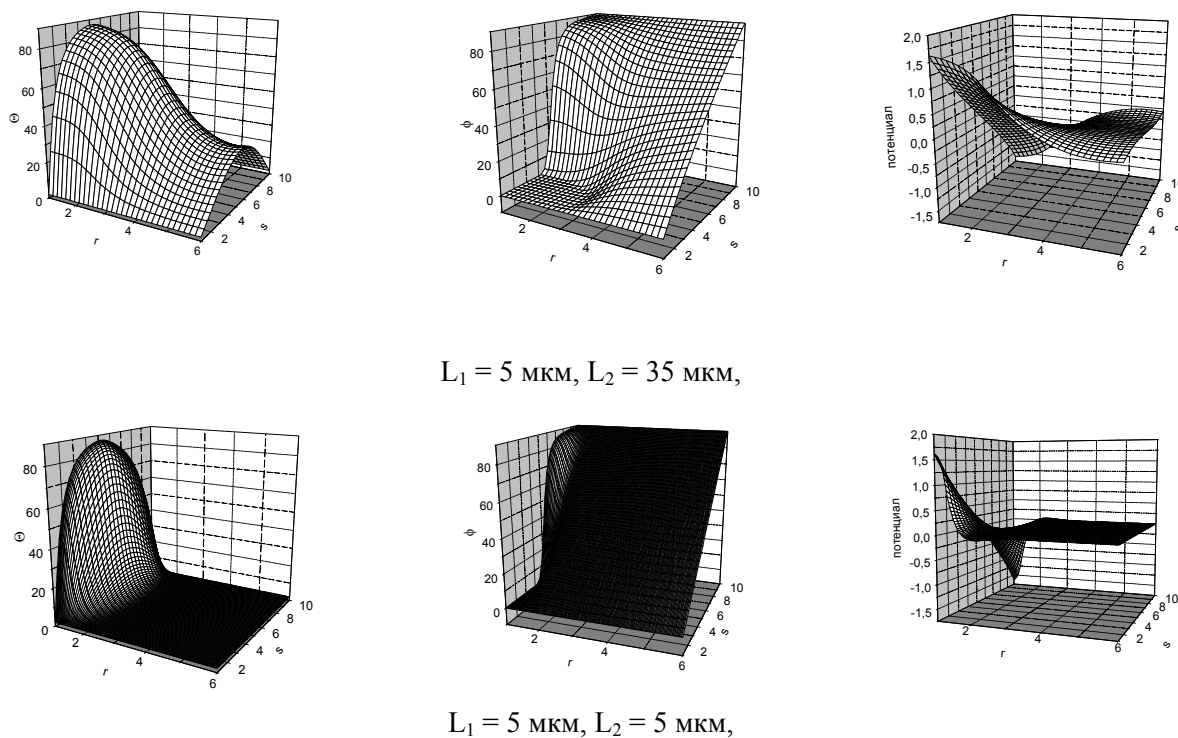


Рис. 1 Двумерная деформация ЖК в области 2 и 3 при различных значениях межэлектродного расстояния

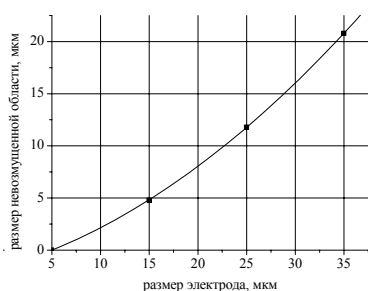


Рис. 2 Зависимость размера недеформированной области ЖК от размера электрода при отношении $L_1/L_2 = 1$

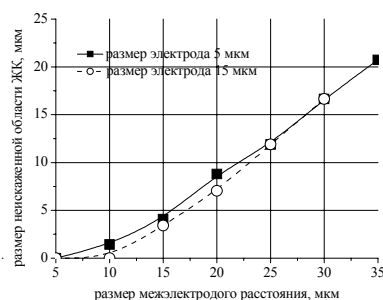


Рис. 3 Зависимость размера недеформированной области ЖК от межэлектродного расстояния L_2 для различных значений размера электрода L_1

РЕГУЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР ОБЪЕМНЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

Давидович М.В.

Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского

Рассмотрены методы понижения порядка сингулярности ядер объемных интегральных уравнений и предложены новые виды объемных интегральных и интегродифференциальных уравнений с интегрируемыми ядрами.

Введение. Под регуляризацией в теории сингулярных интегральных уравнений (ИУ) [1-9] обычно понимают выделение сингулярной части ядра с последующим полным или частичным обращением интегрального (интегродифференциального) оператора [2-9]. При этом сингулярное ИУ Фредгольма первого рода может быть преобразовано в ИУ Фредгольма второго рода [2-6]. Такой подход широко применяется к одномерным ИУ с особенностями типа Коши и логарифмической особенностью.

В работах [10-17] термин “регуляризация” также применялся к двумерным иммитансным (импедансным и адмитансным) сингулярным ИУ как регуляризация их ядер, т.е. как выделение их особенностей и понижение порядка их сингулярностей. При этом возможно как понижение порядка сингулярности максимальной особенности, так и снижение сингулярностей всех особенностей. Для этого было использовано введение вспомогательных потенциалов, применение векторных интегральных теорем (аналог интегрирования по частям), интегрирование по координатам точки наблюдения, и ряд других приемов [10-17]. Снижение сингулярности ядер в ряде случаев позволяет использовать более простые кусочно-постоянные или кусочно-линейные пробные базисные функции, которые в исходном уравнении зачастую использовать нельзя в силу расходимости получающихся матричных элементов.

В прикладной электродинамике широко используются объемные ИУ и интегродифференциальные уравнения (ИДУ) [18-32], получаемые несколькими способами. В настоящей работе указанный подход распространен на трехмерные ИУ электродинамики, получаемые методом тензорных функций Грина (ФГ) [33-36]. Исходное ИУ имеет сильную неинтегрируемую сингулярность, которая при применении метода Галеркина (моментов) требует использования дифференцируемых соленоидальных базисных функций, терпящих разрыв на поверхности области. Для задач со сложной конфигурацией границ удобно применять метод конечных элементов (МКЭ) для ИУ. Однако объемные конечные элементы с такими свойствами построить весьма сложно. В результате регуляризации ИУ превращается в поверхностно-объемное ИДУ, в котором требования на гладкость пробных функций снижены. К полученным ниже ИДУ уже можно применять метод векторных конечных элементов, с использованием кусочно-постоянных или кусочно-линейных функций.

Методы сведения ИУ к ИДУ. Рассмотрим в свободном пространстве диэлектрическое тело объема V , ограниченное замкнутой регулярной поверхностью S и возбуждаемое известным гармоническим во времени сторонним полем $\vec{E}_{inc}(\vec{r})$. Пусть источники поля расположены вне тела, т.е. поле $\vec{E}_{inc}(\vec{r})$ внутри него и в прилегающей области соленоидально. Пусть также проницаемость тела задается функцией координат $\varepsilon(\vec{r})$, которая непрерывно дифференцируема внутри V и может иметь скачок (разрыв первого рода) на поверхности S (нотацию зависимости от частоты возбуждения в функциях далее опускаем). В случае скачка проницаемости терпит разрыв и нормальная компонента поля, поэтому будем обозначать его значения на внутренней и внешней части S соответственно знаками “-” и “+”.

Рассеянное поле определяется с помощью ФГ уравнением

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_{inc}(\vec{r}) + j\omega\varepsilon_0 \int_V \Gamma^{ee}(\vec{r} - \vec{r}') (\varepsilon(\vec{r}') - 1) \vec{E}(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (1)$$

где введена электрическая тензорная ФГ электрического типа [32]

$$\Gamma^{ee}(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{\nabla \otimes \nabla + k_0^2 \hat{I}}{j\omega\varepsilon_0} G(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{\nabla' \otimes \nabla' + k_0^2 \hat{I}}{j\omega\varepsilon_0} G(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (2)$$

определяемая через скалярную ФГ свободного пространства

$$G(\vec{r}) = \frac{e^{-jk_0|\vec{r}|}}{4\pi|\vec{r}|}. \quad (3)$$

В этих соотношениях операция \otimes означает диадное (тензорное или прямое) произведение векторов (так что $(\vec{a} \otimes \vec{b})_{kl} = a_k b_l$, $k, l = x, y, z$), \hat{I} - единичный тензор, $r \equiv |\vec{r}|$, $\vec{r}_0 = \vec{r}/r$ - единичный вектор, направленный вдоль радиус-вектора, $d\vec{r} \equiv dV$ - элемент объема, оператор ∇ действует на нештрихованные координаты, а ∇' - на штрихованные. ФГ (2) можно также представить в виде

$$\Gamma^{ee}(\vec{r}) = \frac{-e^{-jk_0 r}}{4\pi j \omega \varepsilon_0 r} \left\{ \left(\frac{1}{r^2} + \frac{jk_0}{r} \right) (\hat{I} - 3\vec{r}_0 \otimes \vec{r}_0) + k_0^2 (\vec{r}_0 \otimes \vec{r}_0 - \hat{I}) \right\}, \quad (4)$$

а объемное ИУ (1) записать в форме

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_{inc}(\vec{r}) + (\nabla \nabla \cdot + k_0^2) \int_V G(\vec{r} - \vec{r}') (\varepsilon(\vec{r}') - 1) \vec{E}(\vec{r}') d\vec{r}' . \quad (5)$$

Здесь введен оператор $\nabla \nabla \cdot \equiv grad \cdot div$, действующий на произвольный вектор \vec{a} аналогично введенному диадному произведению:

$$\vec{b} = (\nabla \otimes \nabla) \vec{a} = \nabla (\nabla \cdot \vec{a}) = \nabla \nabla \cdot \vec{a} = grad(div \vec{a}) = (grad \cdot div) \vec{a} .$$

Соотношение (1) есть следствие эквивалентности влияния тела действию его токов поляризации, выражающее принцип вторичных источников [34,35,37]. В силу соотношений (3), (4) ядро ИУ содержит очень сильную особенность, являющуюся неинтегрируемой, поскольку интеграл

$$\int_{V_R} \frac{d\vec{r}}{r^3} = 4\pi \int_0^R \frac{dr}{r} = 4\pi \ln(r) \Big|_0^R = \infty$$

по произвольному шару радиуса R расходится. Неинтегрируемая особенность ядра не позволяет, например, использовать объемные кусочно-постоянные базисные функции (конечные элементы) для решения соответствующей краевой задачи, так как расходятся диагональные матричные элементы. Указанная сильная особенность возникает вследствие двойного дифференцирования слабой особенности $|\vec{r} - \vec{r}'|^{-1}$ типа потенциала простого слоя по нештрихованным координатам. Нашей целью является перенесение дифференцирования с нештрихованных координат на штрихованные, т.е. на подынтегральную функцию. Тем самым мы хотим преобразовать ИУ (1) в ИДУ. При таком преобразовании могут добавляться поверхностные интегралы, которые должны быть корректно учтены. Для указанных целей воспользуемся тождествами:

$$\nabla G(\vec{r} - \vec{r}') = -\frac{(\vec{r} - \vec{r}') e^{-jk_0 |\vec{r} - \vec{r}'|}}{4\pi |\vec{r} - \vec{r}'|^3} \left\{ \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} - \frac{jk_0}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right\} = -\nabla' G(\vec{r} - \vec{r}') , \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \nabla'(G(\vec{r} - \vec{r}') f(\vec{r}')) &= f(\vec{r}') \nabla' G(\vec{r} - \vec{r}') + G(\vec{r} - \vec{r}') \nabla' f(\vec{r}') = \\ &= -\nabla \{ f(\vec{r}') G(\vec{r} - \vec{r}') \} + G(\vec{r} - \vec{r}') \nabla' f(\vec{r}') \end{aligned} \quad (7)$$

$$\nabla \cdot (G(\vec{r} - \vec{r}') \vec{a}(\vec{r}')) = -\vec{a}(\vec{r}') \nabla' G(\vec{r} - \vec{r}') = -\nabla' \cdot (G(\vec{r} - \vec{r}') \vec{a}(\vec{r}')) + G(\vec{r} - \vec{r}') \nabla' \cdot \vec{a}(\vec{r}') . \quad (8)$$

Соотношение (7) есть обобщение соотношения (6) и справедливо как и (8) для произвольных функций. Поэтому имеем

$$\begin{aligned} \vec{F}(\vec{r}) = \vec{F}_V(\vec{r}) + \vec{F}_S(\vec{r}) &= \vec{E}(\vec{r}) - \vec{E}_{inc}(\vec{r}) - k_0^2 \int_V G(\vec{r} - \vec{r}') (\varepsilon(\vec{r}') - 1) \vec{E}(\vec{r}') d\vec{r}' = \\ &= \nabla \int_V \left\{ G(\vec{r} - \vec{r}') \nabla' \cdot [(\varepsilon(\vec{r}') - 1) \vec{E}(\vec{r}')] - \nabla' \cdot (G(\vec{r} - \vec{r}') (\varepsilon(\vec{r}') - 1) \vec{E}(\vec{r}')) \right\} d\vec{r}' , \end{aligned} \quad (9)$$

$$\vec{F}_V(\vec{r}) = \nabla \int_V G(\vec{r} - \vec{r}') \nabla' \cdot [(\varepsilon(\vec{r}') - 1) \vec{E}(\vec{r}')] d\vec{r}' = -\int_V \nabla' \cdot [(\varepsilon(\vec{r}') - 1) \vec{E}(\vec{r}')] \nabla' G(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' , \quad (10)$$

$$\vec{F}_S(\vec{r}) = -\nabla \oint_S G(\vec{r} - \vec{r}') (\varepsilon^-(\vec{r}') - 1) \vec{v}(\vec{r}') \vec{E}^-(\vec{r}') dS' = \oint_S (\varepsilon^-(\vec{r}') - 1) \vec{v}(\vec{r}') \vec{E}^-(\vec{r}') \nabla' G(\vec{r} - \vec{r}') dS' . \quad (11)$$

Здесь мы преобразовали последний интеграл в (9), воспользовавшись теоремой Гаусса (теоремой о дивергенции) [38]. Эта теорема доказывается для функций, непрерывно дифференцируемых в V вплоть до поверхности [38]. Окружив точку \vec{r} бесконечно малым шаром и

устремив его радиус к нулю, легко доказать эту теорему для функции $\vec{a}(\vec{r}')G(\vec{r}-\vec{r}')$, где $\text{div}\vec{a}(\vec{r})$ непрерывна вплоть до S . В нашем случае функция $\nabla \cdot [(\varepsilon(\vec{r})-1)\vec{E}(\vec{r})]$ непрерывна вплоть до поверхности. Но при переходе через нее терпит разрыв. Поэтому в (11) использованы значения на внутренней стороне поверхности (на внешней стороне $\varepsilon^+(\vec{r})=1$ и интеграл исчезает). Рассмотрим вспомогательную задачу, в которой поверхность S окружена поверхностью S' , все точки которой расположены на расстоянии δ от S , а во внешнем слое толщины δ проницаемость изменяется гладко от значений $\varepsilon^-(\vec{r})$ до 1. При толщинах δ много меньших длины волны вспомогательная задача эквивалентна исходной. Для вспомогательной задачи поверхностный интеграл (11) исчезает. Однако при переходе к пределу $\delta \rightarrow 0$ возникают дельта-функции, при этом объемный интервал по слою становится эквивалентным поверхностному интегралу (11). Действительно, внутри тела согласно уравнениям Максвелла

$$\text{div}(\varepsilon(\vec{r})\vec{E}(\vec{r}))=0, \quad (12)$$

откуда

$$\text{div}\vec{E}(\vec{r})=-\frac{\vec{E}(\vec{r})\nabla\varepsilon(\vec{r})}{\varepsilon(\vec{r})}. \quad (13)$$

Поэтому

$$\vec{F}_V(\vec{r})=\int_{V'}\nabla'\cdot\vec{E}(\vec{r}')\nabla'G(\vec{r}-\vec{r}')d\vec{r}'=-\int_{V+\delta V}\frac{(\vec{E}(\vec{r}')\nabla'\varepsilon(\vec{r}'))\nabla'G(\vec{r}-\vec{r}')}{\varepsilon(\vec{r}')}d\vec{r}'. \quad (14)$$

Дифференцирование на поверхности производим в локальной системе координат (x_ν, x_1, x_2) , связанной с каждой ее точкой. При этом оператор градиента имеет вид $\nabla=\vec{v}\partial/\partial x_\nu+\vec{t}_1\partial/\partial x_1+\vec{t}_2\partial/\partial x_2$, где $\vec{v}, \vec{t}_1, \vec{t}_2$ - орт-векторы, x_ν - координата вдоль нормали \vec{v} , отсчитываемая от поверхности. При $\delta=0$ вблизи поверхности

$$\nabla\varepsilon(\vec{r})=\vec{v}(\vec{r})(1-\varepsilon^-(\vec{r}_\tau))\delta(x_\nu), \quad \partial E_\nu(\vec{r})/\partial\nu=E_\nu^-(\vec{r}_\tau)\delta(x_\nu)\sigma(\vec{r}_\tau)/\varepsilon_0. \quad (15)$$

Здесь σ - поверхностная плотность заряда, возникающая за счет поляризации диэлектрика, $\varepsilon(\vec{r})=\varepsilon^-(\vec{r}_\tau)+(1-\varepsilon^-(\vec{r}_\tau))\chi(x_\nu)$, $\partial E_\nu/\partial\nu\equiv\partial E_\nu/\partial x_\nu$ - производная нормальной компоненты поля вдоль нормали, $\chi(x_\nu)$ - функция Хевисайда, равная нулю при отрицательных аргументах и единице - при положительных. Пусть точка наблюдения не принадлежит поверхности. Тогда интеграл по области δV может быть преобразован следующим образом

$$\int_{\delta V}\frac{(\vec{E}(\vec{r}')\nabla'\varepsilon(\vec{r}'))\nabla'G(\vec{r}-\vec{r}')}{\varepsilon(\vec{r}')}d\vec{r}'=\oint_S\nabla'G(\vec{r}-\vec{r}')dS'\int_0^\delta\frac{\vec{v}(\vec{r}')\vec{E}(\vec{r}'_\tau, x_\nu)\partial\varepsilon(\vec{r}'_\tau, x_\nu)/\partial x_\nu}{\varepsilon(\vec{r}'_\tau, x_\nu)}dx_\nu.$$

Здесь явно выделены касательные и нормальная координаты и учтено, что связанный с касательной частью градиента проницаемости интеграл стремится к нулю. Обозначим величиной I одномерный интеграл по нормальной координате. Для его вычисления следует задать определенный закон изменения проницаемости и использовать электрическое поле, удовлетворяющее условию (12). В нем опять же можно использовать только производные по нормальной координате и пренебречь ограниченными производными по касательным координатам. Пусть, например,

$$\varepsilon(x_\nu)=\varepsilon^--(\varepsilon^- - I)x_\nu/\delta.$$

Решение уравнения (12) для этого случая имеет вид

$$E_\nu(x_\nu)=\frac{E_\nu(0)}{I-x_\nu(\varepsilon^- - I)/(\varepsilon^- \delta)},$$

где $E_\nu(0)=E_\nu^-(\vec{r}_\tau, 0)$ и зависимость от поперечных координат опущена. Тогда $I=-(\varepsilon^- - 1)E_\nu^-(\vec{r}_\tau, 0)$. Нетрудно видеть, что это же значение получается и для других зависимостей проницаемостей, выражающихся через "сглаженные функции Хевисайда", поскольку

$$I = -\int_0^{\delta} E'_v(x_v) dx_v = E_v(0) - E_v(\delta) = -(\varepsilon^- - 1)E_v(0) .$$

Следовательно, при резкой границе диэлектрического тела

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\int_V \frac{(\vec{E}(\vec{r}') \nabla' \varepsilon(\vec{r}')) \nabla' G(\vec{r} - \vec{r}')}{\varepsilon(\vec{r}')} d\vec{r}' + \oint_S (\varepsilon^-(\vec{r}') - 1) (\vec{v}(\vec{r}') \vec{E}^-(\vec{r}')) \nabla' G(\vec{r} - \vec{r}') dS' . \quad (16)$$

При отсутствии скачка на границе поверхностный интеграл отсутствует. Можно формально считать, что он отсутствует всегда, если в операции $\nabla \varepsilon$ учитывать дельта-функцию, а поле и проницаемость при интегрировании с ней брать по разные стороны поверхности (интегрирование с дельта-функцией возможно лишь для непрерывных функций). Следует отметить, что ИУ (9) с функцией (16) приведено в работе [21] без доказательства и со ссылкой на работу [20], где объемный интеграл в формуле (4.18) отсутствует. Этот интеграл равен нулю для однородного тела с $\varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon = const$, но при этом возникает поверхностный.

ИДУ (9) уже не содержит неинтегрируемую особенность, поэтому к нему можно применять МКЭ с кусочно-постоянными и кусочно-линейными элементами. Однако сингулярность можно понизить еще, перенося действие и второй производной на штрихованные координаты. В этом случае

$$\vec{F}_V(\vec{r}) = -\int_V \left\{ \nabla' \left[G(\vec{r} - \vec{r}') \nabla' \cdot [(\varepsilon(\vec{r}') - 1) \vec{E}(\vec{r}')] \right] - G(\vec{r} - \vec{r}') \nabla' \nabla' \cdot [(\varepsilon(\vec{r}') - 1) \vec{E}(\vec{r}')] \right\} d\vec{r}' . \quad (17)$$

Воспользовавшись теперь теоремой о градиенте [38], получим

$$\vec{F}_V(\vec{r}) = \int_V G(\vec{r} - \vec{r}') \nabla' \nabla' \cdot [(\varepsilon(\vec{r}') - 1) \vec{E}(\vec{r}')] d\vec{r}' - \oint_S G(\vec{r} - \vec{r}') \vec{v}(\vec{r}') \nabla' \cdot [(\varepsilon(\vec{r}') - 1) \vec{E}(\vec{r}')] dS' . \quad (18)$$

Указанная теорема также применима к непрерывно дифференцируемым функциям. Для точек вне поверхности функция (17) равна нулю. Пусть точка наблюдения находится внутри поверхности. Окружим ее бесконечно малой сферой радиуса ρ . Тогда соотношение (18) справедливо при условии, что поверхностный интеграл распространен на указанную поверхность. Для вычисления дополнительного интеграла \vec{I} поместим начало координат в точку наблюдения. Тогда в сферических координатах

$$\vec{I} = -\oint_{S_\rho} \frac{\vec{v}(\vec{r}) f(\vec{r})}{|\vec{r}|} dS = -\rho \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} f(\rho, \theta, \varphi) \vec{r}_0 d\varphi , \quad (19)$$

где $f(\vec{r}) = \text{div}[(\varepsilon(\vec{r}) - 1) \vec{E}(\vec{r}) e^{-jk_0|\vec{r}|}]$. Для вычисления проекции интеграла (19) на ось z в (19) необходимо заменить \vec{r}_0 на $\vec{r}_0 \vec{z}_0 = \cos \varphi$. Поскольку $f(\rho, \theta, \varphi)$ непрерывна и конечна при $\rho \rightarrow 0$, то в (19) конечен интеграл от угловых координат, а сама проекция интеграла (19) стремится к нулю. В силу произвольности направления оси z равен нулю и сам интеграл (19). Мы считаем дивергенцию в (18) непрерывной вплоть до внутренней стороны поверхности, поэтому при наличии скачка проницаемости поверхностный интеграл следует вычислять по ее внутренней стороне (на внешней стороне он равен нулю). Таким образом

$$\begin{aligned} \vec{F}(\vec{r}) = & \int_V G(\vec{r} - \vec{r}') \nabla' \nabla' \cdot [(\varepsilon(\vec{r}') - 1) \vec{E}(\vec{r}')] d\vec{r}' + \\ & + \oint_S \left\{ (\varepsilon^-(\vec{r}') - 1) (\vec{v}(\vec{r}') \vec{E}^-(\vec{r}')) \nabla' G(\vec{r} - \vec{r}') - \vec{v}(\vec{r}') G(\vec{r} - \vec{r}') \nabla' \cdot [(\varepsilon(\vec{r}') - 1) \vec{E}(\vec{r}')] \right\} dS' . \end{aligned} \quad (20)$$

Воспользуемся примененным выше методом сглаживания, считая все функции гладкими. Тогда поверхностный интеграл в (20) исчезает, но надо дополнительно вычислить интеграл по бесконечно тонкому слою. Для этого в нем необходимо корректно вычислить величину

$$\vec{s}(\vec{r}) = \nabla \nabla \cdot [(\varepsilon(\vec{r}) - 1) \vec{E}(\vec{r})] = -\nabla \nabla \cdot \vec{E}(\vec{r}) = \nabla \frac{\vec{E}(\vec{r}) \nabla \varepsilon(\vec{r})}{\varepsilon(\vec{r})} . \quad (21)$$

После достаточно громоздких преобразований, основанных на формуле для градиента скалярного произведения векторов [38], можно показать, что в (21) возникает дельта-функция и

ее производная при интегрировании с которыми появляются в точности поверхностный интеграл из соотношения (20).

Рассмотрим еще один вариант преобразования исходного уравнения (9). Пусть имеются произвольные дифференцируемые векторные функции $\vec{a}(\vec{r}')$ и $\vec{b}(\vec{r} - \vec{r}')$. Тогда легко показать [38], что

$$\nabla(\vec{a} \cdot \vec{b}) = \nabla'(\vec{a} \cdot \vec{b}) + (\vec{b} \nabla')\vec{a} + \vec{b} \times (\nabla' \times \vec{a}) . \quad (22)$$

Возьмем левую часть (9) в форме

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\nabla \int_V (\varepsilon(\vec{r}) - 1) \vec{E}(\vec{r}) \nabla' G(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' ,$$

применим соотношение (22) и воспользуемся теоремой о градиенте. В результате получим

$$\begin{aligned} \vec{F}(\vec{r}) = & \oint_S \vec{v}(\vec{r}') [(\varepsilon(\vec{r}') - 1) \vec{E}(\vec{r}') \nabla' G(\vec{r} - \vec{r}')] dS' - \\ & - \int_V \left\{ \nabla' G(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \nabla' ((\varepsilon(\vec{r}) - 1) \vec{E}(\vec{r})) + \nabla' G(\vec{r} - \vec{r}') \times \nabla' \times ((\varepsilon(\vec{r}) - 1) \vec{E}(\vec{r})) \right\} d\vec{r}' . \end{aligned} \quad (23)$$

Теорема о градиенте доказывается и для векторной функции $\nabla' |\vec{r} - \vec{r}'|^{-1}$. Действительно, поступая так же, как и при вычислении интеграла (19), получим для оценки интеграл

$$\vec{I} = -\int \frac{\vec{r}_0 f(\rho, \theta, \varphi)}{\rho^2} \rho^2 d\Omega \rightarrow -f(0) \int \vec{r}_0 d\Omega = 0 .$$

Он равен нулю, поскольку при интегрировании по бесконечно малой сфере орт-вектор \vec{r}_0 принимает всевозможные направления. Если ось z направить вдоль поля, то $f(\vec{r}) = (\varepsilon(\vec{r}) - 1) E_z(\vec{r})$. В силу равномерной непрерывности эта функция не изменяется на поверхности бесконечно малой сферы и может быть вынесена из-под интеграла.

Рассмотрим теперь вопрос о поверхностной плотности заряда. Она была определена формулой (15). Общее определение плотности заряда $\rho(\vec{r})$ из уравнения непрерывности

$$-j\omega\rho(\vec{r}) = \nabla \cdot \vec{J}_p(\vec{r}) = j\omega\varepsilon_0 \nabla \cdot [(\varepsilon(\vec{r}) - 1) \vec{E}(\vec{r})] = -j\omega\varepsilon_0 \nabla \cdot \vec{E}(\vec{r}) \quad (24)$$

нуждается в уточнении, поскольку дивергенция, определяемая на поверхности формулой (13), терпит разрыв, т.к. на ее внешней стороне $div^+ \vec{E}(\vec{r}) = -\vec{E}_v^+(\vec{r}) \delta(x_v) (1 - \varepsilon^+(\vec{r})) / \varepsilon^+(\vec{r}) \equiv 0$, а на внутренней стороне соответственно $div^- \vec{E}(\vec{r}) = -\vec{E}_v^-(\vec{r}) \delta(x_v) (\vec{r}) (1 - \varepsilon^-(\vec{r})) / \varepsilon^-(\vec{r})$. Поэтому в качестве определения поверхностной дивергенции (и плотности заряда) следует использовать производную по нормали (или теорему Гаусса). Тогда в силу скачка нормальной компоненты поля получим

$$E_v^{(+)} = E_v^{(-)} + \sigma / \varepsilon_0 , \quad \sigma = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) E_v^- , \quad \rho(\vec{r}) = \sigma(\vec{r}_\tau) \delta(x_v) . \quad (25)$$

Удобно считать, что поверхностная плотность задана на внутренней стороне S .

Наконец, следует отметить, что ИДУ (9) с левой частью в виде (16) может быть получено из векторной теоремы (формулы) Грина, если в качестве исходных векторных функций взять $\vec{E}(\vec{r})$, $\vec{v}(\vec{r}) G(\vec{r} - \vec{r}')$ и учесть ток поляризации [20].

Метод непосредственного интегрирования. Согласно теореме Гельмгольца любой вектор однозначно может быть представлен своей соленоидальной и потенциальной частями [38-39]. Разобьем электрическое поле на соленоидальную и потенциальную части: $\vec{E} = \vec{E}_s + \vec{E}_p$, или

$$\vec{E}(\vec{r}) = \nabla \times \vec{C} - \nabla \Phi . \quad (26)$$

Наша цель состоит в переформулировке уравнения (9) для величин \vec{C} и Φ . Поскольку \vec{E} - полярный вектор, то Φ - скаляр, а \vec{C} - псевдовектор (аксиальный вектор). Выбор этих вели-

чин неоднозначен, т.к. \vec{C} может быть дополнен градиентом произвольного псевдоскаляра Ψ , а потенциал Φ определен с точностью до произвольной константы c_0 . Для того, чтобы исключить неоднозначность в выборе \vec{C} , подчиним его условию $\text{div}\vec{C} = 0$, т.е. будем считать его соленоидальным. Таким образом, введенные величины удовлетворяют соотношениям

$$\nabla \cdot \vec{E}(\vec{r}) = -\nabla^2 \Phi \quad , \quad (27)$$

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}) = \nabla \times \nabla \times \vec{C} = (\text{grad} \cdot \text{div} - \nabla^2)\vec{C} = -\nabla^2 \vec{C} \quad , \quad (28)$$

$$\vec{E}_{inc}(\vec{r}) = \nabla \times \vec{C}_0(\vec{r}) \quad . \quad (29)$$

Вектор \vec{C}_0 считаем известным. Далее следует подставить (26) в (9) и произвести разделение вихревых и потенциальных частей на два уравнения. Для простоты сделаем это для случая $\varepsilon = \text{const}$. В соотношении (9) сразу выделяем потенциальный вектор $\vec{F}(\vec{r}) = -\nabla U$, где

$$\begin{aligned} U(\vec{r}) &= -\int_V G(\vec{r} - \vec{r}') \nabla' \cdot [(\varepsilon(\vec{r}') - 1)\vec{E}(\vec{r}')] d\vec{r}' + \oint_S G(\vec{r} - \vec{r}') (\varepsilon^-(\vec{r}') - 1) \vec{\nu}(\vec{r}') \vec{E}^-(\vec{r}') dS' = \\ &= (\varepsilon - 1) \oint_S G(\vec{r} - \vec{r}') \vec{\nu}(\vec{r}') \vec{E}^-(\vec{r}') dS' \end{aligned} \quad . \quad (30)$$

Функция U (30) есть потенциал, созданный плотностью заряда поляризации. Для однородного диэлектрика объемной поляризационной плотности заряда нет, и объемный интеграл исчезает, а (30) представляет собой потенциал поверхностной плотности заряда σ . Рассмотрим в (9) оставшийся объемный интеграл, который преобразуем следующим образом:

$$\begin{aligned} k_0^2 (\varepsilon - 1) \int_V G(\vec{r} - \vec{r}') [\nabla' \times \vec{C}(\vec{r}') - \nabla' \Phi(\vec{r}')] d\vec{r}' &= k_0^2 (\varepsilon - 1) \left\{ \oint_S \vec{\nu}(\vec{r}') \times G(\vec{r} - \vec{r}') \vec{C}(\vec{r}') dS' - \right. \\ &\left. - \int_V \nabla' G(\vec{r} - \vec{r}') \times \vec{C}(\vec{r}') dV' - \oint_S \vec{\nu}(\vec{r}') G(\vec{r} - \vec{r}') \Phi(\vec{r}') dS' + \int_V \Phi(\vec{r}') \nabla' G(\vec{r} - \vec{r}') dV' \right\}. \end{aligned} \quad (31)$$

При выполнении данного преобразования были использованы теорема о роторе, теорема о градиенте и соотношения векторной алгебры для оператора ∇' [38]. Первые два члена в правой части (30) являются соленоидальными, а последние два - потенциальными векторами. Поэтому получаем уравнения

$$\nabla \times \vec{\vec{r}}(\vec{r}) = \nabla \times \vec{\vec{r}}_0(\vec{r}) + k_0^2 (\varepsilon - 1) \left\{ \oint_S \vec{\nu}(\vec{r}') \times G(\vec{r} - \vec{r}') \vec{C}(\vec{r}') dS' - \int_V \nabla' G(\vec{r} - \vec{r}') \times \vec{C}(\vec{r}') dV' \right\}, \quad (32)$$

$$-\nabla \Phi(\vec{r}) = -k_0^2 (\varepsilon - 1) \left\{ \oint_S \vec{\nu}(\vec{r}') G(\vec{r} - \vec{r}') \Phi(\vec{r}') dS' + \int_V \Phi(\vec{r}') \nabla' G(\vec{r} - \vec{r}') dV' \right\} - \nabla U(\vec{r}), \quad (33)$$

Интеграл последнего уравнения есть

$$\Phi(\vec{r}) = k_0^2 (\varepsilon - 1) \left\{ \Phi_0(\vec{r}) + \int_V \Phi(\vec{r}') G(\vec{r} - \vec{r}') dV' \right\} + U(\vec{r}) + c_0, \quad (34)$$

где

$$\nabla \Phi_0(\vec{r}) = \oint_S \vec{\nu}(\vec{r}') G(\vec{r} - \vec{r}') \Phi(\vec{r}') dS' \quad . \quad (35)$$

Неизвестный потенциал Φ_0 удовлетворяет уравнению Пуассона

$$\nabla^2 \Phi_0(\vec{r}) = \nabla \cdot \oint_S \vec{\nu}(\vec{r}') G(\vec{r} - \vec{r}') \Phi(\vec{r}') dS' = -\oint_S \Phi(\vec{r}') \vec{\nu}(\vec{r}') \nabla' G(\vec{r} - \vec{r}') dS' = -\tilde{\rho}(\vec{r}) \quad . \quad (36)$$

Решение этого уравнения методом Фурье (методом ФГ) имеет вид

$$\Phi_0(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \int d\vec{r}' \frac{e^{-j\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}')}}{\vec{k}^2} \oint_S \Phi(\vec{r}'') \vec{\nu}(\vec{r}'') \nabla'' G(\vec{r}' - \vec{r}'') dS'' \quad . \quad (37)$$

В (37) первые два интеграла берутся по бесконечной области пространства \vec{r}' и пространственной спектральной области \vec{k} . Используя свернутый вид ФГ [34], можно (37) представить как

$$\Phi_0(\vec{r}) = \int d\vec{r}' G(\vec{r} - \vec{r}') \oint_S \Phi(\vec{r}'') \vec{v}(\vec{r}'') \nabla'' G(\vec{r}' - \vec{r}'') dS'' . \quad (38)$$

Заметим теперь, что дивергенция от уравнения (32) приводит к соотношению

$$\nabla \cdot \vec{M}(\vec{r}) = \nabla \cdot \oint_S \vec{v}(\vec{r}') \times G(\vec{r} - \vec{r}') \vec{C}(\vec{r}') dS' = 0 , \quad (39)$$

где вектор \vec{M} в (39) обозначает соответствующий поверхностный интеграл. Проинтегрируем далее уравнение (32):

$$\vec{C}(\vec{r}) = \vec{C}_0(\vec{r}) + k_0^2 (\varepsilon - 1) \{ \vec{C}_1(\vec{r}) + \vec{C}_2(\vec{r}) \} . \quad (40)$$

Здесь

$$\nabla \times \vec{C}_1(\vec{r}) = \oint_S \vec{v}(\vec{r}') \times G(\vec{r} - \vec{r}') \vec{C}(\vec{r}') dS' = \vec{M}(\vec{r}) , \quad (41)$$

$$\nabla \times \vec{C}_2(\vec{r}) = - \int_V \nabla' G(\vec{r} - \vec{r}') \times \vec{C}(\vec{r}') dV' = \vec{N}(\vec{r}) . \quad (42)$$

Для того, чтобы вектор (40) удовлетворял условию $\nabla \vec{C} = 0$, достаточно потребовать, чтобы векторы \vec{C}_1 и \vec{C}_2 были соленоидальными. Поэтому, взяв ротор от (41) и (42), получим, что эти неизвестные векторы должны также удовлетворять уравнениям Пуассона с правыми частями $-\vec{M}(\vec{r})$ и $-\vec{N}(\vec{r})$ соответственно. Тогда выражения для этих векторов будут иметь форму (38) в которой для вектора \vec{C}_1 следует поверхностный интеграл из соотношения (36) заменить на вектор (41), а для вектора \vec{C}_2 - соответственно на вектор (42).

В результате интегрирования получены новые связанные ИУ (34) и (40). Связь осуществляется в силу того, что нормальная компонента поля на S (поверхностная плотность заряда) в (30) и (34) определяется обеими частями вектора \vec{E} . При $k_0 \rightarrow 0$ функция (34) определяет собственный потенциал для плотности заряда поляризации тела сторонним полем, который согласно принципам электростатики на бесконечности должен стремиться к нулю. Для этого необходимо положить $c_0 = 0$, при этом $\Phi(\vec{r}) = U(\vec{r})$.

Конечные элементы для численных решений. Численные решения приведенных ИУ и ИДУ как обычно удобно получать с использованием метода обобщенных взвешенных невязок [40] (или вариационного принципа), частными случаями которого является наиболее широко используемые численные методы: моментов, Галеркина, коллокаций и ряд других. При этом для левой части в виде (16) пробные базисные функции могут быть кусочно-постоянными, а при использовании выражения (20) должны быть дифференцируемыми. Последнее утверждение следует из соотношения (21). Можно использовать и более гладкие функции. При этом на поверхности необходимо обеспечить соответствующий скачок нормальной компоненты поля. Проницаемость в общем случае должна быть дважды дифференцируемой функцией координат, причем вторая производная может иметь разрывы первого рода.

Все полученные ИУ и ИДУ удовлетворяют граничным условиям задачи и условиям излучения, причем справедливы во всем пространстве, но их решения достаточно искать в объеме V . Для решения исходного ИУ (1) (следовательно и для всех полученных выше) выполняются условия сопряжения на границе раздела S [17-18,23]. Поэтому следует рассматривать невязки только для ИУ или ИДУ в объеме V . Возможным базисом для решения при $\varepsilon = const$ могут служить соленоидальные электрические поля соответствующего резонатора с идеально проводящей поверхностью S . Система таких функций не полна (она не обеспечивает наличие касательной составляющей поля на S), поэтому должна быть дополнена потенциальной подсистемой. В качестве таковой удобно взять потенциалы простого слоя, зада-

ваемые некими распределениями поверхностного заряда $\sigma_n(\vec{r}_\tau)$ на поверхности S . Такой подход удобен для координатных границ и может быть применен непосредственно к ИУ (1).

Рассмотрим применение объемных векторных прямоугольных конечных элементов для возможного решения поставленных задач сложной конфигурации. В этом случае используется метод Галеркина, базисные функции для которого в общем случае (для соотношения (20)) должны быть дважды дифференцируемыми. Разобьем область V трехмерной сеткой. Наиболее простыми конечным элементами (КЭ) являются кусочно-постоянные функции. Для их задания необходимо пронумеровать образованные разбиением прямоугольные параллелепипеды и построить одномерные элементы в виде

$$u_n(x) = \begin{cases} 1, & x_n < x < x_{n+1} \quad ; \\ 0, & x > x_{n+1}, \quad x < x_n. \end{cases} \quad (43)$$

Тогда векторные элементы для ячейки с номером (мультииндексом) $s = s(n, m, l)$ строятся следующим образом: $u_s(\vec{r}) = u_n(x)u_m(y)u_l(z)$, $\vec{u}_{1s}(\vec{r}) = \vec{x}_0 u_s(\vec{r})$, $\vec{u}_{2s}(\vec{r}) = \vec{y}_0 u_s(\vec{r})$, $\vec{u}_{3s}(\vec{r}) = \vec{z}_0 u_s(\vec{r})$. Построенные скалярные функции (43) привязаны к двум узлам и ортогональны (их можно нормировать, разделив на шаг). Ортогональны и векторные функции. Для построения более гладких функций следует использовать три узла и более. Например, хорошо известные “шляпные” функции (кусочно-линейные элементы) имеют представление

$$u_n(x) = \begin{cases} 1 - |(x - x_n) / \Delta x|, & |x - x_n| < \Delta x; \\ 0, & |x - x_n| > \Delta x. \end{cases}$$

Как их обобщение удобно использовать k раз дифференцируемые КЭ вида

$$u_n^{(k)}(x) = \begin{cases} 1 - |(x - x_n) / \Delta x|^k, & |x - x_n| < \Delta x; \\ 0, & |x - x_n| > \Delta x. \end{cases} \quad (44)$$

При четных k знак модуля в (44) можно опустить. КЭ (44) гладкие, поскольку обращаются в нуль на соседних узлах вместе со своими производными вплоть до порядка $k - 1$ включительно. Объемные элементы строятся путем прямого произведения одномерных КЭ. Коэффициенты разложения функции по КЭ (44) суть значения функции в узлах. КЭ точно не аппроксимируют границу S . Пусть S'' - граница, образованная гранями КЭ и вложенная в S . Для того, чтобы поле, разлагаемое по КЭ (44) и возможно некоторые его производные не обращались тождественно в нуль на некой поверхности S' , охватывающей S'' , необходимо элементы, попадающие на поверхность S'' , усечь. Пусть, например, точка $x_n \in S''$ является такой точкой, а точка $x_{n+1} \in S'$. Тогда следует положить $u_n(x) = 0$ при $x > x_n$, т.е. не производить интегрирование вне S'' . Ясно, что S'' вложена в S а S' содержит S и обе эти поверхности образованы гранями КЭ при дискретизации. Для явного обеспечения скачка нормальной компоненты электрического поля ее вдоль координаты нормали x можно разлагать по кусочно-линейным функциям ($k=1$) или по продифференцированным КЭ $v_n^{(k)}(x) = du_n^{(k)}(x) / dx$, $k=2$, в то время как для касательных компонент можно взять $k=2$. При применении более гладких КЭ можно при интегрировании использовать область, ограниченную поверхностью S' . Тогда удобнее разлагать не само поле, а величину $(\varepsilon(\vec{r}) - 1)\vec{E}(\vec{r})$. В этом случае все поверхностные интегралы исчезают и реализуется “сглаженный” алгоритм.

Заключение. Исходя из объемного ИУ для электрического поля с сильно сингулярным ядром в виде тензорной ФГ получены ИДУ и ИУ с интегрируемыми ядрами. Выведено известное ИДУ и найдены новые виды указанных уравнений. Для решения этих уравнений предложен метод векторных объемных КЭ. Для ИУ целесообразно использовать КЭ в виде прямоугольных или криволинейных параллелепипедов соответственно в декартовой и криволинейных ортогональных системах координат. В этом случае для спектральных представлений ФГ аналитически вычисляются большинство интегралов в матричных элементах. Оставшиеся спектральные интегралы от осциллирующих функций хорошо сходятся и легко мо-

гут быть вычислены численно. Предложенные КЭ частично использовались в работах автора [17,22-32] при построении алгоритмов. Применение тетраэдральных КЭ позволяет более точно выполнять декомпозицию, но требует численного интегрирования.

Полученные результаты (кроме ИДУ с членом (20)) могут быть обобщены на случай непрерывной в V проницаемости, градиент которой терпит скачок на конечном числе поверхностей внутри области, а также на случай наличия нескольких поверхностей, где проницаемость может терпеть скачок. Они также могут быть обобщены на случай, когда S представляет собой замкнутую конечную совокупность регулярных незамкнутых поверхностей (например, для поверхности параллелепипеда). Не представляет труда обобщить все результаты и на случай, когда и магнитная проницаемость отлична от единицы. Тогда ИУ являются связанными уравнениями для электрического и магнитного полей. Выразив одно из полей через другое с помощью уравнений Максвелла, можно также получить ИДУ для другого поля [32]. Возможно также обобщение всех полученных ИУ и ИДУ на нестационарный случай, а также для экранированных областей. В последнем случае ядро разбивается на регулярную и сингулярную части [17]. Сингулярная часть отвечает за правильное поведение поля дельта-источника при $\vec{r} \rightarrow \vec{r}'$ и совпадает с ФГ свободного пространства, тогда как регулярная часть ответственна за выполнение граничных условий (для всей ФГ) на экранах. Максимальная особенность выделяется при $k_0 = 0$ и соответствует статическому полю. Далее можно понижать порядок сингулярности максимальной особенности или всей сингулярной части ФГ.

В заключении отметим, что в данной работе термин ИДУ подразумевает, что неизвестные функции и их производные входят в подынтегральные выражения и по ним производятся интегрирования (т.е. дифференцирование и интегрирование осуществляется по точке истока). В работе [20] принято противоположное определение, когда дифференцирование осуществляется по точке наблюдения (стр. 177-178). В последнем случае ИДУ было бы эквивалентно ИУ с продифференцированным ядром (уравнение (5) следовало бы трактовать как ИДУ). С точки зрения логики предпочтительно первое определение (см. также [41], стр. 239). Оно позволяет рассматривать как ИДУ и уравнения, частично разрешенные относительно искомым функций и их производных, что просто соответствует наличию соответствующих дельта-особенностей в ядрах. В задачах дифракции на проводящих экранах операторы, соответствующие поверхностному аналогу уравнения (5), часто также называются псевдоинтегральными или псевдодифференциальными [42].

Литература

1. Гахов Ф.Д. Краевые задачи. - М.: Физматгиз, 1963. 640 с.
2. Шестопапов В. П. Метод задачи Римана-Гильберта в теории дифракции и распространения электромагнитных волн. Харьков. Изд-во Харьковского университета, 1971.
3. Неганов В.А. Электродинамическая теория полосково-щелевых структур СВЧ. Самара: Изд-во Самарского ун-та, 1991. 240 с.
4. Неганов В.А., Нефедов Е.И., Яровой Г.П. Полосково-щелевые структуры сверх- и крайневых частот. М.: Наука. Физматлит, 1996. 304 с.
5. Неганов В.А., Нефедов Е.И. // ДАН СССР. 1988. Т. 299. № 5. С. 1124.
6. Арефьев А.С., Неганов В.А. Метод частичного обращения оператора в задачах о собственных волнах полосковых и щелевых линий передачи. М.: Радио и связь. 2002. 280 с.
7. Кириленко А.А. Теория приложения метода полуобращения для внутренних методов прикладной электродинамики: Дисс. докт. физ.-мат. наук. Харьков. 1980.
8. Чернокожин Е.В. Применение метода регуляризации к исследованию микрополосковых линий: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1986. 166 с.
9. Иванов В.В. Теория приближенных методов и ее применение к численному решению сингулярных интегральных уравнений. -Киев: Наукова думка, 1968. 288 с.
10. Давидович М.В. Новые типы интегральных уравнений электродинамики на основе регуляризации ядер // Направляющие линии, функциональные устройства, элементы технологических установок СВЧ: Межвуз. научн. сб. Саратовск. гос. техн. ун-т, 1997. С. 18-28.
11. Давидович М.В. // Изв. вузов. Радиофизика. 1999. Т. XLII. № 2. С. 109.

12. Davidovich M.V. // 1998 IEEE Antennas and Propagation International Symposium Digest. Atlanta, GA, 1998. P. 436-439.
13. Davidovich M.V. Kernel regularization method for integral equations of planar structures // Proceedings of 9-th International Crimean Microwave Conference CriMiKo'99. Sevastopol, Crimea, Ukraine: Weber Co., 1999. P. 199-200.
14. Davidovich M.V. Kernel regularization for surface integral equations in electrodynamics // 1997 High Power Microwave Electronics: Measurements, Identification, Applications. Proceedings IEEE-Russia Conference. Novosibirsk, 1997. P. 116-119.
15. Davidovich M.V. New technique for kernel regularization of surface integral equations in electromagnetics // Mathematical Methods in Electromagnetic Theory: Proceedings of the 1998 International Conference. Kharkov, Ukraine, 1998. Vol. 2. P. 757-759.
16. Davidovich M.V. New surface integral equations with integrable kernels // Актуальные проблемы электронного приборостроения: Материалы международной научн.-техн. конференции. Саратов: СГТУ, 1998. Т. 2. С. 76-82.
17. Давидович М.В. Математическое моделирование конфигурационно сложных структур электродинамики: многомерные интегральные уравнения и операторы: Дисс. докт. физ.-мат. наук. Саратов. 2000. 480 с.
18. Хижняк Н.А. // ЖТФ, 1958. Т. 28, В.7. С. 1592.
19. Хижняк Н.А. Интегральные уравнения макроскопической электродинамики. Киев. Наукова думка, 1986. 280 с.
20. Вычислительные методы в электродинамике / Под ред. Р. Миттры: М.: Мир. 1977. 486 с.
21. Гольдберг Л.Б., Пензяков В.В. // Радиотехника и электроника. 1982. Т. 27. № 9. С. 1735.
22. Давидович М.В. Объемные интегральные уравнения для диэлектрических включений в коаксиальной линии // Известия вузов России. Радиоэлектроника. С. Петербург: Из-во СПбГЭТУ, 1998. Вып. 1. С. 20-28.
23. Давидович М.В., Мещанов В.П., Попова Н.Ф. // Радиотехника и электроника. 1998. Т. 43. № 12. С. 1447.
24. Давидович М.В. Электродинамические модели включений магнитодиэлектрика в линиях передачи // Функциональные электродинамические системы и устройства, линии передачи СВЧ: Межвузовский научный сборник. Саратов: СГТУ, 1999. С. 29-38.
25. Давидович М.В., Попова Н.Ф. Исследование неоднородных включений диэлектрика в прямоугольном волноводе // Машинное проектирование в прикладной электродинамике и электронике: Труды третьего рабочего семинара IEEE Saratov-Penza Chapter. Саратов: СГТУ, 1999. С. 44-49.
26. Davidovich M.V. Volumetric Integral Equations for Bianisotropic Medium // Proceedings of The Eighth Biennial IEEE Conference on Electromagnetic Field Computation (CEFC'98). Tucson, Arizona, 1998. P. 344.
27. Davidovich M.V. Volumetric integral equation for complex media // Electronics and Radiophysics of Ultra-High Frequencies: Proceedings of International University Conference. St. Petersburg, Russia, 1999. P. 376-379.
28. Davidovich M.V., Popova N.F. Volumetric integral equations for non-uniform impurities in the rectangular waveguide // Proceedings of International Conference on High Power Microwave Electronics: Measurements, Identification, Applications (MIA-ME'99). Novosibirsk, Russia, 1999. Vol. 2. P. 68-71.
29. Давидович М.В. Двумерные интегральные уравнения для анализа оптических волноводов // Радиотехника. Всеукр. межвед. научн.-техн. сб. Вып. 110, 1999. С. 119-124.
30. Davidovich M.V. Analysis of optical waveguides using the two-dimensional integral equations // Proceedings of International Conference on Transparent Optical Networks. Kielce, Poland, 1999. P. 181-184.
31. Davidovich M.V., Popova N.F. Full-wave analysis of coaxial filter on dielectric resonators // 1997 High Power Microwave Electronics: Measurements, Identification, Applications: Proceedings IEEE-Russia Conference. Novosibirsk, 1997. P. 78-81.
32. Davidovich M.V. Green functions and integral equations for photonic crystals // Proc. of 15-th Int. Conf. on Microwaves, Radar and Wireless Communications, Poland, Warsaw, May 17-19, 2004. P. 597-602.
33. Фелсен Л., Маркувиц Н. Излучение и рассеяние волн. М.: Мир. 1978. Т.1. 548 с.
34. Марков Г.Т., Чаплин А.Ф. Возбуждение электромагнитных волн. М.: Радио и связь, 1983. 296 с.
35. Васильев Е.Н. Возбуждение тел вращения. М.: Радио и связь, 1987. 272 с.
36. Марков Г.Т., Панченко Б.А. // Изв. вузов. Радиотехника. 1964. Т. 7. № 1. С. 34.
37. Кислюк М.Ж. Метод вторичных волн в задачах электродинамики. Л.: ЛЭТИ, 1970.
38. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике (для научных работников и инженеров). М.: Наука, 1973. 832 с.

39. Дао Л.Ц. Математические методы в физике. М.: Мир, 1965. 296 с.
40. Бреббия К., Теллес Ж., Вроубел Л. Методы граничных элементов. М.: Мир, 1987. 524 с.
41. Математический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1988. 847 с.
42. Ильинский А.С., Смирнов Ю.Г. Дифракция электромагнитных волн на проводящих экранах (псевдодифференциальные операторы в задачах дифракции). М.: ИПРЖР, 1996. 176 с.

ВОЛНЫ В АКТИВНЫХ И ДИССИПАТИВНЫХ ПЛОСКОСЛОИСТЫХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ И КВАЗИПЕРИОДИЧЕСКИХ ОДНОМЕРНЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Давидович М.В.¹, Шилин И.В.¹, Стефюк Ю.В.²

¹Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского,

²Министерство здравоохранения и социальной поддержки Саратовской области

Рассчитана дисперсия в одномерно-периодических и одномерно-псевдопериодических плоскостойких магнитодиэлектрических структурах с диссипативными и активными слоями. Показаны возможность исчезновения (размывания) зон непропускания (bandgap), а также возникновение запрещенных зон в пространстве волновых векторов. При этом в зоне непропускания величина групповой скорости может быть больше скорости света, а в точках стыка ветвей прямых и обратных волн она равна бесконечности.

Введение. В оптике и прикладной электродинамике широко рассматриваются и анализируются одномерно-периодические (1-D-P), двумерно-периодические (2-D-P) и трехмерно-периодические (3-D-P) волноведущие структуры [1-5], имеющие различные названия в зависимости от сферы применения: искусственные диэлектрики [1,2], фотонные кристаллы (ФК) [3-7], искусственные метаматериалы и среды [8-13], замедляющие системы, [14], антенные решетки [15,16], плоскостойкие зеркала и фильтры [17], сверхрешетки [18] и т.п. В большинстве работ рассмотрены идеальные структуры без потерь. Используемые на практике структуры, однако, всегда являются конечными, т.е. псевдопериодическими (квазипериодическими) и имеющими потери. В последнее время возрос интерес к псевдопериодическим структурам (ППС) - как конечным, так бесконечным, ячейки которых неким образом различаются при постоянном фазовом набеге [18,19]. Подобные структуры также рассматривались в предположении отсутствия потерь и дисперсии во включенных в них магнитодиэлектрических слоях (элементах). Анализируется только дисперсия, обусловленная геометрическими факторами. На практике важно знать, как влияют пассивные (диссипативные) и активные среды на волноведущие свойства, а также учитывать влияние квазипериодичности. Это важно, например, в оптике при рассмотрении активных ФК, что обусловлено разработкой ширококопертурных полупроводниковых лазеров с вертикальным резонатором (VSEL) [20] с управлением поперечным распределением поля с помощью структуры ФК [21-23]. Такие устройства получили название фотонно-кристаллических лазеров с широкой излучающей поверхностью (PCSEL) [21].

Анализ трехмерных и двумерных ППС возможен на основе объемных и поверхностных интегральных уравнений (ИУ) с использованием квазипериодических функций Грина (ФГ) [6]. Последние можно получить продолжением ФГ свободного пространства на конечное число M периодов. Однако такой подход намного сложнее, чем анализ соответствующих периодических структур. Плоскостойкие магнитодиэлектрические 1-D-P структуры и соответствующие им ППС являются наиболее простыми и поддающимися аналитическому анализу [5,6]. Анализ двухслойных активных 1-D-P ФК произведен в работе [7]. Однако в указанной работе анализ простых соотношений достаточно запутан, а дисперсия численно практически не исследована. Исследование свойств одномерно-периодических и квазипериодических структур позволяет делать выводы и о соответствующих свойствах 2-P и 3-P (квазипериодических) структур, что и является целью настоящей работы. Указанные структуры рассматривались многократно (см., например, монографии [17,18] и обзоры литературы в них) и достаточно давно, например, в [24,25]. Однако, опять же, влияние диссипативных и активных слоев численно не было исследовано.

Постановка задачи и результаты. Рассмотрим плоскострустную структуру, ячейка которой размера $d_1 = d_{11} + \dots + d_{1M}$ вдоль оси z состоит из M слоев магнетодиэлектрика с толщинами d_{1m} и проницаемостями $\varepsilon_{1m}(\omega)$, $\mu_{1m}(\omega)$, $m = 1, 2, \dots, M$. Указанная ячейка может быть тиражирована K раз ($k = 1, 2, \dots, K$) с модификацией таким образом, что модифицированная структура из K ячеек является квазипериодической, где K характеризует степень квазипериодичности. Указанная модификация заключается в том, что электрическая длина каждой ячейки с номером k остается неизменной, т.е. $d_{k1}n'_{k1} + \dots + d_{kM}n'_{kM} = \text{const}$. Здесь предполагается, что проницаемости в общем случае комплекснозначные частотозависимые функции, и введена действительная часть $n'_{km}(\omega) = \sqrt{(\varepsilon'_{km}(\omega) + \sqrt{\varepsilon'^2_{km}(\omega) + \varepsilon''^2_{km}(\omega)})/2}$ комплексного показателя преломления. Можно использовать и более жесткое условие: $d_{km}n'_{km} = \text{const}$, $k = 1, 2, \dots, K$. Далее рассмотренная структура из KM слоев может быть периодически продолжена N раз. В случае $N \rightarrow \infty$ получаем периодическую структуру с псевдопериодическими ячейками порядка K . При $K=1$ имеем M -слойную периодическую структуру (ПС). В случае конечного N слева и справа от ППС параметры среды имеют значения $\varepsilon_{01}(\omega)$, $\mu_{01}(\omega)$ и $\varepsilon_{02}(\omega)$, $\mu_{02}(\omega)$ соответственно, при этом рассматривается нормальное падение на ППС слева плоской волны. ППС описывается коэффициентом отражения S_{11} и коэффициентом пропускания S_{21} . Для получения этих величин использован метод матриц передачи (ММП) с представлением степени матрицы через полиномы Чебышева. Наибольший интерес для ППС представляет комплексная фаза Φ : $S_{21} = |S_{21}|e^{i\Phi}$. Для сравнения ППС с соответствующей ПС следует использовать нормированное ее значение, т.е. средний фазовый сдвиг (набег) на ячейку: $\Psi = \Phi/(KN) = \phi - j\psi$. При $N \rightarrow \infty$ он соответствует фазовому сдвигу на период ПС. Введем также эквивалентное волновое число вдоль оси z : $k_z = \Psi/d$, где d - среднее значение размеров d_k по всем ячейкам..

Получение аналитических формул для рассмотренных структур возможно методом сшивания полей. Оно целесообразно для конкретных структур невысокого порядка. Так, для периодической структуры $K = M = 1$ имеем $\Psi = -j \log(Z \pm \sqrt{Z^2 - 1})$, где $Z = \cos(\gamma_1 d_{11}) \cos(\gamma_2 d_{12}) - \sin(\gamma_1 d_{11}) \sin(\gamma_2 d_{12}) [Z_1 / Z_2 + Z_2 / Z_1] / 2$, $\gamma_i = k_0 \sqrt{\varepsilon_{1i}(\omega) \mu_{1i}(\omega)}$, $Z_i = \sqrt{\mu_{1i}(\omega) / \varepsilon_{1i}(\omega)}$, $i = 1, 2$. В общем случае дисперсионное уравнение для ПС заключается в равенстве нулю определителя порядка KM . ММП приводит к соотношению

$$\Psi = j \ln \left([A_{11} + A_{22}] / 2 \pm \sqrt{[A_{11} + A_{22}]^2 / 4 - D} \right) / D, \quad (1)$$

в котором использованы элементы классической матрицы передачи A ячейки и ее определитель D . Квадратный корень в (1) также можно представить в виде $\sqrt{[A_{11} - A_{22}]^2 / 4 + A_{12}A_{21}}$. В случае изотропных параметров слоев имеем $D = I$ (обратимость). Логарифм и квадратный корень в (1) следует трактовать как многозначные функции, выбирая ветви из соответствующих условий. При возбуждении ППС плоской волной, падающей под углом с поперечными составляющими волнового вектора k_x и k_y , в каждом слое выполняется соотношение $k_0^2 \varepsilon_{1i}(\omega) \mu_{1i}(\omega) = k_x^2 + k_y^2 + \gamma_i^2$, поэтому для больших N при получении зависимости $\Psi(\omega)$ можно пользоваться соотношениями для возбуждения ППС нормально падающей волной с заменой $\gamma_i = \sqrt{k_0^2 \varepsilon_{1i}(\omega) \mu_{1i}(\omega) - k_x^2 - k_y^2}$.

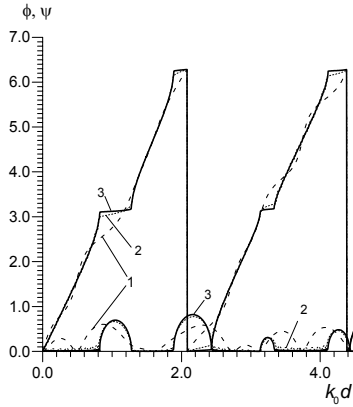


Рис. 1. ППС без потерь с $N = 2$ (кривая 1), $N = 10$ (кривая 2) и $N = 40$ (кривая 3) при $\varepsilon'_{11} = 3$, $\varepsilon'_{12} = 17$

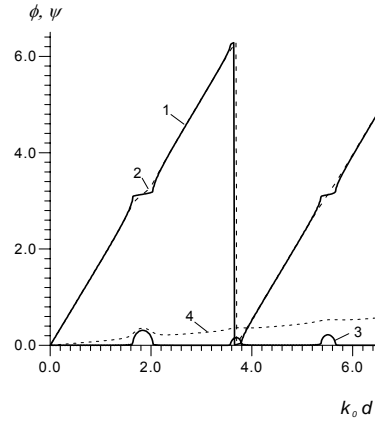


Рис. 2. Фазовый сдвиг ϕ (1,2) и ослабление на ячейку ψ (3,4) в ППС с $N=40$, $\varepsilon'_{11} = 2$, $\varepsilon'_{12} = 4$: кривые 1, 3 - $\varepsilon''_{11} = 0.1$, $\varepsilon''_{12} = 0.1$; кривые 2, 4 - $\varepsilon''_{11} = 0.1$, $\varepsilon''_{12} = 0.1$

Результаты расчета дисперсии ППС приведены на рис. 1 - 2. Во всех приведенных результатах рассмотрены двухслойные немагнитные структуры со значениями действительных частей комплексных проницаемостей $\varepsilon'_{11} = 3$, $\varepsilon'_{12} = 17$, $\varepsilon'_{11} = 2$, $\varepsilon'_{12} = 4$ и равными длинами $d_{11} = d_{12} = d/2$. Считается, что дисперсия диэлектрических проницаемостей отсутствует. Все результаты приведены в зависимости от безразмерного волнового числа $k_0 d$. Рис. 1, а демонстрирует переход от ППС к ПС в зависимости от числа ячеек: 2, 10, 40. Стабилизация кривых происходит при $N \sim 10$, а при $N \sim 40$ результаты для ППС и соответствующей ПС практически совпадают. Рассматриваемая модель ППС при возбуждении слева выделяет прямую волну. В ПС дисперсия имеет как прямую, так и обратную ветви. Эти ветви при отсутствии потерь смыкаются в точках, где групповая скорость $v_g = (\partial k_z / \partial \omega)^{-1}$ равна нулю. При этом образуется симметричная картинка зависимости $\phi(\omega)$ (или $k_z(\omega)$). Между соседними кривыми образуются запрещенные зона (bandgap) значений частоты (волнового числа). Внутри этих зон зависимость $\psi(\omega)$ имеет колоколообразный характер и характеризует затухание, а вне $\psi(\omega) = 0$, т.е. затухания нет.

При наличии потерь нет переходов между прямыми и обратными дисперсионными ветвями, зато соседние прямые ветви переходят одна в другую (рис. 1 - 2). В зонах bandgap становится возможным распространение волн, при этом групповая скорость может превышать скорости света. Это превышение тем больше, чем меньше потери, т.е. чем положе наклон кривой $\phi(\omega)$, а физически оно соответствует тому, что бесконечно узкому диапазону изменения волновых векторов соответствует конечный (равный ширине bandgap) спектр частот. В этом случае v_g даже приближенно не может характеризовать распространение волнового пакета. При больших потерях происходит разрушение запрещенных зон, выравнивание потерь внутри них и вне, а кривые $\phi(\omega)$ спрямляются (рис.1). Наличие в ППС активных слоев с небольшим усилением приводит к появлению всплесков отрицательного поглощения вблизи границ зон bandgap. Указанные отрицательные значения для рассмотренных параметров очень незначительны и на рис. 2 практически не видны. Модуль общего коэффициент передачи T_{11} структуры может на некоторых частотах принимать значения меньшие единицы. Вычисление ППС с сильным усилением представляет большую проблему из-за плохой обусловленности алгоритма. Именно, при перемножении матриц происходят операции с гиперболическими функциями, а при вычислении коэффициента передачи вычитаются большие и примерно равные числа. В работе [26] предложен алгоритм вычисления матрицы передачи с использованием устойчивой трехточечной схемы и метода прогонки. В данной ра-

боте произведено выделение и запоминание больших множителей в матрицах и далее вычисления велись с матрицами, элементы главной диагонали которых имели единичную норму.

На рис. 3-4 представлен расчет ПС с двумя диссипативными слоями, а также с одним диссипативным и одним активным слоем при $N = 40$. Видно, что введение потерь разрушает bandgap и создает переходы между соседними прямыми ветвями, а также и соседними обратными ветвями дисперсионных характеристик. Большие потери спрямляют дисперсионные характеристики так, что в нулевой зоне они приближаются к характеристикам kd и $2\pi - kd$, где k – эффективный волновой вектор, определяемый через средние проницаемости структуры.

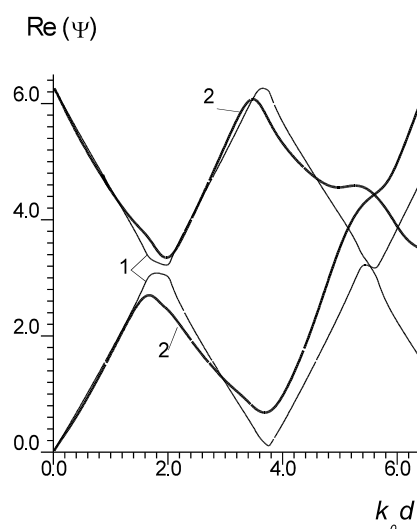
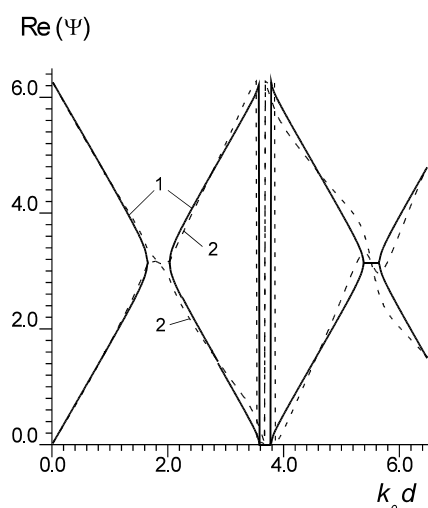


Рис. 3. Фазовый сдвиг на ячейку в ПС с $\varepsilon'_{11} = 2$, $\varepsilon'_{12} = 4$: кривые 1 - $\varepsilon''_{11} = 0.02$, $\varepsilon''_{12} = 0.04$; кривые 2 - $\varepsilon''_{11} = 0.2$, $\varepsilon''_{12} = 0.4$

Рис. 4. Фазовый сдвиг на ячейку в ПС с $\varepsilon'_{11} = 2$, $\varepsilon'_{12} = 4$: кривые 1 - $\varepsilon''_{11} = 0.2$, $\varepsilon''_{12} = -0.4$; кривые 2 - $\varepsilon''_{11} = -1.0$, $\varepsilon''_{12} = 2.0$

Литература

1. Левин Л. Современная теория волноводов. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1954. 216 с.
2. Brown J. // Progress in Dielectrics. V. 2. 1960. P. 195.
3. Yablonovich E. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. № 20. P. 2059.
4. Russell Ph.St.J., Birks T.A., Loud-lukas F.D. Photonic Bloch waves and photonic band gaps. N.Y.: Plenum Press, 1995. 640 p.
5. Давидович М. В. // Сб. науч. тр. 6-го рабочего семинара IEEE Saratov—Penza Chapter. Саратов: Изд-во ГосУНЦ «Колледж», 2002. С. 86.
6. Давидович М. В. // Изв. Вузов. Радиофизика. 2006. Т. XLIX. № 2. С. 978.
7. Мельников Л.А., Козина О.Н. // Опт. и спект. 2003. Т. 94. № 3. С. 464.
8. Третьяков С. А. // Радиотехника и электроника. 1994. Т. 39, № 10. С. 457.
9. Pendry J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 4773.
10. Pendry J. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 3966.
11. Pendry J. et al. // IEEE Trans. Microwave Theory Tech.. 1999. V.47. P. 2075.
12. Davidovich M. V. // Proc. the Eighth Biennial IEEE Conference on Electromagnetic Field Computation (CEFC'98), Tucson, Arizona, 1998. P. 344.
13. Жаров А.А., Кондратьев И.Г., Смирнов А.И. // Изв. Вузов. Радиофизика. 2005. Т. XLVIII. № 10-11. С. 978.
14. Силин Р. А. Периодические волноводы. М.: Фазис, 2002. 436 с.
15. Амитей Н., Галиндо В., Ву Ч. Теория и анализ фазированных антенных решеток. М.: Мир, 1974. 465 с.
16. Proc. ESA WPP-222 27th ESA Antenna Workshop on Innovative Periodic Antennas: electromagnetic Bandgap, Left-Handed Materials, Fractals and Frequency Selective Structures, 9–11 March 2004, Santiago de Compostela, Spain.
17. Бреховских Л.М. Волны в слоистых средах. М.: АН СССР, 1957. 504 с.
18. Басс Ф.Г., Булгаков А.А., Тетервов А.П. Высокочастотные свойства полупроводников со сверхрешетками. М.: Наука, 1989. 288 с.

19. Солнцев В.А. // Радиотехника и электроника. 1994. Т. 39. №. 4. С. 552.
20. Солнцев В.А.. // РЭ, Т.. 43, №. 11, 1998. С. 1193.
21. Sale T. E. Vertical cavity surface emitting lasers. New York: Wiley, 1995.
22. Martine-Regalado J., Bale S., San Miguel M., et al. // Quant. Semiclass. Opt. 1977. V. 9. P. 713.
23. Srinivasana K., Painter O., Colombelli R., et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 4164.
24. Левин М.Л. // ЖТФ. 1948. Т.18. № С. 1399.
25. Рытов С.М. // ЖЭТФ. 1955. Т. 29. Вып. 5 (11). С.605.
26. Голант Е.И. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 24. С. 81.

КРОСС-ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ АНИЗОТРОПНЫХ СРЕД

Спивак А.В., Дружина О.А., Синичкин Ю.П., Яковлев Д.А.
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Предложен простой метод характеристики анизотропных рассеивающих сред, основанный на исследовании поляризационных характеристик обратного рассеяния с использованием скрещенной пары поляризатор-анализатор

1. Введение

В настоящее время поляризационные методы диагностики биоткани находят применение в офтальмологии, дерматологии, стоматологии, пластической хирургии и во многих других областях [1]. Одним из факторов, делающих поляризационные измерения эффективным инструментом при исследовании биоткани, является оптическая анизотропия ее структурных элементов. Наличие оптической анизотропии в сочетании со структурной неоднородностью ткани делает достаточно сложным анализ и феноменологическое описание ее оптических свойств, но в то же время может давать ценную дополнительную информацию о структурных особенностях исследуемого биологического объекта и его физиологическом статусе. Наиболее совершенные практические методы поляризационной диагностики, применяемые для измерений *in vivo*, базируются на измерении и анализе матриц Мюллера обратного рассеяния исследуемых образцов. Матрицы Мюллера несут исчерпывающую информацию о взаимодействии поляризованного света с исследуемым образцом, однако их измерение требует довольно дорогостоящего и громоздкого оборудования, которое далеко не всегда можно применить для реальных измерений *in vivo*. Кроме того, стандартное оборудование для измерения матриц Мюллера ориентировано на работу с квазимонохроматическими источниками, что не дает возможности получать спектральные зависимости поляризационных характеристик биоткани, которые часто дают наиболее ценную информацию о структуре биоткани [2]. Это делает актуальным поиск методов измерения, которые, с одной стороны, позволяли бы достаточно полно характеризовать поляризационные и спектральные свойства исследуемого объекта, с другой стороны, могли бы быть реализованы в компактном и надежном измерительном приборе, относительно простом, как с точки зрения изготовления, так и с точки зрения применения. В данной работе мы рассматриваем простой поляризационный метод, удовлетворяющий этим двум требованиям. Теоретические основы этого метода представляются в разделе 2. В разделе 3 представляются результаты экспериментальной апробации этого метода.

2. Теория метода

Рассматриваемый метод соответствует геометрии эксперимента, изображенной на рис.1. Освещающий пучок, пройдя через поляризатор, падает на образец. Рассеянный свет проходит через анализатор, ось пропускания которого перпендикулярна оси пропускания поляризатора, и попадает в детектирующую систему (спектроанализатор). Таким образом, в данном случае в измерениях используются два поляризатора с фиксированной взаимной ориентацией осей пропускания. Информация о поляризационных характеристиках образца извлекается из спектров рассеяния, измеренных при различной азимутальной ориентации

образца относительно оси пропускания поляризатора, то есть при различных значениях угла ϑ (см. рис. 1). Эта схема обладает следующими достоинствами: 1) в данном методе требуется строгий контроль лишь одного угла, а именно угла ϑ , что удобно с конструктивной точки зрения, 2) вне зависимости от способа варьирования угла ϑ , калибровка прибора, устраняющая поляризационный эффект осветительной и приемной части, достаточно проста, 3) отсут-

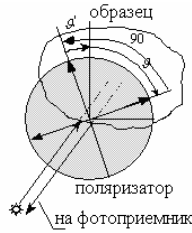


Рис. 1. Рассматриваемая геометрия поляризационного эксперимента по измерению характеристик обратного рассеяния.

ствуют какие-либо сложности при использовании этой схемы для проведения спектральных измерений.

Общее уравнение, описывающее отклик системы "линейный поляризатор–образец–линейный анализатор" на падающий на эту систему квазимонохроматический неполяризованный свет, имеет следующий вид [3]:

$$I_t = I_p k \left[\tilde{B}_0 + \tilde{B}_1 \cos \eta + \tilde{B}_2 \cos \zeta + \tilde{B}_3 \sin \eta + \tilde{B}_4 \sin \zeta + \tilde{B}_5 \cos 2\vartheta + \tilde{B}_6 \sin 2\vartheta + \tilde{B}_7 \cos 2\vartheta' + \tilde{B}_8 \sin 2\vartheta' \right], \quad (1)$$

$$\eta = 2(\vartheta - \vartheta'), \quad \zeta = 2(\vartheta + \vartheta'),$$

где I_p - интенсивность света, падающего на поляризатор, I_t - интенсивность света, попадающего в детектирующую систему, ϑ и ϑ' - углы ориентации поляризатора и анализатора, соответственно, \tilde{B}_i ($i=0,1,\dots,8$) – коэффициенты, зависящие только от оптических свойств образца в зондируемой области и средней длины волны падающего излучения λ , k – некоторый аппаратный коэффициент, зависящий от условий измерений. Коэффициенты \tilde{B}_i могут быть выражены через элементы соответствующей матрицы Мюллера [4]. Пусть \mathbf{S}_1 - вектор Стокса света, падающего на образец, представленный в базисе (x_1, y_1) правой декартовой системы координат (x_1, y_1, z_1) с осью z_1 , ориентированной вдоль направления распространения падающего пучка, и осью x_1 , совпадающей с осью отсчета угла ϑ , \mathbf{S}_0 - вектор Стокса света, отраженного (рассеянного) от образца в направлении детектора, представленный в базисе (x_0, y_0) правой декартовой системы координат (x_0, y_0, z_0) с осью z_0 , направленной от образца к детектору, и осью x_0 , совпадающей с осью отсчета угла ϑ' , а $M = [m_{ij}]$ матрица Мюллера, связывающая векторы \mathbf{S}_1 и \mathbf{S}_0 ,

$$\mathbf{S}_0 = M\mathbf{S}_1.$$

В этом случае коэффициенты \tilde{B}_i выражаются через компоненты матрицы M следующим образом:

$$\begin{aligned} \tilde{B}_0 &= 2m_{11}, \\ \tilde{B}_1 &= m_{22} + m_{33}, \quad \tilde{B}_2 = m_{22} - m_{33}, \quad \tilde{B}_3 = m_{23} - m_{32}, \quad \tilde{B}_4 = m_{23} + m_{32}, \\ \tilde{B}_5 &= 2m_{12}, \quad \tilde{B}_6 = 2m_{13}, \quad \tilde{B}_7 = 2m_{21}, \quad \tilde{B}_8 = 2m_{31}. \end{aligned} \quad (2)$$

Из (2) видно, что существует взаимно однозначное соответствие между параметрами \tilde{B}_i и девятью элементами матрицы Мюллера m_{ij} ($i, j=1,2,3$), описывающими взаимодействие с образцом неполяризованного и линейно поляризованного света. Коэффициенты \tilde{B}_i , будучи экспериментально измеримыми величинами, в явной форме представляют информацию об особенностях поляризационных свойств среды и ее структуре.

В геометрии эксперимента, представленной на рис.1, ось x_0 сонаправлена с осью x_1 , а оси y_0 и z_0 противоположно направлены по отношению к осям y_1 и z_1 , соответственно. Учитывая это обстоятельство, нетрудно увидеть, что в данном случае углы ϑ и ϑ' связаны следующим образом:

$$\vartheta' = -\vartheta - 90^\circ. \quad (3)$$

С учетом (3) выражение (1) принимает вид:

$$I_t = I_p k \left[\tilde{C}_0 + \tilde{C}_1 \cos 4\vartheta + \tilde{C}_2 \sin 4\vartheta + \tilde{C}_3 \cos 2\vartheta + \tilde{C}_4 \sin 2\vartheta \right], \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{C}_0 &= \tilde{B}_0 - \tilde{B}_2, & \tilde{C}_1 &= -\tilde{B}_1, & \tilde{C}_2 &= -\tilde{B}_3, \\ \tilde{C}_3 &= \tilde{B}_5 - \tilde{B}_7, & \tilde{C}_4 &= \tilde{B}_6 + \tilde{B}_8. \end{aligned} \quad (5)$$

Для сред, не проявляющих невзаимных оптических свойств (невзаимные оптические свойства проявляются некоторыми магнитными средами, а магнитные среды мы в данной работе не рассматриваем), элементы матрицы обратного рассеяния удовлетворяют следующим соотношениям [5]:

$$\begin{aligned} m_{21} &= m_{12}, & m_{31} &= -m_{13}, & m_{32} &= -m_{23}, \\ m_{41} &= m_{14}, & m_{42} &= m_{24}, & m_{43} &= -m_{34}. \end{aligned} \quad (6)$$

Рассматривая (6) и (2) легко увидеть, что для немагнитных сред в случае обратного рассеяния коэффициенты \tilde{B}_i удовлетворяют условиям:

$$\tilde{B}_4 = 0, \quad \tilde{B}_7 = \tilde{B}_5, \quad \tilde{B}_8 = -\tilde{B}_6. \quad (7)$$

Следовательно, в данном случае (см.(5)):

$$\tilde{C}_3 = 0, \quad \tilde{C}_4 = 0. \quad (8)$$

Таким образом, мы видим, что в рассматриваемой геометрии эксперимента возможно получить информацию о следующих трех параметрах, характеризующих оптические свойства образца: \tilde{C}_0 , \tilde{C}_1 и \tilde{C}_2 . Причем эти три коэффициента концентрируют в себе всю информацию об образце, которая может быть получена при использовании рассматриваемой экспериментальной схемы. Используя результаты работы [3], нетрудно убедиться, что параметр \tilde{C}_0 и значение выражения $\sqrt{\tilde{C}_1^2 + \tilde{C}_2^2}$ не изменяются при вращении образца вокруг направления распространения зондирующего пучка, то есть эти величины являются вращательными инвариантами. Как следует из теории матриц Мюллера [4,6], для изотропных сред параметры \tilde{C}_1 и \tilde{C}_2 равняются нулю. Для оптически анизотропных образцов эти два параметра могут отличаться от нуля, в этом случае они зависят от азимутальной ориентации образца относительно оси отсчета углов ориентации поляризатора и анализатора. По отношению этих коэффициентов может быть определен кардинальный угол

$$\phi = \frac{1}{4} \operatorname{arctg} \left(\frac{\tilde{C}_1}{\tilde{C}_2} \right).$$

Для анизотропных образцов, обладающих плоскостью симметрии, перпендикулярной к плоскости поверхности образца, кардинальный угол не должен изменяться с изменением длины волны. Это дает возможность судить о структурной симметрии образца по измеренной спектральной зависимости угла ϕ .

В реальном эксперименте не всегда существует возможность определить все неизвестные параметры формулы (4). Например, не всегда, в силу конструктивных особенностей экспериментальной установки, бывает легко измерить интенсивность света, падающего на образец или поляризатор. В этих случаях оказывается более удобными оперировать с приведенными характеристиками, которые получаются как отношение зарегистрированного значения интенсивности света, идущего от образца, к некоторому опорному сигналу, чаще всего определяемому по значениям интенсивности света, регистрируемым при замене образца на некоторый тест-объект. В результате из эксперимента определяются некоторая величина, мы будем называть ее приведенным коэффициентом передачи, связанная с характеристиками, входящими в формулу (4) следующим образом:

$$t = K \frac{I_t}{I_p}, \quad (9)$$

где K – некоторый коэффициент, значение которого часто точно неизвестно, но, в принципе, может быть измерено в дополнительных экспериментах. Будем считать, что измеренные при различных значениях ϑ спектры образца нормируются на один и тот же опорный сигнал. В этом случае зависимость приведенного коэффициента передачи от угла ϑ может быть представлена следующим образом:

$$t(\vartheta) = C_0 + C_1 \cos 4\vartheta + C_2 \sin 4\vartheta + C_3 \cos 2\vartheta + C_4 \sin 2\vartheta, \quad (10)$$

где

$$C_i = Kk\tilde{C}_i. \quad (11)$$

С учетом (11) очевидно, что сказанное выше о коэффициентах \tilde{C}_i можно отнести и к коэффициентам C_i . Кардинальный угол ϕ может быть рассчитан по коэффициентам C_i следующим образом:

$$\phi = \frac{1}{4} \arctg \left(\frac{C_1}{C_2} \right). \quad (12)$$

Выражение (10) является основной формулой представляемого метода, суть которого состоит в экспериментальном определении и анализе спектральных зависимостей коэффициентов C_i .

3. Эксперимент

Для практической апробации данной методики была создана экспериментальная установка, схема которой приведена на рис. 2. Изменение ориентации поляризатора относительно образца осуществлялось путем поворота образца. В наших экспериментах в каждой серии измерений фиксировались 13 спектров, соответствующих углам ориентации поляризатора ϑ , равным $0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ, 105^\circ, 120^\circ, 135^\circ, 150^\circ, 165^\circ$ и 180° . По этим 13 спектрам с помощью метода наименьших квадратов находились спектры коэффициентов C_i

На рис. 3-5 представлены результаты измерений для трех образцов, иллюстрирующие сказанное в предыдущем разделе. Первый образец - стандартный ламбертовский отражатель (LR) на основе сульфата бария (BaSO_4) - был взят как пример изотропного отражателя. Как видно из рис.3(а), экспериментальные значения коэффициентов C_1, C_2, C_3 и C_4 составляют не больше 2% от величины коэффициента C_0 , то есть равняются нулю с ошибкой, не превышающей ошибку измерения этих коэффициентов ($\sim 2-3\%$). Второй образец - ориентированная политетрафтороэтиленовая (PTFE) пленка - сильно рассеивающий анизотропный слой однородно ориентированного полимера. Этот образец был взят как пример анизотропного рассеивателя с плоскостью симметрии, перпендикулярной плоскости поверхности образца. Третий образец представлял собой двухслойную систему (PTFE+PP), состоящую из PTFE пленки (такой же, как во втором образце) и наклеенной на нее ориентированной полипропиленовой (PP) пленкой (нерассеивающий анизотропный слой, прозрачный в видимом диапазоне). Угол между оптическими осями PTFE пленки и PP пленки составлял 45° . Этот образец был

взяты как пример среды без плоскостей симметрии. Как видно из рисунков 3(б) и 3(в), для второго и третьего образца коэффициенты C_1 и C_2 заметно отличаются от нуля, что свидетельствует об анизотропии этих образцов. Экспериментальные значения C_3 и C_4 отклоняются от нуля на величину, не превышающую ошибку измерения этих параметров. На рис.4 показаны зависимости коэффициента передачи t от угла ϑ для второго и третьего образцов на длине волны 598 нм. Символами показаны измеренные значения, сплошными линиями – зависимости, рассчитанные по формуле (10) с экспериментальными значениями C_0 , C_1 и C_2

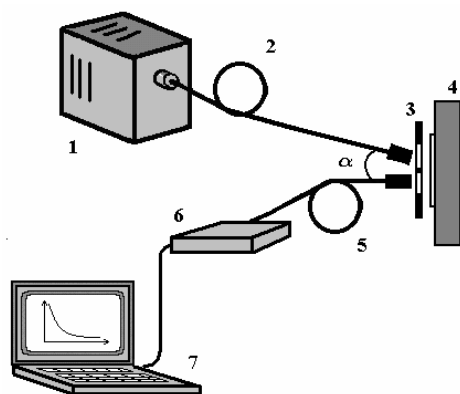


Рис. 2. Экспериментальная установка. Излучение от широкополосного источника (1) (галогеновая лампа медицинского осветителя) подводилось с помощью волоконно-оптического жгута (2). Выходящий из световода свет проходил через поляризатор, который был жёстко зафиксирован, и попадал на образец (3). Образец закреплялся в рамку (4), расположенную на поворотном столике, обеспечивающем возможность точно поворачивать образец. Рассеянный свет, пройдя через поляризатор, попадал в приемный световод спектрометра Ocean Optics S2000 (5). Угол α между осветительным и приемным жгутами (2) и (5) составлял приблизительно 30° . Регистрируемый спектрометром сигнал подавался в компьютер, где обрабатывался с помощью стандартной программы, прилагаемой к спектрометру Ocean Optics S2000. Полученные спектры приведенных коэффициентов передачи, обрабатывались с помощью специально разработанной компьютерной программы.

при $C_3=C_4=0$. Как видно из этого рисунка, формула

$$t = C_0 + C_1 \cos 4\vartheta + C_2 \sin 4\vartheta .$$

достаточно хорошо описывает экспериментальные зависимости t от ϑ . На рис.5 представлены экспериментальные спектральные зависимости кардинального угла ϕ для второго и третьего образцов. Как и ожидалось, для второго образца (обладающего плоскостью симметрии) угол ϕ сохраняет постоянное значение во всем рассматриваемом спектральном диапазоне в пределах экспериментальной погрешности, в то время как для третьего образца (не обладающего плоскостями симметрии) ϕ существенным образом зависит от длины волны.

4. Заключение

Предложен простой метод характеристики анизотропных рассеивающих сред, основанный на исследовании поляризационных характеристик обратного рассеяния с использованием скрещенной пары поляризатор-анализатор.

Литературы

1. Tuchin V.V., Wang L.V., and Zimnyakov D.A. Optical Polarization in Biomedical Applications // Springer, Berlin, 2006.
2. Kiseleva I.A., Sinichkin Yu. P., and Zimnyakov D. A. // Proc. SPIE. 2002.V. 4707. P. 228.
3. Pravdin A.B. et al. //Proc. SPIE. 2005. V. 5695. P. 303
4. Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет// М: Мир, 1981.
5. Van de Hulst H.C. Light scattering by small particles // John Wiley & Sons, New York, 1957.
6. Lu S. and Chipman R.A. // J. Opt. Soc. Am. A. 1996. V.13. P. 1106.

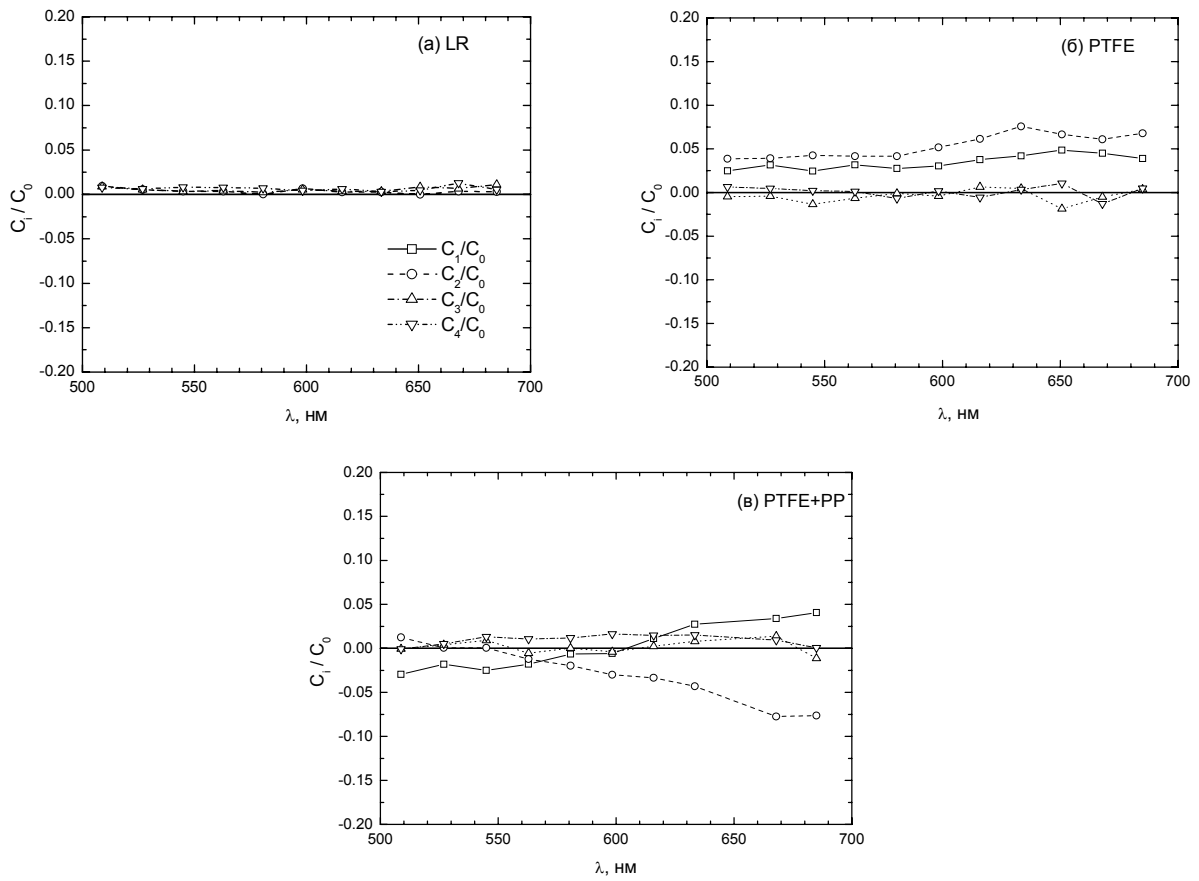


Рис. 3. Экспериментальные спектры параметров C_1/C_0 , C_2/C_0 , C_3/C_0 и C_4/C_0 для (а) ламбертовского отражателя (LR), (б) ориентированной PTFE пленки и (в) двухслойной системы, состоящей из ориентированной PTFE пленки и ориентированной PP пленки (PTFE+PP).

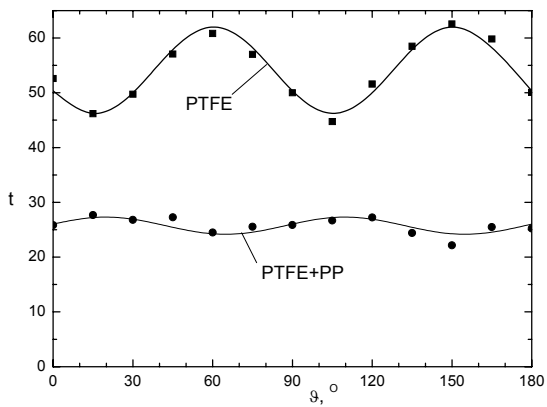


Рис. 4. Зависимости коэффициента передачи t от угла θ для PTFE пленки и двухслойной системы (PTFE+PP) на длине волны 598 нм.

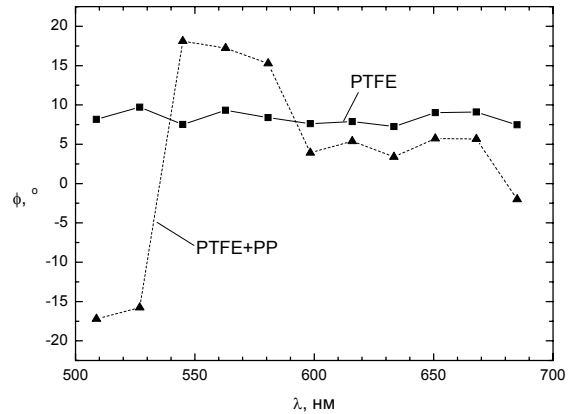


Рис. 5. Спектральные зависимости угла ϕ для PTFE пленки и двухслойной системы (PTFE+PP).

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПЕКТРА РКР БАКТЕРИОХЛОРОФИЛЛА (А) НА ОСНОВЕ КОНЦЕПЦИИ ЛОКАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ

Нечаев В.В., Березин К.В.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Методом гибридного функционала плотности B3LYP с базисным набором 6-31G(d) выполнен расчет структуры, частот нормальных колебаний и абсолютных ИК интенсивностей этилбактериохлорофиллида (А). Показано, что в спектре РКР при резонансе с полосой Core активны преимущественно колебания макроцикла, связанные с изменением валентных связей пиррольных колец и метиновых мостиков.

Для решения прикладных задач методами спектроскопии РКР предварительно необходимо выполнить теоретическую интерпретацию всех нормальных колебаний исследуемого соединения и провести отнесение экспериментально наблюдаемых полос в спектрах различных типов. Сложность в интерпретации колебательного спектра бактериохлорофилла (А) связана, прежде всего, с большим числом колебательных степеней свободы и отсутствием симметрии. Подход к решению этой задачи лежит на пути исследования колебательных состояний более симметричных соединений, родственных бактериохлорофиллу. При этом необходимо выстроить цепочку молекул в порядке усложнения их строения и соответствующего понижения группы симметрии и скоррелировать их колебательные состояния между собой. Такая процедура позволяет интерпретировать колебательный спектр менее симметричной молекулы в терминах типов симметрии колебаний более симметричной.

На рис. 1 представлена структура этилбактериохлорофиллида (А), рассчитанная методом B3LYP/6-31(d) (выделенным шрифтом показаны длины связей). Для сравнения обычным шрифтом даны соответствующие значения параметров для этилхлорофиллида (А), полученные нами предварительно тем же методом.

Традиционно интерпретация нормальных колебаний многоатомных молекул основывается на анализе форм и распределения потенциальной энергии по естественным координатам [1]. Расчет частот и распределения потенциальной энергии для молекулы этилхлорофиллида (А), родственной этилбактериохлорофиллиду (А), продемонстрировал [2] сильную делокализацию большинства нормальных колебаний, что затрудняет их интерпретацию. С целью упрощения теоретического анализа колебаний этилбактериохлорофиллида имеет смысл максимально отделить колебания заместителей от колебаний макроцикла.

Возможность такого выделения проиллюстрируем на примере метилпиррола. Пусть метильная группа замещает один из атомов водорода при углеродном атоме. По формуле для числа колебаний в нелинейной молекуле ($NK=3N-6$, N – число атомов) находим, что метильной группе будет соответствовать 12 колебаний, а именно: одно валентное колебание связи С-С, три валентных колебаний связей С-Н, одно зонтичное деформационное колебание связей С-Н, две пары псевдовырожденных деформационных угловых колебаний, одно крутильное колебание, два деформационных колебания, в которых группа СН₃ движется как целое в плоскости пиррольного кольца и перпендикулярно ему. Сравнивая формы колебаний пиррола и метилпиррола можно выделить все названные колебания метильной группы. Совершенно аналогично для этильного заместителя можно найти 21 колебание, для ацетильного – 18, для двух сложноэфирных заместителей – 21 и 48 колебаний соответственно. У этилбактериохлорофиллида имеется 258 нормальных колебаний, 156 из которых относятся к восьми заместителям. На практике наиболее сложным оказывается выделить валентные колебания С-С, соединяющие заместитель и макроцикл, а также пары колебаний, в которых заместители движутся как целое. Оставшиеся 102 колебания являются колебаниями макроцикла, из которых 21 колебание принадлежит трем метиновым и четырем пиррольным атомам водорода. Таким образом, имеется 81 колебание, относящееся собственно к плоским и неплоским скелетным колебаниям макроцикла бактериохлорофиллида. Для их классификации удобно воспользоваться концепцией локальной симметрии, разработанной применительно к порфиринам в работах исследовательской группы принстонского университета [3, 4].

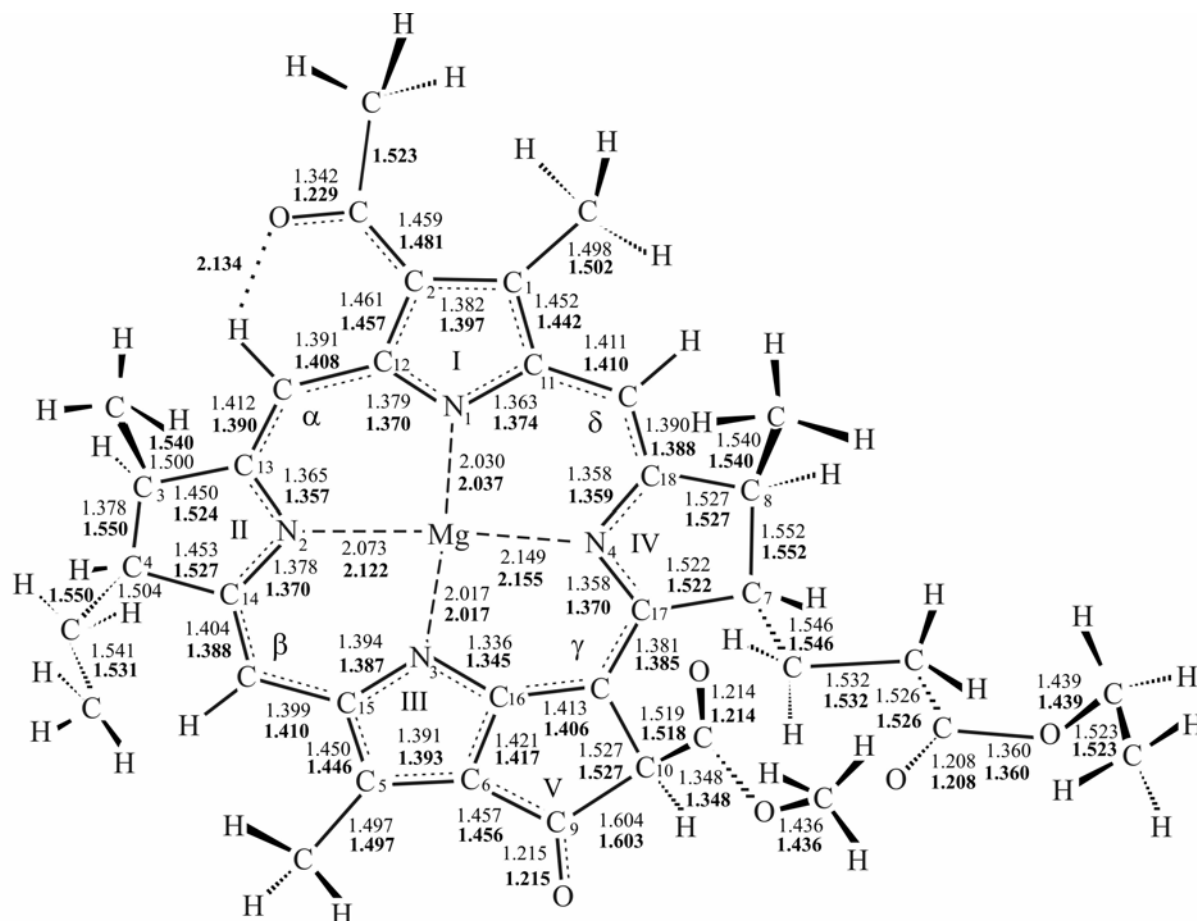


Рис. 1. Структура этилбактериохлорофиллида (A), рассчитанная методом V3LYP/6-31(d). Длины связей даны в Å, обычным шрифтом приведены соответствующие значения длин связей для этилхлорофиллида (A). Точками показана внутримолекулярная водородная связь.

Физическая основа концепции локальной симметрии заключается в том, что тетрапиррольный макроцикл металлопорфина можно представить как совокупность четырех одинаковых пиррольных колец, соединенных метиновыми мостиками. Оба структурных элемента (пиррол и метиновый мостик обладают симметрией C_{2v} , и все их колебания можно классифицировать в соответствии с этой группой. Любое сложное колебание порфиринового макроцикла может быть представлено в виде синфазной или противофазной комбинации колебаний составляющих его структурных элементов. Наряду с этим, имеются колебания, в которых пиррольные кольца и метиновые мостики движутся как единое целое. Такие колебания представляют собой аналоги межмолекулярных колебаний при условии, что фрагменты рассматриваются как изолированные молекулы, они классифицируются дополнительно.

В экспериментальной работе [5] были зарегистрированы спектры РКР молекулы хлорофилла и всех его изотопомеров с полным замещением обычных атомов на ^{15}N , ^{13}C , $^{13}C+^{15}N$, 2H , $^2H+^{15}N$ и проведено отнесение некоторых наблюдаемых частот на основании расчета нормальных колебаний с эмпирическим силовым полем. В нашей работе интерпретация проведена с использованием масштабированных [6] частот, полученных на уровне теории V3LYP/6-31G(d). Результаты представлены в таблице.

Методом гибридного функционала плотности V3LYP с базисным набором 6-31G(d) выполнен расчет структуры, частот нормальных колебаний и абсолютных ИК интенсивностей этилбактериохлорофиллида (A). На основании сопоставления теоретических спектров полного изотопозамещенного ^{15}N бактериохлорофилла (a) выполнено отнесение колебаний,

проявляющихся в спектре резонансного комбинационного рассеяния. Показано, что в спектре РКР при резонансе с полосой Соре активны преимущественно колебания макроцикла, связанные с изменением валентных связей пиррольных колец и метиновых мостиков

Таблица.

Сравнение экспериментальных и рассчитанных частот природного бактериохлорофилла (А) (NA) и его изотопозамещенного ^{15}N их интерпретация

NA	^{15}N	$\Delta_{\text{эксп}}$	NA	^{15}N	$\Delta_{\text{теор}}$	интерпретация
$\nu_{\text{эксп}}$			$\nu_{\text{теор}}$			
1288	1278		-10	1282		1281
1340	1330	-10	1336	1334	-2.0	$Q(C_{\alpha}N)$ (PI)
1361	1355	-6	1356	1351	-5.3	$Q(C_{\alpha}N)$ (PI) B_{3u}
–	1391	–	1392	1390	-1.2	$Q(C_{\alpha}C_b)$ (PI) I, A_g
1424	1426	+2	1428	1426	-2.7	$Q(C_{\alpha}C_b)$ ($PIII$) I, B_{2u}
1450	–	–	1440	1434	-5.7	$Q(C_{\alpha}C_m)$, B_{1g}
1463	1461	-2	1460	1458	-2.7	$Q(C_{\alpha}C_m)$, A_g
1493	1494	+1	1496	1494	-1.8	$Q(C_{\beta}C_{\beta'})$ (PI) B_{2u}
1533	1531	-2	1532	1529	-2.8	$Q(C_{\alpha}C_m)$, A_g
1611	1611	0	1605	1604	-0.2	$Q(C_{\alpha}C_m)$, A_g

Примечание. Выделенным шрифтом отмечены значения вычисленных частот, изотопические сдвиги которых совпадают в пределах погрешности с экспериментальными.

Литература

1. Соловьев К.Н., Гладков Л.Л., Старухин А.С., Шкирман С.Ф. Спектроскопия порфиринов: колебательные состояния.- Минск: Наука и техника, 1985.- 415 с.
2. Березин К.В., Нечаев В.В., Зиганшина О.Д. // Журнал структурной химии. 2004. Т. 45. № 2. С. 232.
3. Choi S., Spiro T.G. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V.105. P. 3683.
4. Li X.-Y. et al. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 1. P. 31.
5. Sashima T., Limantara L., Koyama Y. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 34. P. 8308.
6. Березин К.В., Нечаев В.В., Кривохижина Т.В. // Опт. и спектр. 2003. Т. 94. № 3. С. 398.

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРАХ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Березин К.В., Березин В.И.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Описан алгоритм решения в декартовой системе координат электрооптической задачи в инфракрасных спектрах многоатомных молекул. Предложен алгоритм решения электрооптической задачи в первом приближении. Описан состав программы, реализующий этот алгоритм. Представлена таблица выходных данных программы.

Введение. При решении конкретных задач часто необходимо знать полное число оптических переходов $i \rightarrow j$ и $j \rightarrow i$, отвлекаясь от деталей, связанных с анизотропией излучения и угловым распределением молекул. В этих случаях вводят интегральные коэффициенты Эйнштейна, которые связаны между собой соотношением [1,2]

$$\frac{A_{ji}}{B_{ji}} = \frac{8\pi h n_{ji}^3}{c^3} \quad (1)$$

Интенсивность спектральной линии определяется вероятностью перехода, в результате которого возникает эта линия. Вероятность спонтанного перехода за 1 сек из более высокого состояния j в более низкое состояние i , сопровождающегося испусканием света, имеющего частоту ν_{ji} , равна коэффициенту Эйнштейна для спонтанного излучения и определяется формулой [1]

$$A_{ji} = \frac{8\pi h n_{ji}^3}{3hc^3} |\overline{P_{ji}}|^2. \quad (2)$$

Здесь $\overline{P_{ji}}$ - матричный элемент переходного дипольного момента, причем

$$|\overline{P_{ji}}|^2 = \left| \sum_{\alpha} (P_{\alpha})_{ji} \right|^2 = \left| (P_x)_{ji} \right|^2 + \left| (P_y)_{ji} \right|^2 + \left| (P_z)_{ji} \right|^2 \quad (3)$$

Тогда согласно (1) соответствующий коэффициент Эйнштейна для поглощения B_{ij} равен коэффициенту Эйнштейна для вынужденного излучения B_{ji} и каждый из них определяется выражением

$$B_{ij} = B_{ji} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |\overline{P_{ji}}|^2. \quad (4)$$

Матричный элемент переходного дипольного момента для квантовых состояний, описываемых волновыми функциями ψ_i и ψ_j , вычисляется по соотношению

$$\overline{P_{ji}} = \int \psi_j^* \mathbf{P} \psi_i d\tau, \quad (5)$$

где дипольный момент молекулы $\mathbf{P} = \sum_{a=1}^k e_a \mathbf{r}_a$ представляет собой вектор, зависящий от зарядов e_a и их положения \mathbf{r}_a - радиусов-векторов зарядов в системе отсчета, связанной с молекулой. Компоненты дипольного момента, например, $P_x = \sum_{a=1}^k e_a x_a$ непосредственно

указывают на их зависимость только от положения частиц, если они (частицы) являются электронами и ядрами. Если, однако, этими частицами являются атомы, то заряды e_a необходимо рассматривать как "эффективные" заряды, которые могут изменяться в процессе движения атомов, поскольку при изменении их положения возможно изменение распределения электронов. Это означает, что дипольный момент не обязательно является линейной функцией координат атомов. В общем случае дипольный момент можно разложить в степенной ряд по нормальным координатам, описывающим нормальные колебания атомов и ядер. Для отдельных компонент дипольного момента ($u=x,y,z$) это разложение имеет вид

$$P_u = P_u^0 + \sum_l e_l \frac{\partial P_u}{\partial Q_l} Q_l + \frac{1}{2} \sum_{kl} e_{kl} \frac{\partial^2 P_u}{\partial Q_k \partial Q_l} Q_k Q_l + \dots \quad (6)$$

При вычислении матричных элементов от компонент P_u по колебательным волновым функциям $j(u), j(u')$ молекулы вклад от первого члена будет равен нулю, т.к. колебательные волновые функции являются ортогональными. Для основного тона s -го колебания, связанного с поглощением кванта hn_s при переходе в первое возбужденное колебательное состояние $u'_s=1$, матричный элемент от второго члена разложения будет отличен от нуля и равен

$$(P_u)_{01} = \frac{\int \psi_1^* P_u \psi_0 d\tau}{\int \psi_1^* \psi_1 d\tau} = \frac{\int \psi_1^* P_u \psi_0 d\tau}{\int \psi_1^* \psi_1 d\tau} = \frac{h}{8\pi^2 n_s} \frac{\partial}{\partial u} \int \psi_1^* \psi_0 d\tau \quad (7)$$

Здесь использовано табличное значение [1] (второй член в круглых скобках (7)) матричного элемента нормальной координаты Q_s . Если в (7) положить $u=x, y, z$ и подставить полученные компоненты в (3), то получим квадрат матричного элемента переходного момента для основного тона s -го колебания

$$|P_{01}|^2 = \frac{h}{8\pi^2 n_s} \left(\left| \frac{\partial P_x}{\partial x} \right|^2 + \left| \frac{\partial P_y}{\partial y} \right|^2 + \left| \frac{\partial P_z}{\partial z} \right|^2 \right) \quad (8)$$

Для обертона с энергией $2hn_s$, связанного с переходом из основного состояния во второе возбужденное колебательное состояние, будет отличен от нуля матричный элемент от третьего члена в разложении (6) при $k=1$

$$(P_u)_{02} = \frac{\int \psi_2^* P_u \psi_0 d\tau}{\int \psi_2^* \psi_2 d\tau} = \frac{\int \psi_2^* P_u \psi_0 d\tau}{\int \psi_2^* \psi_2 d\tau} = \frac{\sqrt{2}h}{8\pi^2 n_s} \frac{\partial^2}{\partial u^2} \int \psi_2^* \psi_0 d\tau \quad (9)$$

Для квадрата матричного элемента в этом случае имеем

$$|P_{02}|^2 = \frac{2h}{8\pi^2 n_s} \left(\left| \frac{\partial^2 P_x}{\partial x^2} \right|^2 + \left| \frac{\partial^2 P_y}{\partial y^2} \right|^2 + \left| \frac{\partial^2 P_z}{\partial z^2} \right|^2 \right) \quad (10)$$

Из (8) видно, что нормальное колебание на частоте n_s будет активно в инфракрасном спектре, если хотя бы от одной из компонент дипольного момента будет отлична от нуля первая производная по нормальной координате этого колебания, вычисляемая в положении равновесия. Та же самая ситуация, как видно из (10), имеет место и для обертона. Но в этом случае должна быть отлична от нуля вторая производная по нормальной координате в положении равновесия. Смешанная вторая производная в третьем члене разложения (6) определяет активность комбинационной полосы на частоте $n_k + n_l$. В результате этого рассмотрения мы получаем правила отбора для колебательных полос в инфракрасном спектре поглощения многоатомной молекулы.

Кроме этого, как видно из (8),(10), для теоретического расчета коэффициентов Эйнштейна, вероятностей переходов и, следовательно, интенсивностей полос в инфракрасном спектре необходимо уметь вычислять производные от компонент дипольного момента по нормальным координатам.

На практике можно измерить интегральный коэффициент поглощения $\int \epsilon(\nu) d\nu$, представляющий собой площадь контура линии поглощения. Сам коэффициент поглощения определяется по формуле [2]

$$c = \frac{I}{I_0} \ln \frac{I_0}{I}, \quad (11)$$

где I_0 и I - начальная и конечная интенсивности параллельного пучка излучения, прошедшего в поглощающем газе путь l .

Коэффициент поглощения квантовой системы можно оценить, рассматривая конкуренцию процессов поглощения и излучения между состояниями E_i , E_j . Тогда получаем [2]

$$c = \frac{h n_{ji}}{c} B_{ji} (N_i - N_j). \quad (12)$$

Здесь N_i - населенность нижнего уровня, N_j - населенность верхнего уровня, B_{ji} - коэффициент Эйнштейна из (4). При выводе этой формулы делается предположение, что спектральная линия бесконечно узкая. Однако линия имеет ширину за счет вращательной структуры (P, R- ветвей), поэтому вместо c в (12) правильнее записать для общего коэффициента поглощения данной линии близкую величину - интегральный коэффициент поглощения. С учетом (4) получаем

$$\int c \, c_n \, dn = \frac{8p^3}{3ch} (N_i - N_j) n_{ji} |P_{ji}|^2. \quad (13)$$

Реальная колебательно-вращательная полоса содержит большое число вращательных линий, по которым должно производиться суммирование в выражении (13). Следует также учесть, что в интенсивность полосы на частоте ν_s вносят вклады также переходы между соседними состояниями более высоких колебательных уровней, т.к. они имеют ту же самую частоту перехода ν_s . При учете (8), а также выше приведенных факторов и распределения молекул по квантовым уровням (распределения Больцмана), окончательный результат для абсолютной (интегральной) интенсивности инфракрасной основной полосы поглощения запишется в виде [1-5]

$$A_s = \int c_s \, c_n \, dn = \frac{Zp}{3c} \left[\frac{\sum_{q=1}^n \langle P_x \rangle^2}{Q_s^2} + \frac{\sum_{q=1}^n \langle P_y \rangle^2}{Q_s^2} + \frac{\sum_{q=1}^n \langle P_z \rangle^2}{Q_s^2} \right] \quad (14)$$

где Z - число молекул вещества, c - скорость света.

Теоретический расчет абсолютных интенсивностей основных тонов в спектрах инфракрасного поглощения, как видно из (14), сводится к вычислению производных от компонент дипольного момента по нормальным координатам в положении равновесия

$$P_{Q_s}^{(q)} = \frac{\partial \langle P_q \rangle}{\partial Q_s} \quad (q=x,y,z; s=1,2\dots n). \quad (15)$$

Расчет производных от компонент дипольного момента по нормальным координатам. Современные методы квантовой механики позволяют выполнять такие вычисления с помощью базовых программных комплексов, например, [6]. Для этих целей следует выбрать квантовую модель, которая включает в себя квантовый метод расчета и базисный набор волновых функций. Можно выбрать один из 24 базисных наборов. Однако, если выбрать очень "сильный" базис, то могут возникнуть проблемы, связанные с наличием мощных компьютеров и временными затратами. Аналогичные проблемы возникают и при выборе квантового метода расчета. Наиболее перспективными в настоящее время являются методы

теории функционала плотности (методы DFT). Наиболее эффективным среди них является метод Беке-Ли-Янга-Парра- метод V3LIP [7,8]. Этот метод резко снижает требования к компьютерным ресурсам, сокращает временные затраты и дает хорошие результаты. Среди базисных наборов волновых функций перспективным для больших молекул является базисный набор 6-31G(d), а для небольших молекул- базисный набор 6-311+G(d,p).

В базовой программе [6] расчет частот нормальных колебаний молекул выполняется в декартовых колебательных координатах $\mathbf{D}x_a, \mathbf{D}y_a, \mathbf{D}z_a$ (a- номер атома). Поэтому прежде всего вычисляются так называемые электрооптические параметры для инфракрасных спектров- производные от компонент дипольного момента по декартовым колебательным координатам

$$P'_{Dx_a}(q) = \frac{\partial P_q}{\partial D x_a}, P'_{Dy_a}(q) = \frac{\partial P_q}{\partial D y_a}, P'_{Dz_a}(q) = \frac{\partial P_q}{\partial D z_a}. \quad (16)$$

Чтобы перейти к производным по нормальным координатам Q_s , входящим в (14), необходимо использовать связь декартовых колебательных координат с нормальными координатами, которая имеет вид

$$\mathbf{D}q = \mathbf{R}Q, \quad (17)$$

где $\mathbf{D}q$ - столбец декартовых колебательных координат $\mathbf{D}x_1, \mathbf{D}x_2, \dots, \mathbf{D}z_N$, \mathbf{R} - матрица декартовых смещений атомов (R_x, R_y, R_z) , Q - столбец нормальных координат $Q_1, Q_2 \dots$ молекулы.

Используя дифференциальную форму преобразования координат

$$\frac{\partial}{\partial Q} \otimes \frac{\partial}{\partial D q} \frac{\partial D q}{\partial Q} = \frac{\partial}{\partial D q} R, \quad (18)$$

можно получить формулу для расчета производных от компонент дипольного момента по нормальным координатам

$$P'_{Q_s}(q) = \sum_{a=1}^N \mathbf{e} (P'_{Dx_a}(q)R_{Dx_a s} + P'_{Dy_a}(q)R_{Dy_a s} + P'_{Dz_a}(q)R_{Dz_a s}), \quad (19)$$

где N - число атомов, Q_s - нормальная координата s- колебания.

Матрица декартовых смещений атомов \mathbf{R} из (17) может быть вычислена с применением расчетных данных из базовой программы по формуле

$$\mathbf{R} = \mathbf{S}diag(\mathbf{M}_s^{-1/2}), \quad (20)$$

где \mathbf{S} -амплитуды нормальных колебаний, а \mathbf{M}_s -приведенная масса s-го колебания, вычисляемые базовой программой.

Матрица декартовых смещений атомов \mathbf{R} может быть вычислена также по результатам решения прямой колебательной задачи в естественных колебательных координатах по формуле

$$\mathbf{R} = diag\mathbf{B}^T \mathbf{L}^{-1}, \quad (21)$$

где *diag* - диагональная матрица обратных масс атомов, *B* - матрица b- векторов, *L* - матрица нормированных форм колебаний.

Решение электрооптической задачи в инфракрасных спектрах в первом приближении. Расчет интенсивностей линий в инфракрасных спектрах поглощения на основе базовой программы представляет собой решение электрооптической задачи в нулевом приближении. Однако, как известно, решение механической задачи в этом приближении приводит к рассогласованию (завышению) вычисленных частот колебаний по отношению к опытным. Поэтому требуется корректировка силового поля молекулы с целью получения лучшего согласия вычисленных и опытных частот. Указанная корректировка может быть осуществлена с помощью метода масштабирования Пулаи [9] для квантово-механических силовых полей. В результате такого масштабирования (решения колебательной задачи в первом приближении) изменяются как частоты, так и формы нормальных колебаний и, следовательно, декартовы смещения атомов. Поэтому требуется дополнительный расчет интенсивностей инфракрасных полос в первом приближении. Для решения этой задачи следует после масштабирования силового поля молекулы вычислить декартовы смещения атомов по формуле (21), затем по формуле (19) найти новые значения производных от компонент дипольного момента по нормальным координатам и, наконец, по формуле (14) вычислить интенсивности инфракрасных полос в первом приближении.

По описанному алгоритму составлена программа для расчета интенсивностей линий в инфракрасных спектрах многоатомных молекул в первом приближении. В состав программы входят:

- программа автоматического считывания данных с выходных файлов базовой программы;
- программа форматирования матрицы электрооптических параметров;
- программа масштабирования квантово-механических силовых полей по методу Пулаи;
- программа расчета производных от компонент дипольного момента молекулы по нормальным координатам;
- программа расчета интенсивностей инфракрасных полос поглощения в первом приближении;
- программа моделирования инфракрасных спектров поглощения или пропускания.

В качестве примера работы программы в таблице представлены результаты расчета в первом приближении интенсивностей линий в спектре ИК s-тетразина для колебаний, принадлежащих типам симметрии V_{1u} , V_{2u} и V_{3u} . Указанная таблица является выходной таблицей самой программы.

В отличие от выходных данных базовой программы, где представлены только интенсивности I_p спектральных линий, в выходных данных представленной здесь программы, как видно из таблицы, приводятся производные от компонент дипольного момента по нормальным координатам. С помощью этих производных можно дополнительно рассчитывать интенсивности линий в поляризационных спектрах ИК. Кроме этого, в таблице указаны относительные интенсивности линий, которые можно использовать, если в эксперименте измеряются не абсолютные интенсивности инфракрасных полос, а относительные интенсивности.

Выводы. Описан алгоритм решения в декартовой системе координат электрооптической задачи в инфракрасных спектрах многоатомных молекул. Предложен алгоритм решения электрооптической задачи в первом приближении. Описан состав программы, реализующий этот алгоритм. Представлена таблица выходных данных программы.

Литература

1. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. – М.: ИЛ. 1960. - 357с.
2. Степанов Б.И., Грибковский В.П. Введение в теорию люминесценции. – Минск: Изд. АН БССР. 1963. -352с.
3. Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. Т.1,2.-М.,-Л.: ГИТТЛ. 1949. -1200с.

- Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. – Л.: Наука.1970. -559с.
- Gribov L.A., Orwille-Thomas W.J. Theory and methods of calculation of molecular spectra. – Chrichester. N.Y. : Wiley. 1988. -636 p.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03; Gaussian Inc. Pittsburgh PA (2003).
- Becke A.D. //J. Chem. Phys. V.98. №7. P. 5648.
- LeeC., Yang W., Parr R.G. //Phys. Rev. 1988. V.37B. №2. P. 785.
- Baker J., Jarzecki A.A., Pulay P. //J. Phys. Chem. A.1998. V. 102. P.1412.

Таблица

Частоты ν (в ед. cm^{-1}), интенсивности I_n (в ед. км/моль), относительные интенсивности $I_{n_{\text{отн}}}$ (по отношению к самой сильной полосе) линий в спектре ИК и производные от компонент дипольного момента по нормальным координатам dP_x , dP_y , dP_z в молекуле *s*-тетразина ($\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_2$).

ν	Тип сим. V_{1u}		Тип сим. V_{2u}			Тип сим. V_{3u}		
	1083	1204	3086	948	1121	1450	251	927
I_n	0.53	61.948	11.103	32.565	10.904	2.729	53.336	0.531
$I_{n_{\text{отн}}}$	0.009	1	0.179	0.526	0.176	0.044	0.861	0.009
dP_x	0	0	0	0	0	0	-0.234	0.023
dP_y	0	0	0	0.183	-0.106	-0.053	0	0
dP_z	-0.023	0.252	0.107	0	0	0	0	0

ИНВАРИАНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ПУЛАИ ДЛЯ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ В ЗАВИСИМЫХ КООРДИНАТАХ

Березин В.И., Березин К.В.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Предложен оптимальный алгоритм для перевода колебательной задачи из декартовых колебательных координат в естественные. Алгоритм основан на вычислении декартовых смещений атомов. Разработан метод вычисления масштабирующих множителей Пулаи в зависимых естественных координатах, в котором используются ненормированные собственные векторы колебательной задачи. Исследованы инвариантные свойства преобразования Пулаи для квантово-механических силовых полей в зависимых координатах. На их основе показано, что колебательная задача может быть решена в рамках приближенной теории или в рамках инвариантной теории, что определяется трансформационными свойствами матрицы коэффициентов влияния. Отмечается, что в рамках квантовой модели DFT/V3LYP метод Пулаи, как показывает практика, обладает рядом достоинств, так как он дает не сильно различающиеся масштабирующие множители для координат, связанных между собой дополнительными соотношениями. В результате масштабированное силовое поле остается близким к каноническому.

Введение. В практике теоретических расчетов колебательных спектров многоатомных молекул в последнее время наибольшее распространение приобрела базовая программа (БП) [1]. В БП решение колебательной задачи осуществляется в системе декартовых колебательных координат. Результаты этих расчетов представляют собой решение колебательной задачи в нулевом приближении. Однако нулевое приближение требует определенной эмпирической коррекции. Это связано с более или менее систематическим завышением силовых постоянных. Наиболее полные обзоры методов коррекции квантово-механических силовых полей (методов решения обратной колебательной задачи) даны в [2-4]. Среди них самым распространенным является метод масштабирующих множителей Пулаи [4]. В данной работе обсуждаются методы расчета силовых полей в зависимых координатах и исследуются инвариантные свойства преобразования Пулаи для квантово-механических силовых полей в зависимых естественных координатах.

Алгоритм перевода колебательной задачи из декартовых колебательных координат в естественные. В БП при расчете квантово-механических силовых полей в декартовых колебательных координатах в качестве выходных данных печатаются матрицы ненормированных декартовых смещений атомов S с проекциями S_u ($u = x, y, z$), приведенные

массы M_s и частоты колебаний n_s для каждого нормального колебания. На основе этих данных можно перейти к решению колебательной задачи в *независимых естественных координатах* по следующему алгоритму.

1. Создается диагональная матрица из приведенных масс $diag(M_s^{-1/2})$.
2. Вычисляются нормированные декартовы смещения атомов

$$R = Sdiag(M_s^{-1/2}) \quad (1)$$

с проекциями

$$R_u = S_u diag(M_s^{-1/2}). \quad (2)$$

3. В выбранной системе естественных координат вычисляются матрицы проекций b-векторов B_u для независимых координат.

4. Вычисляется матрица нормированных форм колебаний L

$$L = BR = B_x R_x + B_y R_y + B_z R_z \quad (3)$$

5. Создается диагональная матрица квадратов вычисленных частот $diag(n_s^2)$.

6. Вычисляется силовое поле в независимых естественных координатах

$$K = (L^{-1})^T diag(n_s^2) L^{-1}. \quad (4)$$

Приведенный алгоритм можно отнести к числу оптимальных, т.к. в нем не требуется переводить силовое поле из декартовых координат в естественные с последующим вычислением матрицы кинематических коэффициентов и решением колебательной задачи в естественных координатах с целью вычисления форм колебаний и декартовых смещений атомов. В предложенном алгоритме дополнительно вычисляются только матрицы проекций b-векторов B_u .

Зависимые естественные координаты. Расчет силового поля в зависимых естественных координатах можно выполнить как в [5,6] путем преобразования силового поля, вычисленного в декартовой системе. При этом, как показано в [6], силовое поле в зависимых естественных координатах является каноническим с минимальной нормой.

Указанное преобразование можно осуществить другим путем с применением метода обобщенной инверсии для матрицы нормированных форм колебаний в зависимых координатах. Такой подход позволяет обобщить описанный выше алгоритм на случай зависимых координат. Если следовать приведенной выше нумерации этапов алгоритма, то это обобщение состоит в следующем.

3. В выбранной системе естественных координат вычисляется матрица b-векторов B_z для зависимых координатах.

4. Вычисляется матрица нормированных форм колебаний L_z в зависимых координатах

$$L_z = B_z R. \quad (5)$$

Матрица L_z является прямоугольной с числом строк, равным числу зависимых координат, и с числом столбцов, равным числу независимых нормальных колебаний ($3N - 6$).

По методу обобщенной инверсии вычисляется матрица $(L_z^{-1})_{in}$, которая представляет собой левую обратную матрицу для L_z

$$(L_z^{-1})_{in} L_z = E .$$

6. Вычисляется силовое поле в независимых естественных координатах

$$K_z = (L_z^{-1})_{in}^T \text{diag}(n_s^2) (L_z^{-1})_{in} . \quad (6)$$

Метод обобщенной инверсии в предложенной здесь форме позволяет вычислить матрицу силовых постоянных в зависимых координатах K_z . Матрица K_z имеет каноническую форму, когда ее строки и столбцы связаны, как и в матрице кинематических коэффициентов A_z [7], теми же дополнительными соотношениями, что и координаты. Заметим, что до сих пор было проблематичным вычисление силового поля в зависимых естественных координатах в рамках традиционных вычислительных методов колебательной спектроскопии. Формулы (5), (6) снимают эту проблему, т.к. матрица декартовых смещений атомов R может быть получена из решения колебательной задачи в независимых координатах [8]

$$R = eB^T (L^{-1})^T . \quad (7)$$

Метод вычисления масштабирующих множителей Пулаи в зависимых естественных координатах. Масштабирование квантово-механических силовых полей выполняется, как правило, по методу Пулаи с применением преобразования силового поля по соотношению

$$K' = T K T , \quad (8)$$

где K -исходное силовое поле, K' -преобразованное силовое поле, а матрица преобразования Пулаи T является диагональной матрицей с элементами $\sqrt{t_i}$. Сами же силовые постоянные при этом преобразуются через масштабирующие множители t_i как

$$k'_{in} = \sqrt{t_i t_n} k_{in} \quad (9)$$

В [9] предложен матричный метод вычисления масштабирующих множителей, который отличается от общепринятых тем, что его применение не требует вычисления производных от частот по масштабирующим множителям. В основе метода лежит матричное соотношение

$$T_i = (L W L^{-1})_{ii} , \quad (10)$$

которое по диагональным элементам правой части (10) позволяет найти элементы матрицы масштабирования, используя лишь матрицу форм колебаний молекулы L и диагональную матрицу W с элементами в виде отношения экспериментальных и вычисленных частот колебаний

$$W_i = \frac{n_i^{\text{exp}}}{n_i^{\text{cal}}} . \quad (11)$$

В случае зависимых координат соотношение (10) принимает вид

$$T_i = (L_z W L_z^{-1})_{ii} . \quad (12)$$

В соотношение (12) входит полная обратная матрица нормированных форм колебаний L_z^{-1} . В системе зависимых координат матрица L_z становится особенной из-за условия нормировки, т.к. нормировочный множитель для зависимых колебаний, имеющих нулевые частоты, тоже становится нулевым.

Анализ этой проблемы показал, что в случае зависимых координат вместо L_z в (12) можно использовать ненормированную форму колебаний, т.е. собственные векторы колебательной задачи D_z в зависимых координатах. Векторы D_z находятся из преобразования подобия

$$D_z^{-1} A_z K_z D_z = L \quad (13)$$

и по определению обратная матрица D_z всегда существует.

В связи с этим основное соотношение для вычисления элементов матрицы масштабирования (10) легко обобщается на случай зависимых координат и принимает вид

$$T_i = (D_z W D_z^{-1})_{ii}. \quad (14)$$

Матрица W содержит теперь дополнительно отношения нулевых частот для зависимых колебаний, которые полагаются равными единице. Матрица K_z вычисляется по формуле (6). В остальном метод автомасштабирования в зависимых координатах ничем не отличается от предложенного в [9] для независимых координат. Он так же хорошо сходится. Описанный подход алгоритмизирован и реализован в виде общей программы автомасштабирования в зависимых естественных координатах с учетом симметрии.

Инвариантные свойства преобразования Пулаи для квантово-механических силовых полей в зависимых координатах. Исходное силовое поле в зависимых естественных координатах, вычисленное по формуле (10) на основе решения колебательной задачи в рамках квантовой модели (нулевого приближения), всегда является каноническим. В таком силовом поле силовые постоянные связаны между собой теми же дополнительными соотношениями, что и координаты. Если записать линейные связи для естественных координат $q_i (i = 1..n)$ в форме

$$\begin{aligned} u_{11}q_1 + \dots + u_{1n}q_n &= 0 \\ u_{21}q_1 + \dots + u_{2n}q_n &= 0 \\ \dots & \\ u_{k1}q_1 + \dots + u_{kn}q_n &= 0 \end{aligned} \quad (15)$$

где k - число дополнительных соотношений, то для канонического силового поля K , так же как и для матрицы коэффициентов влияния KV [10] (обратной матрицы K) должны выполняться матричные соотношения

$$\begin{aligned} UK &= 0. \\ UKV &= 0. \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь U - матрица, составленная из коэффициентов u_{ij} в (15).

Исследуем свойства преобразования Пулаи (9), когда матрица силовых постоянных имеет каноническую форму. Для упрощения анализа рассмотрим две естественные координаты q_i и q_j , которые связаны дополнительным соотношением

$$q_i - b q_j = 0. \quad (17)$$

Тогда согласно (16) для силовых постоянных в n -м столбце имеем

$$k_{in} - b k_{jn} = 0. \quad (18)$$

При масштабировании силового поля по соотношению (9) силовые постоянные становятся равными

$$\begin{aligned} k'_{in} &= \sqrt{t_i t_n} k_{in}, \\ k'_{jn} &= \sqrt{t_j t_n} k_{jn}, \end{aligned} \quad (19)$$

и они тоже подчиняются дополнительному соотношению (17)

$$k'_{in} - b k'_{jn} = 0 \quad (20)$$

Подставляя (19) в (20), получаем соотношение

$$k_{in} = b \sqrt{\frac{t_j}{t_i}} k_{jn}, \quad (21)$$

которое при учете (18) приводит к равенству масштабирующих множителей для зависимых координат

$$t_i = t_j. \quad (22)$$

Отсюда приходим к выводу, что преобразование Пулаи (8) для квантово-механических силовых полей в зависимых координатах оказывается инвариантным (сохраняет каноническую форму силового поля) только при условии равенства масштабирующих множителей для зависимых естественных координат.

Рассмотрим в качестве примера шестичленный плоский цикл. Известно, что естественные валентные координаты Q_i и деформационные координаты g_i в шестичленном цикле связаны между собой тремя дополнительными соотношениями, вытекающими из условия цикличности. В частности для деформационных координат внутренних углов кольца дополнительное соотношение имеет вид

$$g_1 + g_2 + g_3 + g_4 + g_5 + g_6 = 0. \quad (23)$$

Следовательно, для всех шести координат Q_i и шести координат g_i следует взять один масштабирующий множитель. На практике вводят разные масштабирующие множители для Q_i и g_i с учетом эквивалентности связей и углов в конкретной молекуле. Такое приближение при масштабировании нарушает свойство каноничности исходного силового поля (16) и силовое поле становится приближенным. Такому силовому полю соответствует матрица коэффициентов влияния KV , которая теперь оказывается не инвариантной к преобразованию (16).

Если подходить к этой проблеме более строго, то в зависимых координатах следует различать две теории – инвариантную по отношению к преобразованию (16) и приближенную, когда соотношение (16) для коэффициентов влияния нарушается. В табл. показаны основные параметры этих теорий. В инвариантной теории силовое поле $K_{\text{канон}}$ имеет каноническую форму, а коэффициенты влияния $KV_{\text{инв}}$ инвариантны относительно преобразования (16).

Если колебательная задача решена в рамках приближенной теории и в рамках этой теории вычислены частоты фундаментальных колебаний n_s и соответствующие им формы колеба-

ний L_z и декартовы смещения атомов R , то по формулам, указанным в среднем столбце таблицы, можно вычислить каноническое силовое поле $K_{\text{канон}}$ и инвариантные коэффициенты влияния $KV_{\text{инв}}$ и, тем самым, всегда можно от приближенной теории перейти к инвариантной. Как показано в таблице, в этом случае общими для двух теорий оказываются параметры и R , а сами теории различаются матрицами силовых постоянных и коэффициентов влияния. Заметим, что силовых полей в зависимых естественных координатах при заданном силовом поле в независимых координатах может быть сколь угодно много. Эти силовые поля для фундаментальных колебаний дают одни и те же матрицы n_s, L_z и R . Различаются они тем, что для зависимых колебаний дают различные собственные значения (“нулевые частоты”), и только каноническое силовое поле для этих колебаний дает нулевые собственные значения. Использование на практике приближенной теории не является ошибкой, так как от приближенной теории легко перейти к инвариантной, сохранив основные параметры колебательной задачи.

Таблица

Основные параметры инвариантной и приближенной теории в зависимых координатах.

Приближенная теория	Формулы перехода от приближенной теории к инвариантной	Инвариантная теория
$K_{\text{приб}}$ n_s L_z R $KV_{\text{приб}}$	$K_{\text{канон}} = (L_z^{-1})_{in}^T \text{diag}(n_s^2) (L_z^{-1})_{in}$ $KV_{\text{инв}} = L_z \text{diag}(n_s^{-2}) L_z^T$	$K_{\text{канон}}$ n_s L_z R $KV_{\text{инв}}$

С теоретической точки зрения принципиальным является то, что объективные характеристики силового взаимодействия в молекуле отражаются не в приближенном силовом поле, а в каноническом.

Если при масштабировании квантово-механических силовых полей в зависимых естественных координатах полученные масштабирующие множители для совокупностей координат, связанных между собой дополнительными соотношениями, значительно отличаются друг от друга, то задача решается в рамках приближенной теории. Следует отметить, что в рамках квантовой модели DFT/B3LYP метод Пулаи, как показала практика, обладает рядом достоинств, т.к. он дает не сильно различающиеся масштабирующие множители для координат, связанных между собой дополнительными соотношениями. В результате масштабированное силовое поле остается близким к каноническому.

Выводы. Предложен оптимальный алгоритм для перевода колебательной задачи из декартовых колебательных координат в естественные. Алгоритм основан на вычислении декартовых смещений атомов. Разработан метод вычисления масштабирующих множителей Пулаи в зависимых естественных координатах, в котором используются ненормированные собственные векторы колебательной задачи. Исследованы инвариантные свойства преобразования Пулаи для квантово-механических силовых полей в зависимых координатах. На их основе показано, что колебательная задача может быть решена в рамках приближенной теории или в рамках инвариантной теории, что определяется трансформационными свойствами матрицы коэффициентов влияния. Отмечается, что в рамках квантовой модели DFT/B3LYP метод Пулаи, как показывает практика, обладает рядом достоинств, так как он дает не сильно различающиеся масштабирующие множители для координат, связанных между собой дополнительными соотношениями. В результате масштабированное силовое поле остается близким к каноническому.

Литература

1. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03; Gaussian Inc. Pittsburgh PA (2003).

2. Панченко Ю.Н. //Известия РАН. Сер. Хим. 1996. №4. С.800.
3. Pulay P. et al. //J. Am. Chem. Soc. 1983. V.105. P. 7037.
4. Baker J., Jarzecki A.A., Pulay P. //J. Phys. Chem. A.1998. V. 102. P.1412.
5. Цауне Ф.Я., Морозов В.П. //Опт. и спектр. 1967. С.90-102.
6. Курамшина Г.М. и др. //Журн. физ. хим. 1994. Т. 68.№ 3. С. 401.
7. Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. Т.1,2.-М.,-Л.: ГИТТЛ. 1949. -1200с.
8. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. – Л.: Наука.1970. -559с.
9. Березин К.В. //Опт. и спектр. 2003. Т.94. №3. С. 309.
10. Маянц Л.С. Теория и расчет колебаний молекул. М.: Изд. АН СССР. 1960. -526с.

ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

Березин В.И., Березина Р.И.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Представлена структура программного комплекса для моделирования колебательных спектров многоатомных молекул на основе квантово-механических моделей. Описаны пять уровней представления входных данных, управляющих и контрольных параметров. Обсуждаются отличительные особенности комплекса по сравнению с базовыми программами. Описаны алгоритмы решения спектральных задач в первом приближении

Введение. Наибольшее распространение в практике теоретических расчетов приобрела базовая программа (БП) [1]. В БП, наряду с решением колебательной задачи в системе декартовых колебательных координат, вычисляются также электрооптические параметры для спектров ИК и КР, что позволяет моделировать сами спектры. Результаты этих расчетов представляют собой решение колебательной задачи в нулевом приближении. Однако, нулевое приближение требует определенной эмпирической коррекции. Это связано с более или менее систематическим завышением силовых постоянных. Наиболее полные обзоры методов коррекции квантово-механических силовых полей (методов решения обратной колебательной задачи) даны в [2-4]. Среди них самым распространенным является метод масштабирования Пулаи [4]. После масштабирования силового поля получается решение колебательной задачи в первом приближении, которое отличается от решения в рамках БП. В связи с этим требуется пересчет всех основных характеристик колебательной задачи. В данной работе описана структура программного комплекса для расчета спектроскопических параметров и спектров ИК и КР многоатомных молекул как в нулевом, так и первом приближении.

Структура программного комплекса. Комплекс состоит из 10 программ, которые имеют единую систему входных данных, управляющих и контрольных параметров:

- основная программа комплекса AUTOSCALE выполняет масштабирование квантово-механических силовых полей в зависимых естественных координатах на основе оригинального итерационного метода вычисления масштабировующих множителей [5]; масштабирование может выполняться при ограниченном числе опытных частот изотопомеров, а также с применением масштабированных частот, вычисляемых с помощью линейной масштабировующей функции [6], учитывающей ангармонические вклады; в последнем случае вычисляются эффективные инвариантные (канонические) силовые поля, которые оказываются максимально приближенными к реальным; к числу оригинальных следует также отнести метод восстановления симметрии нормальных колебаний в первом приближении без введения координат симметрии; метод основан на расчете матрицы соотношения частот с помощью декартовых смещений атомов;

- программа DISTRIB вычисляет распределение потенциальной энергии в нормальных колебаниях и устанавливает соотношение частот в ряду любого числа изотопомеров;
- программа IndPxyz рассчитывает интенсивности линий в спектрах ИК в первом приближении; в отличие от БП, вычисляются также производные от компонент дипольного момента по нормальным координатам, что позволяет дополнительно интерпретировать поляризованные спектры ИК;
- программа InRAMAN рассчитывает интенсивности линий в спектрах КР в первом приближении; в отличие от БП, вычисляются также производные от компонент тензора поляризуемости по нормальным координатам, след и анизотропия этого тензора производных для отдельных нормальных колебаний; это позволяет, во-первых, вычислять интенсивности линий КР при возбуждении спектра естественным светом (в БП вычисляются интенсивности линий КР при возбуждении спектра поляризованным светом), и, во-вторых, знание этих производных и, в особенности, их знаков позволяет исследовать интерференционные эффекты при подсчете следа и анизотропии тензора, и на их основе объяснять или предсказывать нетипичное распределение интенсивностей в спектрах КР;
- программа CONTOUR автоматически считывает данные из выходных файлов БП и кроме этого выполняет моделирование и визуализацию контуров полос в спектрах ИК и КР многоатомных молекул в нулевом и первом приближении; программа позволяет проводить сравнительное моделирование колебательных спектров путем загрузки оцифрованных экспериментальных спектров; для исследования структуры сложных колебательных полос предусмотрено выделение частотной шкалы в заданном диапазоне и построение контуров отдельных полос в пределах ширины сложного контура; последняя процедура играет важную роль при анализе колебательных спектров больших молекул, когда из-за высокой плотности частот наблюдаемые полосы оказываются составными; знание составных частей сложного экспериментального контура позволяет более надежно выполнять отнесение частот фундаментальных колебаний для больших молекул;
- программа OSKAK выполняет расчет обобщенных среднеквадратичных амплитуд колебаний, а также поправок к средним и равновесным длинам связей в нулевом и первом приближении;
- программы CORINT, DEFIN и CENDIS рассчитывают постоянные колебательно-вращательного взаимодействия - постоянные кориолесова взаимодействия, дефекты инерции и постоянные центробежного искажения в нулевом и первом приближении;
- программа TERMO выполняет расчет термодинамических функций и основных термодинамических характеристик межмолекулярных комплексов по данным квантово-механических расчетов.

Входные данные, управляющие и контрольные параметры. Программный комплекс имеет пять уровней исходных и расчетных данных.

1. Исходные данные, полученные из выходных файлов БП.
2. Исходные данные, вводимые пользователем.
3. Параметры для управления решением задачи.
4. Параметры для контроля исходных и вычисленных данных.
5. Выходные расчетные данные.

На первом уровне из расчетных данных БП используются матрицы, содержащие следующие данные:

- номера атомов, атомные номера и декартовы координаты атомов;
- ненормированные декартовы формы колебаний;
- номера типов симметрии, частоты колебаний, приведенные массы;
- массы атомов основной молекулы.

Считывание данных из БП и форматирование указанных матриц осуществляется автоматически с помощью программы CONTOUR. При этом всем частотам колебаний одного типа симметрии присваивается один номер. Сортировкой этих номеров в программе восстанавливается распределение частот и форм колебаний по типам симметрии, что является важным при форматировании матрицы опытных частот колебаний.

На втором уровне вводятся следующие исходные данные:

- массы атомов изотопозамещенных молекул, включая основную молекулу;
- матрица частот изотопозамещенных молекул, вычисленных в нулевом приближении;
- матрица опытных частот изотопозамещенных молекул; если опытная частота неизвестна, то ставится нулевая частота;
- коэффициенты a и b линейной масштабирующей функции;
- матрицы кодировок естественных координат с помощью номеров атомов;
- матрица размерностей типов симметрии в зависимых естественных координатах;
- матрица номеров масштабирующих множителей для совокупностей естественных координат, эквивалентных по масштабированию;
- матрица ненормированных коэффициентов симметрии.

На третьем уровне осуществляется управление решением задачи. Тип решаемых задач определяется задающей столбцовой матрицей TZ , имеющей четыре строки:

- 1-ый вариант ($TZ_1=1$) для симметричных молекул с полным учетом симметрии;
- 2-ой вариант ($TZ_2=1$) для симметричных молекул с частичным учетом симметрии;
- 3-ий вариант ($TZ_3=1$) для симметричных молекул без учета симметрии;
- 4-ый вариант ($TZ_4=1$) для несимметричных молекул.

Для вариантов 2-4 задача решается только в естественных координатах как для одного типа симметрии, поэтому в этих вариантах не требуется вводить матрицу коэффициентов симметрии.

Тип рассматриваемых колебаний определяется задающей столбцовой матрицей TK , имеющей три строки:

- 1-ый вариант ($TK_1=1$) для плоских колебаний;
- 2-ой вариант ($TK_2=1$) для неплюских колебаний;
- 3-ий вариант ($TK_3=1$) для плоских и неплюских колебаний вместе.

Управляющий параметр TK позволяет проводить масштабирование квантово-механических силовых полей отдельно для плоских и неплюских колебаний плоских молекул. Для неплюских молекул используется третий вариант.

Для более полного динамического моделирования вводятся дополнительно следующие параметры:

- строчные матрицы номеров типов симметрии в плоских молекулах;
- параметр, управляющий вводом опытных частот;
- параметр, управляющий программой автоматического исключения зависимых координат, когда задача может решаться как в зависимых, так и в независимых естественных координатах (координатах симметрии);
- параметр, выделяющий изотопомеры, которые учитываются при масштабировании;
- параметр, позволяющий учитывать при масштабировании матрицы соотношений частот изотопомеров;
- параметр, который определяет число шагов масштабирования;
- параметр, задающий разность среднеквадратичных отклонений вычисленных частот от опытных для двух соседних шагов, при достижении которой масштабирование прекращается.

Четвертый уровень. Параметрами для контроля исходных и вычисленных данных служат кинематические коэффициенты и частоты колебаний, вычисленные в естественных координатах и на основе БП (в декартовых координатах). Для этого создано две программы, работающие независимо от основной программы AUTOSCALE, но использующие те же исходные данные, что и основная программа. Первая программа предназначена для симметричных молекул. Она вычисляет в каждом типе симметрии максимальную разность кинематических коэффициентов, вычисленных по формуле [7] $B e B^T$ без привлечения данных БП, и по формуле LL^T , где L вычисляется по формуле $L = BR$, в которую входят декартовы смещения атомов R из БП. Аналогичные данные выводятся на печать после работы второй программы, но только для зависимых естественных координат. В обеих программах вычис-

ляются также разности частот колебаний из БП и вычисленных в естественных координатах или координатах симметрии.

Третьим параметром контроля служит число независимых естественных координат, которое устанавливается по **программе автоматического исключения зависимых координат**. Число независимых естественных координат должно быть равно числу нормальных колебаний молекулы, а число независимых координат в каждом типе симметрии должно быть равно числу частот колебаний в этом типе, взятому из БП. Указанная программа позволяет контролировать кодировку естественных координат с помощью номеров атомов, правильность расчетных формул для b -векторов естественных координат, а также корректность введения координат симметрии.

Выходные расчетные данные. Пятый уровень. В выходных данных представлена полная информация в матричном виде о параметрах колебательной задачи в первом приближении. Выделим здесь только некоторые из них, относящиеся к программе AUTOSCALE:

- основная матрица, содержащая сумму абсолютных разностей опытных и вычисленных частот в изотопмерах, разности опытных и вычисленных частот и сами частоты, число шагов масштабирования, среднее абсолютное отклонение и среднеквадратичное отклонение опытных и вычисленных частот в изотопмерах, матрица силовых постоянных, частоты и столбцы форм колебаний для этих частот в естественных координатах или координатах симметрии;
- матрица масштабированных частот, вычисленных с помощью линейной масштабирующей функции с коэффициентами a и b ;
- матрица, в которой приводятся суммы абсолютных разностей опытных и вычисленных частот и сами масштабирующие множители на каждом шаге;
- матрица масштабирующих множителей на последнем шаге;
- масштабированное на последнем шаге силовое поле в зависимых естественных координатах и координатах симметрии;
- частоты колебаний и декартовы смещения атомов, упорядоченные по типам симметрии;
- распределение частот колебаний изотопмеров по типам симметрии;
- матрицы соотношений частот изотопических молекул с основной, вычисленная по декартовым смещениям атомов; максимальный коэффициент в строке матрицы соотношений позволяет установить корреляцию частот в ряду изотопмеров.

Опишем ряд алгоритмических особенностей при работе с программой AUTOSCALE.

1. За счет управляющих параметров программа решает прямую колебательную задачу при минимальном числе вводимых параметров автоматически без введения опытных частот. В результате этого решения вычисляется матрица частот изотопмеров. Эта матрица, будучи подставленной в исходные данные, при повторном решении прямой колебательной задачи позволяет вычислить масштабированные частоты. Масштабированные частоты помогают лучше выполнить предварительное отнесение опытных частот и сформировать матрицу опытных частот. Таким образом, в результате двух последовательных автоматических решений прямой колебательной задачи мы получаем масштабированные частоты и обоснованное отнесение опытных частот изотопмеров. Эти данные позволяют затем перейти к расчету эффективного силового поля (на основе масштабированных частот) или к масштабированию квантовомеханического силового поля на основе отнесения опытных частот.
2. Одной из важных проблем при решении обратной колебательной задачи является учет симметрии. В программе AUTOSCALE для этого вводится дополнительно матрица коэффициентов симметрии. Вместе с тем в БП расчет выполняется с учетом симметрии и в нулевом приближении все частоты колебаний распределены по типам симметрии. Возникает проблема – каким образом можно воспользоваться учетом симметрии в БП, чтобы, не вводя матрицы коэффициентов симметрии, создание которой является трудоемким процессом, получить распределение частот по типам симметрии после проведения масштабирования, т.е. в первом приближении. Оказалось, что эта задача может быть решена на основе использования декартовых смещений атомов.

Декартовы смещения атомов R обладают универсальными свойствами, так как они инвариантны к выбору естественных координат или их линейных комбинаций (координат симметрии). В первом приближении сохраняются свойства симметрии матрицы кинематических коэффициентов из-за неизменности геометрической структуры молекулы, сохраняются и свойства симметрии силового поля, так как масштабирующие множители Пулаи относятся к эквивалентным по масштабированию (прежде всего по симметрии) совокупностям естественных координат. По этой причине свойства симметрии декартовых смещений атомов в первом приближении должны сохраняться. Построим матрицу соотношений частот для нулевого и первого приближения с использованием декартовых смещений атомов $R0$ и $R1$

$$M = (R1)_{in}^{-1} R0,$$

где $(R1)_{in}^{-1}$ есть матрица обобщенной инверсии для $R1$.

Так как свойства симметрии $R0$ и $R1$ одинаковы, то матрица M позволяет однозначно установить корреляцию частот первого приближения с частотами колебаний нулевого приближения и по симметрии колебаний нулевого приближения восстановить симметрию колебаний первого приближения, несмотря на то, что расчет в первом приближении выполняется без учета симметрии. Коэффициенты корреляции в матрице M оказываются близкими к единице.

Описанный метод реализован в виде отдельной программы восстановления симметрии нормальных колебаний в первом приближении без введения координат симметрии.

3. Программный комплекс обладает универсальностью, т.к. может быть применен и для расчета спектроскопических параметров молекул в возбужденных электронных состояниях, что расширяет предсказательные возможности теории вибронных спектров. В этом случае вместо квантовых моделей для основного электронного состояния используются квантовые модели для возбужденных электронных состояний. Программный комплекс применим и в тех случаях, когда при электронном возбуждении молекула меняет свою симметрию, например, плоская молекулярная структура переходит в неплоскую или наоборот. Связано это с тем, что как в основном, так и в возбужденном состояниях может использоваться одна и та же система зависимых координат, что не всегда допустимо в независимых координатах. Такая возможность обеспечивается тем, что масштабирование квантово-механических силовых полей с помощью программы AUTOSCALE выполняется в зависимых естественных координатах.
4. В последней версии программы AUTOSCALE автоматизирован для больших молекул трудоемкий процесс кодировки естественных координат с помощью номеров атомов. Последовательность естественных координат и номера атомов их образующих теперь автоматически считываются с выходного файла БП. Исключение составляет только деформационная естественная координата развернутого угла в 180° для линейных участков молекулярной структуры.
5. Автоматизирован так же процесс построения матрицы номеров масштабирующих множителей для совокупностей естественных координат, эквивалентных по масштабированию (см. второй уровень). Для больших молекул с числом атомов более 100 число строк в матрице номеров масштабирующих множителей, равное числу естественных координат, может превышать тысячу, что для ручного заполнения весьма трудоемко. Поэтому разработан алгоритм и создана программа для построения такой матрицы. При этом для классификации естественных координат используются только известные параметры атомов- координаты атомов, атомные номера, массы атомов и ковалентные радиусы.

Следует отметить, что при использовании базовых программ, например, [1], нужно иметь в виду, что качество расчета зависит от выбранного квантово-механического метода и базис-

ного набора атомных волновых функций, которые используются в расчете. Наиболее эффективными в настоящее время являются методы теории функционала плотности [8] (методы DFT) и, в частности, метод Беке-Ли-Янга-Парра (B3LYP) [9,10]. Этот метод можно применять к большим молекулам, т.к. он резко снижает требования к компьютерным ресурсам и сокращает временные затраты, которые требуются для проведения расчетов. Как показала расчетная практика, для надежного теоретического предсказания интенсивностей в спектрах КР необходимо применять широкие базисные наборы атомных волновых функций с включением диффузных орбиталей.

Выводы. Представлена структура программного комплекса для моделирования колебательных спектров многоатомных молекул на основе квантово-механических моделей. Описаны пять уровней представления входных данных, управляющих и контрольных параметров. Обсуждаются отличительные особенности комплекса по сравнению с базовыми программами. Описаны алгоритмы решения спектральных задач в первом приближении.

Литература

1. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03; Gaussian Inc. Pittsburgh PA (2003).
2. Панченко Ю.Н. //Известия РАН. Сер. Хим. 1996. №4. С.800.
3. Pulay P. et al. //J. Am. Chem. Soc. 1983. V.105. P. 7037.
4. Baker J., Jarzecki A.A., Pulay P. //J. Phys. Chem. A.1998. V. 102. P.1412.
5. Березин К.В. //Опт. и спектр. 2003. Т.94. №3. С. 309.
6. Березин К.В., Нечаев В.В., Кривохижина Т.В. //Опт. и спектр. 2003. Т.94. №2. С. 209.
7. Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. Т.1,2.-М.,-Л.: ГИТТЛ. 1949. -1200с.
8. Кон В. //Усп. Физ. Наук. 2002.Т.172.№3. С.336.
9. Becke A.D. //J. Chem. Phys. V.98. №7. P. 5648.
10. LeeC., Yang W., Parr R.G. //Phys. Rev. 1988. V.37B. №2. P. 785.

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Березин В.И., Березина Р.И.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Описан алгоритм решения в декартовой системе координат электрооптической задачи в спектрах комбинационного рассеяния многоатомных молекул. Предложен алгоритм решения электрооптической задачи в первом приближении. Описан состав программы, реализующий этот алгоритм. Представлены таблицы выходных данных программы. Показано, что программа имеет более широкие возможности для моделирования спектров комбинационного рассеяния многоатомных молекул по сравнению с базовыми программами.

Введение. Согласно классической теории, рассеяние света молекулами вещества происходит благодаря тому, что электромагнитное поле падающей на молекулу электромагнитной волны возбуждает вынужденные колебания оптических электронов молекулы с той же частотой, с которой колеблется само это электромагнитное поле. Можно сказать, другими словами, что электрическое поле электромагнитной волны индуцирует в молекуле дипольный момент P , колеблющийся с частотой этого поля E

$$P = aE, \quad (1)$$

где a - тензор поляризуемости молекулы, а E - вектор компонент электрического поля

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{pmatrix} \mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

Если электрическое поле изменяется по гармоническому закону $\mathbf{E} = E_o \cos(n_o t)$, то из (1) для любой из компонент P имеем

$$P_u = a E_{ou} \cos(n_o t). (u = x, y, z). \quad (2)$$

Поляризуемость \mathbf{a} не является постоянной величиной, т.к. атомы и ядра совершают колебания, и она оказывается промодулированной этими колебаниями. Разложим поляризуемость в ряд Тейлора по нормальным координатам $Q_i = Q_o \cos(n_i t)$, которые описывают нормальные колебания атомов в молекуле

$$\mathbf{a} = a_o + \sum_i \frac{\partial \mathbf{a}}{\partial Q_i} Q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2 \mathbf{a}}{\partial Q_i \partial Q_j} Q_i Q_j + \dots \quad (3)$$

Здесь индекс "о" означает положение равновесия.

Если подставить (3) в (2), то мы получим произведение косинусов, которые с помощью тригонометрических формул можно преобразовать в косинусы сумм и разностей частот. Это указывает на то, что колеблющаяся электронная оболочка молекулы рассеивает свет не только на частоте n_o , равной частоте падающего на нее излучения (так называемое релеевское рассеяние), но и с частотами

$$n_o - n_i, n_o + n_i, n_o - (n_i + n_j), n_o - (n_i - n_j), n_o + (n_i + n_j).$$

Рассеяние на комбинационных частотах представляет собой комбинационное рассеяние света (КР). Компоненты, частоты которых меньше n_o , называют стоксовыми компонентами, а компоненты, частоты которых больше n_o - антистоксовыми.

Чтобы исключить влияние падающего излучения, экспериментальную регистрацию КР осуществляют в перпендикулярном направлении к падающему излучению. Если бы рассеивающие молекулы были в оптическом отношении изотропны, т.е. направление индуцированного дипольного момента \mathbf{P} в них всегда бы совпадало с направлением напряженности плоско-, поляризованного электрического поля, то в рассеянном свете напряженность электрического поля могла бы быть направлена перпендикулярно к плоскости, образованной направлением возбуждающего и рассеянного излучения, т.е. рассеянный свет был бы полностью поляризован. Благодаря анизотропии молекул происходит частичная деполяризация рассеянного света. Степень деполяризации рассеянного света определяется выражением [1-4]

$$r = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}, \quad (4)$$

где I_{\perp} - интенсивность рассеянного света с направлением напряженности электрического поля в плоскости лучей (падающего и рассеянного); I_{\parallel} - интенсивность рассеянного света с направлением напряженности электрического поля, перпендикулярным к этой плоскости. Если возбуждающий свет линейно поляризован, то степень деполяризации равна [2]

$$r = \frac{3g_i'^2}{5b_i'^2 + 4g_i'^2}. \quad (5)$$

Для естественного возбуждающего света имеем

$$r = \frac{6g_i'^2}{5b_i'^2 + 7g_i'^2}. \quad (6)$$

Здесь b_i' - след, а g_i' - анизотропия тензора производной поляризуемости молекулы по нормальным координатам, которые определяются выражениями

$$b_i' = a_{Q_i}'^{<xx>} + a_{Q_i}'^{<yy>} + a_{Q_i}'^{<zz>}, \quad (7)$$

$$g_i' = \left[\frac{1}{2} \left(a_{Q_i}'^{<xx>} - a_{Q_i}'^{<yy>} \right)^2 + \left(a_{Q_i}'^{<yy>} - a_{Q_i}'^{<zz>} \right)^2 + \left(a_{Q_i}'^{<zz>} - a_{Q_i}'^{<xx>} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + 3 \left[\left(a_{Q_i}'^{<xy>} \right)^2 + \left(a_{Q_i}'^{<yz>} \right)^2 + \left(a_{Q_i}'^{<zx>} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (8)$$

а для самих производных приняты обозначения

$$a_{Q_i}'^{<xx>} = \frac{\partial a_{xx}}{\partial Q_i}, \quad (9)$$

которые показывают, что степень деполаризации и, следовательно, интенсивности линий КР определяются не самими компонентами тензора поляризуемости, а производными от компонент тензора поляризуемости по нормальным координатам. Совокупность таких производных образуют тензор производной поляризуемости молекулы по нормальным координатам, о котором было упомянуто выше. Строгое обоснование этого факта дается в квантовой теории КР.

Интенсивность линии КР также можно оценить через след и анизотропию тензора производной поляризуемости по формуле [2]

$$S_{KP}(n_i) = K (5b_i'^2 + 7g_i'^2), \quad (10)$$

для поляризованного возбуждающего света, а для естественного света - по формуле

$$S_{KP}(n_i) = K (5b_i'^2 + 13g_i'^2), \quad (11)$$

где коэффициент пропорциональности K зависит от выбора системы единиц.

Классическая теория КР, изложенная выше, позволяет описать основные свойства спектров КР. В квантовой теории, как известно на примере инфракрасных спектров, коэффициент поглощения (интенсивность поглощения) пропорциональна квадрату модуля матричного элемента переходного дипольного момента молекулы. В случае КР роль дипольного момента играет индуцированный дипольный момент (1) и его матричный элемент по колебательным волновым функциям Ψ_a , $\Psi(J')$ имеет вид

$$P_{(J)(J')} = E \int \mathbf{T} \mathbf{y}^* (J') \mathbf{a} \mathbf{y} (J) dt. \quad (12)$$

С учетом разложения (3) имеем для интеграла в (12)

$$\begin{aligned} \int \mathbf{T} \mathbf{y}^* (J') \mathbf{a} \mathbf{y} (J) dt &= a_0 \int \mathbf{T} \mathbf{y}^* (J') \mathbf{y} (J) dt + \mathbf{e} \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{Q}_i}{\hbar \omega_i} \int \mathbf{T} \mathbf{Q}_i \mathbf{y}^* (J') \mathbf{y} (J) dt + \\ &+ \frac{1}{2} \mathbf{e} \sum_{ij=1}^n \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{Q}_i \mathbf{Q}_j}{\hbar \omega_i \omega_j} \int \mathbf{T} \mathbf{Q}_i \mathbf{Q}_j \mathbf{y}^* (J') \mathbf{y} (J) dt + \mathbf{K} \end{aligned} \quad (13)$$

Первый член в разложении (13) при $(J') = (J)$ определяет интенсивность релеевского рассеяния. Второй член определяет интенсивность стоксовой и антистоксовой линий КР на частотах $n_0 - n_i$ и $n_0 + n_i$, когда состояния $\mathbf{y} (u)$ и $\mathbf{y} (J')$ отличаются друг от друга на один колебательный квант $\hbar n_i$. Только в этом случае интеграл от нормальной координаты, входящий в этот член, отличен от нуля и равен [3]

$$\int \mathbf{T} \mathbf{Q}_i \mathbf{y}^* (J') \mathbf{y} (J) dt = \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{Q}_i}{\hbar \omega_i} \frac{h}{8\pi^2 n_i} \frac{1}{\mathbf{W}}. \quad (14)$$

Третий член определяет интенсивность полос на частотах $n_0 - 2n_i$ и $n_0 + 2n_i$, когда $i = j$, и в разложении (13) учитывается вторая производная $\frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{Q}_i^2}{\hbar \omega_i^2} \frac{1}{\mathbf{W}}$. Если вторая производная смешанная, то она определяет активность сумм и разностей колебательных частот типа $n_0 - (n_i \pm n_j)$.

На основании изложенного формулируются правила отбора для колебательных полос в спектре КР: частота основного тона n_i проявится в спектре КР, если будет отлична от нуля первая производная по нормальной координате хотя бы от одной из компонент тензора поляризуемости; обертона или парная комбинация основных тонов проявятся в спектре КР, если будет отлична от нуля вторая или смешанная производная по нормальным координатам хотя бы от одной из компонент тензора поляризуемости молекулы.

Подставляя отдельные члены разложения из (13) в (12), и возводя в квадрат матричные элементы переходных моментов, можно оценить интенсивности отдельных линий КР. При этом нужно учесть свободную равновероятную ориентацию молекул в пространстве путем усреднения их излучения по ориентациям и распределение молекул по квантовым колебательным состояниям (распределение Больцмана). При учете указанных факторов абсолютное дифференциальное сечение КР (абсолютная интенсивность рассеяния в единичном телесном угле) для стоксовой компоненты с участием основного тона с частотой колебаний n_i будет определяться формулой

$$\frac{ds(n_i)}{dW} = \frac{(2\pi)^4}{45} \frac{(n_0 - n_i)^4}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar c n_i}{kT}\right)} \frac{h}{8\pi^2 c n_i} S(n_i). \quad (15)$$

Здесь $s(n_i)$ - сечение КР, n_0 - частота возбуждающего света (cm^{-1}), h , c , k - универсальные постоянные, T - абсолютная температура, W - телесный угол регистрации рассеянного света,

n_i - частота i -го нормального колебания молекулы, выраженная в волновых числах см^{-1} , $S(n_i)$ - интенсивности, определяемые формулами (10) и (11) при $K=1$.

Для антистоксовой компоненты вид формулы (15) сохраняется, но делается замена частоты рассеянного света на $n_o + n_i$ и температурного фактора на $\exp\left(\frac{hcn_i}{kT}\right) - 1$. Тогда отношение интенсивностей компонент имеет вид

$$\frac{I_{antist}}{I_{st}} = \frac{(n_o + n_i)^4}{(n_o - n_i)^4} \exp\left(-\frac{hcn_i}{kT}\right)$$

и показывает, что стоксовы компоненты интенсивнее антистоксовых. Причина такого распределения интенсивностей состоит в том, что стоксова компонента возникает при взаимодействии падающего света с молекулой, находящейся на самом нижнем основном колебательном уровне, а антистоксова компонента - когда молекула находится на первом возбужденном колебательном уровне, населенность которого в состоянии термодинамического равновесия меньше, чем основного. Поэтому число молекул в веществе, рассеивающих на стоксовой компоненте оказывается больше и интенсивность стоксовой линии становится больше, чем антистоксовой. Указанный факт объясняет зависимость интенсивностей линий КР от температуры. Если температуру T приблизить к абсолютному нулю, то в спектре КР исчезнут антистоксовы компоненты.

Для теоретической оценки абсолютных интенсивностей линий КР, как видно из (10,11,15), необходимо уметь вычислять производные (9) от компонент тензора поляризуемости по нормальным координатам в положении равновесия. Современные методы квантовой механики позволяют выполнять такие вычисления, и для этого создан ряд базовых программ. Следует отметить, что подобные расчеты стали доступными только в последнее десятилетие благодаря развитию теоретических и вычислительных методов квантовой механики. В 1998 году за успехи в этой области ученые В. Кон и ДЖ. Попл получили Нобелевскую премию [5,6].

При использовании базовых программ, например, [7], нужно иметь в виду, что качество расчета зависит от выбранного квантово-механического метода и базисного набора атомных волновых функций, которые используются в расчете. Наиболее эффективными в настоящее время являются методы теории функционала плотности [6] (методы DFT) и, в частности, метод Беке-Ли-Янга-Парра (B3LYP) [8,9]. Этот метод можно применять к большим молекулам, т.к. он резко снижает требования к компьютерным ресурсам и сокращает временные затраты, которые требуются для проведения расчетов. Как показала расчетная практика, для надежного теоретического предсказания интенсивностей в спектрах КР необходимо применять широкие базисные наборы атомных волновых функций с включением диффузных орбиталей.

В базовых программах расчет частот нормальных колебаний многоатомных молекул выполняется в декартовых колебательных координатах. Поэтому с их помощью прежде всего вычисляются так называемые электрооптические параметры для спектров КР - производные от компонент тензора поляризуемости молекулы по декартовым колебательным координатам атомов Dx_a, Dy_a, Dz_a (a - номер атома):

$$a_{Dx_a}^{(pq)} = \frac{\partial a_{pq}}{\partial Dx_a}, a_{Dy_a}^{(pq)} = \frac{\partial a_{pq}}{\partial Dy_a}, a_{Dz_a}^{(pq)} = \frac{\partial a_{pq}}{\partial Dz_a}. \quad (16)$$

Чтобы перейти к производным по нормальным координатам (9), необходимо использовать связь декартовых колебательных координат с нормальными, которая имеет вид

$$Dq = RQ, \quad (17)$$

где $\mathbf{D}q$ - столбец декартовых колебательных координат $\mathbf{D}x_1, \mathbf{D}x_2, \dots, \mathbf{D}z_N$, \mathbf{R} - матрица декартовых смещений атомов (R_x, R_y, R_z) , \mathbf{Q} - столбец нормальных координат $Q_1, Q_2 \dots$ молекулы.

Используя дифференциальную форму преобразования координат

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} \otimes \frac{\partial}{\partial \mathbf{D}q} \frac{\partial \mathbf{D}q}{\partial \mathbf{Q}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{D}q} \mathbf{R}, \quad (18)$$

можно получить формулу для расчета производных от компонент тензора поляризуемости молекулы по нормальным координатам

$$a_{Q_i}^{(pq)} = \mathbf{e} \sum_{a=1}^N (a_{Dx_a}^{(pq)} R_{Dx_a i} + a_{Dy_a}^{(pq)} R_{Dy_a i} + a_{Dz_a}^{(pq)} R_{Dz_a i}), \quad (19)$$

где N - число атомов, Q_i - нормальная координата i -го колебания.

Матрица декартовых смещений атомов \mathbf{R} из (16) может быть вычислена с применением расчетных данных из базовой программы по формуле

$$\mathbf{R} = \mathbf{S} \mathbf{diag}(M_i^{-1/2}), \quad (20)$$

где \mathbf{S} - амплитуды нормальных колебаний, а M_i - приведенная масса i -го колебания, вычисляемые базовой программой.

Матрица декартовых смещений атомов \mathbf{R} может быть вычислена также по результатам решения прямой колебательной задачи в естественных колебательных координатах по формуле [2]

$$\mathbf{R} = \mathbf{diag} \mathbf{B}^T \mathbf{L}^{-1}, \quad (21)$$

где \mathbf{diag} - диагональная матрица обратных масс атомов, \mathbf{B} - матрица b- векторов, \mathbf{L} - матрица нормированных форм колебаний.

Решение электрооптической задачи в спектрах КР в первом приближении. Расчет интенсивностей линий в спектрах КР на основе базовой программы представляет собой решение электрооптической задачи в нулевом приближении. Однако, как известно, решение механической задачи в этом приближении приводит к рассогласованию (завышению) вычисленных частот колебаний по отношению к опытным. Поэтому требуется корректировка силового поля молекулы с целью получения лучшего согласия вычисленных и опытных частот. Указанная корректировка может быть осуществлена с помощью метода масштабирования Пулаи [10] для квантово-механических силовых полей. В результате такого масштабирования (решения колебательной задачи в первом приближении) изменяются как частоты, так и формы нормальных колебаний и, следовательно, декартовы смещения атомов. Поэтому требуется дополнительный расчет интенсивностей полос КР в первом приближении. Для решения этой задачи следует после масштабирования силового поля молекулы вычислить декартовы смещения атомов по формуле (21), затем по формуле (19) найти новые значения производных от компонент тензора поляризуемости по нормальным координатам и, наконец, по формулам (10,11) или (16) вычислить интенсивности комбинационных полос в первом приближении.

По описанному алгоритму составлена программа для расчета интенсивностей линий в спектрах КР многоатомных молекул в первом приближении. В состав программы входят:

- программа автоматического считывания данных с выходных файлов базовой программы;
- программа форматирования матрицы электрооптических параметров;
- программа масштабирования квантово-механических силовых полей по методу Пулаи;
- программа расчета производных от компонент тензора поляризуемости молекулы по нормальным координатам;
- программа расчета интенсивностей линий КР в первом приближении;
- программа моделирования спектров комбинационного рассеяния.

В качестве примера работы программы в таблицах 1-3 представлены результаты расчета в первом приближении интенсивностей линий в спектре КР s-тетразина для колебаний, принадлежащих “четным” типам симметрии A_{1g} , B_{2g} и B_{3g} . Указанные таблицы являются выходными таблицами самой программы.

Следует сделать ряд замечаний.

Во-первых, в базовой программе степени деполаризации и интенсивности линий КР вычисляются по формулам (5) и (10) соответственно, то есть только для случая возбуждения КР поляризованным светом.

Во-вторых, в отличие от выходных данных базовой программы, созданная нами программа позволяет вычислять интенсивности и степени деполаризации линий КР при возбуждении естественным светом (табл.2). Получение такой дополнительной информации важно в том смысле, что в литературе имеется обширный материал по спектрам КР, возбуждаемым естественным светом. Этот материал требует своей теоретической интерпретации на основе квантовых моделей.

Таблица 1.

Частоты колебаний ν (в ед. cm^{-1}), интенсивности I_n (в ед. $A^4/a.e.m.$), степени деполаризации r и относительные интенсивности $I_{n_{отн}}$ (по отношению к самой сильной линии) в спектре КР s-тетразина при возбуждении поляризованным излучением.

	Тип сим. A_{1g}			Тип сим. B_{3g}			Тип сим. B_{2g}		
ν	747	1006	1424	3087	642	1297	1515	804	997
I_n	7.859	33.825	0.739	224.693	3.39	6.551	8.819	0.865	3.993
r	0.679	0.119	0.746	0.276	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
$I_{n_{отн}}$	0.035	0.151	0.003	1	0.015	0.029	0.039	0.004	0.018

Таблица 2.

Частоты колебаний ν (в ед. cm^{-1}), интенсивности I_n (в ед. $A^4/a.e.m.$) и степени деполаризации r в спектре КР s-тетразина при возбуждении естественным светом.

	Тип сим. A_{1g}			Тип сим. B_{3g}			Тип сим. B_{2g}		
ν	747	1006	1424	3087	642	1297	1515	804	997
I_n	14.212	41.025	1.37	321.934	6.296	12.166	16.378	1.607	7.415
r	0.089	0.213	0.854	0.433	0.857	0.857	0.857	0.857	0.857

В-третьих, программа вычисляет не только интенсивности линий КР, но и сами производные от компонент тензора поляризуемости по нормальным координатам (табл.3).

Знание этих производных и, в особенности, их знаков позволяет исследовать интерференционные эффекты при подсчете следа и анизотропии тензора, и на их основе объяснять или предсказывать нетипичное распределение интенсивностей в спектрах КР.

В-четвертых, в базовой программе интенсивности линий КР вычисляются по приближенной формуле (10), которая не учитывает зависимость интенсивностей линий КР от частоты возбуждающего света ν_0 , частоты колебаний ν_i и абсолютной температуры T . Поэтому на стадии моделирования спектров КР рекомендуется использовать формулу (15) для дифференциального сечения КР, которая лишена этих недостатков.

Выводы. Описан алгоритм решения в декартовой системе координат электрооптической задачи в спектрах комбинационного рассеяния многоатомных молекул. Предложен алгоритм решения электрооптической задачи в первом приближении. Описан состав программы, реализующий этот алгоритм. Представлены таблицы выходных данных программы. Показано, что программа имеет более широкие возможности для моделирования спектров комбинационного рассеяния многоатомных молекул по сравнению с базовыми программами.

Литература

1. Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. Т.1,2.-М.,-Л.: ГИТТЛ. 1949. -1200с.
2. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. – Л.: Наука.1970. -559с.
3. Вильсон Е., Дешиус ДЖ., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. –М.: ИЛ. 1960. - 357с.
4. Gribov L.A., Orville-Thomas W.J. Theory and methods of calculation of molecular spectra. – Chischester. N.Y. : Wiley. 1988. -636 p.
5. Попл ДЖ. // Усп. Физ. Наук. 2002.Т.172.№3. С.349.
6. Кон В. // Усп. Физ. Наук. 2002.Т.172.№3. С.336.
7. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03; Gaussian Inc. Pittsburgh PA (2003).
8. Becke A.D. //J. Chem. Phys. V.98. №7. P. 5648.
9. LeeC., Yang W., Parr R.G. //Phys. Rev. 1988. V.37B. №2. P. 785.
10. Baker J., Jarzecki A.A., Pulay P. //J. Phys. Chem. A.1998. V. 102. P.1412.

Таблица 3.

Частоты колебаний, компоненты тензора производной поляризуемости по нормальной координате, след и анизотропия тензора для колебаний типов симметрии A_{1g} , B_{3g} и B_{2g} s-тетразина.

	Тип сим. A_{1g}			Тип сим. B_{3g}			Тип сим. B_{2g}		
n	747	1006	1424	3087	642	1297	1515	804	997
a ' _{xx}	-0.305	0.187	-0.027	0.68	0	0	0	0	0
a ' _{xy}	0	0	0	0	0	0	0	0	0
a ' _{yy}	2.729	3.284	0.72	0.967	0	0	0	0	0
a ' _{xz}	0	0	0	0	0	0	0	0.725	-1.557
a ' _{yz}	0	0	0	0	-1.435	1.995	2.314	0	0
a ' _{zz}	-1.358	4.582	-0.614	15.198	0	0	0	0	0
b	1.066	8.053	0.079	16.844	0	0	0	0	0
g	3.675	3.912	1.158	14.376	2.485	3.455	4.008	1.256	2.697

УЧЕТ СИММЕТРИИ ПРИ МАСШТАБИРОВАНИИ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ В ЗАВИСИМЫХ КООРДИНАТАХ

Березин В.И., Березин К.В.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Предложен метод восстановления симметрии частот нормальных колебаний молекулы после масштабирования силового поля в зависимых естественных координатах без введения координат симметрии. Метод основан на использовании матрицы соотношения частот, которая вычисляется на основе декартовых смещений атомов.

Введение. Согласно методики Пулаи [1] масштабирование силового поля молекулы, вычисленного методами квантовой механики, осуществляется по соотношению

$$K' = TKT, \quad (1)$$

где K -исходное силовое поле, K' -преобразованное силовое поле, а матрица масштабирования Пулаи T является диагональной матрицей с элементами $\sqrt{t_i}$. Сами же силовые постоянные при этом преобразуются через масштабирующие множители t_i как

$$k'_{in} = \sqrt{t_i t_n} k_{in}. \quad (2)$$

Для расчета матрицы масштабирования по набору опытных частот колебаний молекул разработаны компьютерные методы, основанные на вычислении производных от частот колебаний по масштабирующим множителям с последующим применением метода наименьших квадратов [2,3]. Указанный подход сводится к решению систем линейных уравнений относительно поправок к масштабирующим множителям, которые, как правило, слабо обусловлены. В [4] предложен более эффективный итерационный метод вычисления масштабирующих множителей для квантово-механических силовых полей. Он отличен от общепринятых, использующих метод наименьших квадратов, и при его реализации не требуется вычислять производные от частот по масштабирующим множителям.

В основе метода лежит матричное соотношение

$$T_i = (LWL^{-1})_{ii}, \quad (3)$$

которое по диагональным элементам правой части (3) позволяет найти элементы матрицы масштабирования, используя лишь матрицу форм колебаний молекулы L и диагональную матрицу W с элементами в виде отношения экспериментальных и вычисленных частот колебаний

$$W_i = \frac{n_i^{\text{exp}}}{n_i^{\text{cal}}}. \quad (4)$$

В практике теоретических расчетов колебательных спектров многоатомных молекул методами квантовой механики в последнее время наибольшее распространение приобрела базовая программа (БП) [1]. В БП решение колебательной задачи осуществляется в системе декартовых колебательных координат с учетом симметрии. Результаты этих расчетов представляют собой решение колебательной задачи в нулевом приближении. Однако нулевое приближение требует определенной эмпирической коррекции (решения обратной колебательной задачи). Это связано с более или менее систематическим завышением силовых постоянных. Метод Пулаи является одним из наиболее эффективных методов решения обратной колебательной задачи. В отличие от БП масштабирование силового поля по методу Пулаи реализуется в системе естественных колебательных координат. Поэтому для симметричных молекул при решении обратной колебательной задачи в естественных координатах требуется дополнительный учет симметрии.

В данной работе описаны методы учета симметрии при решении обратной колебательной задачи в естественных координатах по методу Пулаи.

Учет симметрии при составлении матрицы масштабирования и матрицы соотношения опытных и вычисленных частот. Предложенный в [4] итерационный метод нахождения масштабирующих множителей реализован в виде программы. В программе для симметричных молекул предусмотрено в качестве исходных данных введение координат симметрии. Кроме этого симметрия молекулы учитывается при составлении матрицы масштабирования T . Оба процесса являются трудоемкими, однако, как будет показано ниже, их можно либо автоматизировать, либо исключить.

Как видно из (3), число диагональных элементов матрицы T равно числу естественных координат, используемых в расчете. Поэтому все естественные координаты разделяют на совокупности координат, эквивалентных по масштабированию и каждой совокупности присваивается свой номер в порядке их следования $k=1,2,\dots,p$. В их число прежде всего входят координаты, эквивалентные по симметрии, из которых составляются координаты симметрии. Однако можно в эквивалентную по масштабированию совокупность включать и другие координаты. Для этого создается специальная матрица ST со списком естественных координат в первом столбце, где во втором столбце указаны номера совокупностей, эквивалентных по масштабированию, к которым принадлежит каждая естественная координата.

На каждом итерационном шаге после вычисления матрицы (3) для каждой k -ой совокупности, эквивалентных по масштабированию координат, вычисляется средний масштабирующий элемент

$$T^{(k)} = \mathbf{e} \frac{n_k T_j}{j=1 n_k}, \quad (5)$$

где n_k -число естественных координат в k -ой совокупности ($n_k = n_1, n_2, \dots, n_p$), p -число различных совокупностей эквивалентных по масштабированию координат. Из средних масштабирующих множителей $T^{(k)}$ строится матрица масштабирующих множителей T_{cp} для всей молекулы.

Если при масштабировании используются опытные частоты колебаний изотопозамещенных молекул, то вводится дополнительное усреднение элементов матрицы масштабирования по изотопам. На каждом итерационном шаге процедуры находится средний масштабирующий элемент матрицы масштабирования для m изотопов

$$T_{izot}^{(k)} = \mathbf{e} \frac{m T_s^{(k)}}{s=1 m}, \quad (6)$$

и из элементов (6) строится средняя матрица масштабирования для всех молекул.

При проведении расчетов важным фактором является сохранение соотношения опытных и вычисленных частот при построении матрицы W с элементами (4) на каждом итерационном шаге. В связи с этим для симметричных молекул в программе предусмотрен алгоритм, когда масштабированное силовое поле из естественных координат переводится в координаты симметрии. Колебательная задача решается в координатах симметрии. В этом случае соотношение опытных и вычисленных частот осуществляется в каждом типе симметрии отдельно и на этой основе строится матрица отношений опытных и вычисленных частот W . Такой подход не позволяет перепутывать вычисленные и опытные частоты в различных типах симметрии, что возможно при решении колебательной задачи в естественных координатах без учета симметрии. После установки соответствия между опытными и вычисленными частотами колебательная задача опять переводится в естественные координаты для последующего масштабирования.

При расчете нормальных колебаний больших молекул с числом атомов от 100 и выше число зависимых естественных координат может превышать 1000. Поэтому составление вручную задающей матрицы ST с числом элементов, превышающим 2000, весьма трудоемко. Для автоматизации этого процесса разработана процедура идентификации естественных координат. Суть ее состоит в том, что каждой естественной координате, которая изначально задается номерами атомов, ее образующих, ставится в соответствие идентификатор, который включает в себя координаты атомов, атомные номера в таблице Менделеева и массы атомов для тех атомов которые образуют естественную координату. Для исключения перекрытия диапазонов численных значений идентификаторов для различных типов естественных координат дополнительно для каждого типа естественной координаты вводится параметр a . Кроме этого, чтобы различать одинарные, двойные и другие типы связей в идентификатор вклю-

чены ковалентные радиусы атомов для различных типов связей. По координатам атомов вычисляется длина связи, которая сравнивается с ковалентными радиусами. На основании сравнения устанавливается тип связи и принадлежность соответствующей валентной естественной координаты к эквивалентной совокупности.

Процедура автоматизированного построения задающей матрицы **ST** основана на следующих программах:

программа KR построения матрицы ковалентных радиусов для одинарных, двойных и тройных связей атомов H(1), B(5), C(6), N(7), O(8), Si(14), P(15), S(16), As(33), Se(34), Sn(50), Te(52). Атом водорода учитывается только при наличии водородной связи. В остальных случаях атом водорода исключается из рассмотрения.

программа NKR определения типов связей (*одинарные(1), полуторные(1,5), двойные(2), тройные(3)*) по ковалентным радиусам. Тип связи, равный нулю(0), соответствует связям, в образовании которых не участвуют атомы: H(1), B(5), C(6), N(7), O(8), Si(14), P(15), S(16), As(33), Se(34), Sn(50), Te(52). Атом водорода учитывается только при наличии водородной связи. В остальных случаях атом водорода исключается из указанного списка атомов.

программа ZASV построения матрицы порядков связей, атомных номеров в табл. Менделеева и номеров атомов по порядку в молекуле для атомов, образующих связь.

Ковалентные радиусы атомов взяты из [5]. Остальные параметры автоматически считываются из выходных файлов БП.

В качестве примера работы программы в табл.1 приведены результаты расчета по программе *ZASV* порядков связи в молекуле акридона. Структура молекулы показана на рис.1.

В табл.1 каждый столбец соответствует одной связи. Кроме этого, для связей с участием атома водорода Н порядок связи условно полагается равным нулю. Делается это с целью выделения этих связей в таблице.

Из табл.1 видно, что в молекуле акридона имеется **одна двойная связь C7-O19, четыре одинарных** кольцевых связи- две C7-C9 и C7-C5, зависящие от присутствия атома кислорода O12, и две N8-C10 и N8-C6, сопряженные с атомом азота N8. Остальные кольцевые связи являются “полуторными” (**ароматическими**). Полученные выводы полностью соответствуют электронному строению акридона. Указанный факт можно рассматривать как подтверждение эффективности предлагаемой методики классификации естественных координат при составлении совокупностей координат, эквивалентных по масштабированию, для проведения масштабирования квантово-механического силового поля молекул.

Таблица 1.

Матрица порядков связей (первая строка), атомных номеров в табл. Менделеева (вторая, третья строка) и номеров атомов, образующих связь (четвертая, пятая строка) в акридоне.

1.5	1.5	0	1.5	0	1.5	0	1.5	0	1.5	1	1	1
6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
6	6	1	6	1	6	1	6	1	6	6	7	6
1	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5	6	7
2	6	15	3	16	4	17	5	18	6	7	8	9
2	1	0	1.5	1.5	1.5	1.5	0	1.5	0	1.5	0	0
6	7	7	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
8	6	1	6	6	6	6	1	6	1	6	1	1
7	8	8	9	9	10	11	11	12	12	13	13	14
19	10	20	10	11	12	14	22	13	21	14	23	24

В итоговой таблице *STMK* программы, которая выводится на печать, содержится основная информация о симметрии естественных координат и вводимых масштабирующих множителях. Она включает в себя номера естественных координат в матрице b-векторов (первый столбец), номера масштабирующих множителей (для естественных координат, эквивалентных по масштабированию, указан один и тот же номер)(второй столбец), условный идентификатор(третий столбец), 4-7 столбцы- номера атомов, образующих естественные ко-

ординаты(для валентных координат Q(ку)-два номера, деформационных координат Y(гамма)-три номера и торсионных координат связи K(каппа)-четыре номера), 8-11 столбцы содержат атомные номера атомов, образующих координату(для Q – два номера, для Y – три номера и для K - четыре номера). Матрица показывает как естественные координаты разделены по эквивалентным совокупностям и какие номера масштабирующих множителей им приписаны. Для акридона вводилось 132 естественные координаты. Поэтому таблица *STMK* имеет 132 строки. Фрагмент этой матрицы для всех 26 валентных координат акридона представлен в табл.2. Содержание столбцов этого фрагмента матрицы *STMK* описан выше.

Из табл.2 видно, что с помощью идентификатора, заключенного в третьем столбце, обеспечивается объединение эквивалентных по масштабированию координат в блок с одним номером для масштабирующего множителя. Число таких блоков (число масштабирующих множителей) равно максимальному числу во втором столбце 6. Таким образом, для 26 валентных координат акридона вводится 6 масштабирующих множителей. Общее же число автоматически вводимых масштабирующих множителей для акридона равно 17. Для одинарных связей, рассмотренных выше и имеющие номера 11,13 и 12,15 в первом столбце табл.2, введено два разных масштабирующих множителя под номерами 3и4. Тем самым эти координаты разделены по масштабированию. Двойная связь C7-O19, имеющая номер 14 в первом столбце табл.2, образует отдельную эквивалентную совокупность и имеет номер масштабирующего множителя 5. Для молекулы акридона было проведено масштабирование силового поля по набору опытных частот основной и полностью дейтерозамещенной молекулы. В качестве опытных частот были взяты частоты, оцененных с помощью линейной масштабирующей функции [6]. Было вычислено эффективное силовое поле в зависимых естественных координатах. Если на первом шаге, когда использовалось силовое поле из БП, максимальная разность опытных и вычисленных частот составляла 176см^{-1} , то после масштабирования она составила 14см^{-1} . Полученные масштабирующие множители для валентных координат акридона, указанных в табл.2, приведены ниже.

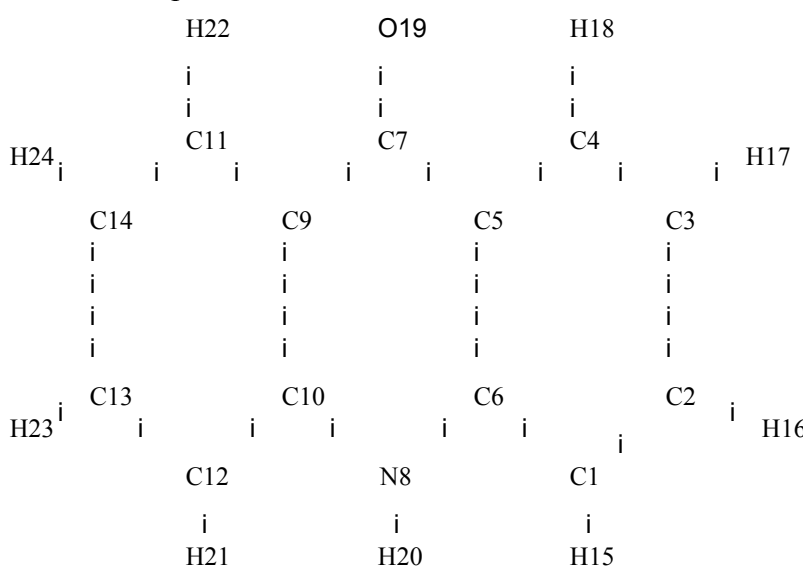


Рис.1. Структура молекулы акридона и номера атомов

Учет симметрии без введения координат симметрии при масштабировании силовых полей в зависимых координатах. В БП колебательная задача решается в системе декартовых колебательных координат с автоматизированным учетом симметрии. Поэтому все выходные параметры, такие как частоты колебаний n_s , декартовы смещения атомов R и другие несут в себе информацию о симметрии молекулы. В частности частоты колебаний распределяются по типам симметрии и для каждой из них печатаются ненормированные де-

картовы смещения атомов S . Нормированные декартовы смещения (или просто смещения атомов) атомов могут быть вычислены по формуле

$$R = S \text{diag}(M_s^{-1/2}) \quad (7)$$

с проекциями

$$R_u = S_u \text{diag}(M_s^{-1/2}), \quad (8)$$

где $u = x, y, z$, а M_s - приведенные массы осцилляторов, вычисляемые в БП.

Таблица 2.

Матрица номеров масштабирующих множителей и соответствующих им совокупностей естественных координат в акридоне (фрагмент матрицы **STMK** для валентных координат)

1	1	1.02910 ³	1	2	0	0	6	6	0	0
2	1	1.02910 ³	1	6	0	0	6	6	0	0
3	2	1.01410 ³	1	15	0	0	6	1	0	0
4	1	1.02910 ³	2	3	0	0	6	6	0	0
5	2	1.01410 ³	2	16	0	0	6	1	0	0
6	1	1.02910 ³	3	4	0	0	6	6	0	0
7	2	1.01410 ³	3	17	0	0	6	1	0	0
8	1	1.02910 ³	4	5	0	0	6	6	0	0
9	2	1.01410 ³	4	18	0	0	6	1	0	0
10	1	1.02910 ³	5	6	0	0	6	6	0	0
11	3	1.02810 ³	5	7	0	0	6	6	0	0
12	4	1.03010 ³	6	8	0	0	6	7	0	0
13	3	1.02810 ³	7	9	0	0	6	6	0	0
14	5	1.03310 ³	7	19	0	0	6	8	0	0
15	4	1.03010 ³	8	10	0	0	7	6	0	0
16	6	1.01710 ³	8	20	0	0	7	1	0	0
17	1	1.02910 ³	9	10	0	0	6	6	0	0
18	1	1.02910 ³	9	11	0	0	6	6	0	0
19	1	1.02910 ³	10	12	0	0	6	6	0	0
20	1	1.02910 ³	11	14	0	0	6	6	0	0
21	2	1.01410 ³	11	22	0	0	6	1	0	0
22	1	1.02910 ³	12	13	0	0	6	6	0	0
23	2	1.01410 ³	12	21	0	0	6	1	0	0
24	1	1.02910 ³	13	14	0	0	6	6	0	0
25	2	1.01410 ³	13	23	0	0	6	1	0	0
26	2	1.01410 ³	14	24	0	0	6	1	0	0

Номер масштабирующего

множителя

1 2 3 4 5 6

Масштабирующий

множитель

0.9353 0.9174 0.9428 0.9302 0.9300 0.9122

В системе естественных координат смещения атомов могут быть вычислены по формуле [7,8]

$$R = eB^T (L^{-1})^T, \quad (9)$$

где e -диагональная матрица обратных масс атомов, B -матрица b-векторов, а L -матрица нормированных форм колебаний.

Смещения атомов R обладают универсальными свойствами, так как они инвариантны к выбору естественных координат или их линейных комбинаций (координат симметрии). Дей-

ствительно, перейдем от исходной системы естественных координат q к системе q' с помощью преобразования

$$q' = Cq. \quad (10)$$

При этом в системе q' получим новые матрицы b-векторов и форм колебаний

$$B' = CB, L' = CL \quad (11)$$

Тогда для смещений атомов в системе q' с учетом (11) получим

$$R' = eB'^T (L'^{-1})^T = eB^T C^T (C^{-1})^T (L^{-1})^T = eB^T (L^{-1})^T = R \quad (12)$$

Поэтому смещения атомов удобно использовать для перевода колебательной задачи из одной системы естественных координат в другую без использования матриц преобразования координат C из (10), которые могут быть сложными. Легко показать путем умножения (9) слева на матрицу B , что имеет место формула для расчета матрицы нормированных форм колебаний

$$L = BR, \quad (13)$$

которая и позволяет переходить в любую другую систему естественных координат, для которой должна быть известной только матрица B . На основе (13) может быть вычислено и силовое поле в естественных координатах

$$K = (L^{-1})^T \text{diag}(n_s^2) L^{-1} \quad (14)$$

В случае зависимых координат силовое поле можно находить по формуле (14), если обратную матрицу L^{-1} вычислять методом обобщенной инверсии.

В системе естественных координат колебательную задачу удобнее решать в зависимых координат, так как процедура автоматизированного исключения зависимых координат для больших молекул (с числом атомов больше 100) требует больших затрат машинного времени. Когда на основе данных из БП для симметричных молекул получают силовое поле в зависимых естественных по формуле (14), то оно несет в себе полную информацию о симметрии молекулы в том смысле, что силовые постоянные взаимодействия для эквивалентных координат оказываются равными. Аналогичная ситуация имеет место и для элементов матрицы кинематических коэффициентов. Единственное что может нарушить симметрию силового поля, то это процедура масштабирования силового поля. Однако, как показано выше, эта процедура является корректной в смысле учета симметрии, так как масштабирующие множители вводятся для эквивалентных по масштабированию естественных координат. Сама же эквивалентность по масштабированию прежде всего подразумевает эквивалентность естественных координат по симметрии.

На основании изложенного можно заключить, что при решении обратной колебательной задачи можно ограничиться расчетом силового поля в зависимых естественных координатах и отсутствует необходимость в вычислении силового поля в координатах симметрии. Тем самым отсутствует необходимость в введении координат симметрии при расчете квантово-механических силовых полей в первом приближении.

Однако остается проблема классификации частот колебаний по симметрии, то есть проблема отнесения частот колебаний к отдельным типам симметрии. Для решения этой проблемы предлагается использовать матрицу соотношения частот G , которую можно вычислить с применением декартовых смещений атомов R и R' , взятых соответственно из БП и из расчета после масштабирования силового поля, по формуле

$$G = (R')^{-1}R \quad (15)$$

Частоты колебаний, соответствующие отдельным столбцам матрицы R из БП расположены по типам симметрии и в каждом типе симметрии по возрастанию. Столбцы же в матрице R' отвечают расположению всех частот колебаний молекулы по возрастанию. Как показала практика, матрица соотношения G оказывается близкой к диагональной единичной матрице. Поэтому по коэффициентам корреляции (диагональным элементам) этой матрицы легко восстановить симметрию частот колебаний после масштабирования силового поля. Процедура восстановления симметрии частот колебаний после масштабирования силового поля по матрице соотношения G без введения координат симметрии реализована в виде отдельной программы восстановления симметрии.

Выводы. Описана процедура автоматизированного построения задающей матрицы ST для масштабирования силового поля. Процедура включает в себя следующие программы:

1. **программу** построения матрицы ковалентных радиусов для одинарных, двойных и тройных связей атомов H(1), B(5), C(6), N(7), O(8), Si(14), P(15), S(16), As(33), Se(34), Sn(50), Te(52);
2. **программу** определения типов связей (**одинарные(1), полуторные(1,5), двойные(2), тройные(3)**) по ковалентным радиусам;
3. **программу** построения матрицы порядков связей, атомных номеров в табл. Менделеева и номеров атомов для атомов, образующих связь.

Эффективность процедуры продемонстрирована на примере масштабирования квантово-механического силового поля молекулы акридона.

Предложен метод восстановления симметрии частот нормальных колебаний молекулы после масштабирования силового поля в зависимых естественных координатах без введения координат симметрии. Метод основан на использовании матрицы соотношения частот, которая вычисляется на основе декартовых смещений атомов.

Литература

1. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03; Gaussian Inc. Pittsburgh PA (2003).
2. Краснощекоев С.В., Абраменков А.В., Панченко Ю.Н. //Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. 1985. Т.26. №1. С.29.
3. Baker J., Jarzecki A.A., Pulay P. //J. Phys. Chem. A.1998. V. 102. P.1412.
4. Березин К.В. //Опт. и спектр. 2003. Т.94. №3. С. 309.
5. Мидзусима С. Строение молекул и внутреннее вращение. -М.: ИЛ. 1957.-263с.
6. Березин К.В., Нечаев В.В., Кривохижина Т.В. //Опт. и спектр. 2003. Т.94. №3. С. 398.
7. Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. Т.1,2.-М.,-Л.: ГИТТЛ. 1949. -1200с.
8. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. – Л.: Наука.1970. -559с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ 8,12-ДИЭТИЛ-2,3,7,13,17,18-ГЕКСАМЕТИЛКОРРОЛА МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Кривохижина Т.В., Нечаев В.В., Березин К.В.
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

В результате проведения квантово-механических расчетов методом функционала плотности B3LYP с использованием расширенного набора гауссовых базисных функций 6-311G(d,p) нами была предсказана пространственная структура молекулы 8,12-диэтил-2,3,7,13,17,18-гексаметилкоррола, причем значения длин связей и углов находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными значениями. Сделан вывод о корректности ис-

пользования приближения B3LYP/6-311G(d,p) для предсказания геометрических параметров сопоставимых по сложности соединений, таких как замещенные порфина и их металлокомплексы.

Интерес к металлокомплексам коррола обусловлен тем, что тетрапиррольные макроциклы входят в состав большого количества разнообразных ферментативных систем [1, 2] и играют важную роль в различных биологических процессах. Их участие в качестве катализатора в окислительных реакциях привлекает внимание исследователей, использующих тетрапиррольные макроциклы в качестве модельных соединений при изучении биологических систем [3].

С точки зрения структуры молекулы свободное основание коррола можно рассматривать как промежуточное соединение между порфином и коррином (рис. 1) [4].

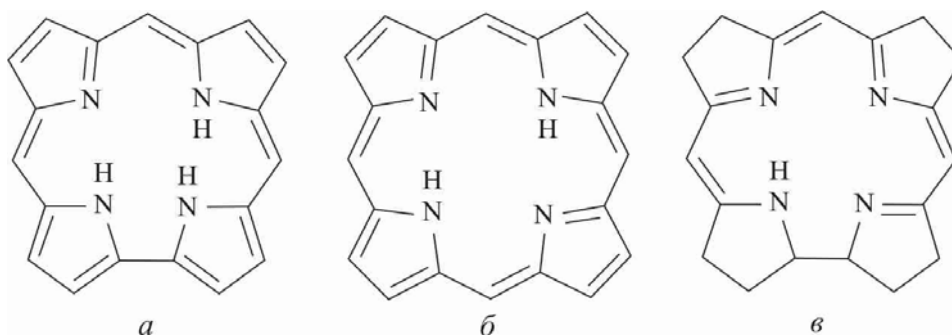


Рис. 1. Структура молекул а) коррола, б) порфина и в) коррина.

Коррол, как и порфин, может образовывать комплексы с различными переходными металлами. При координировании металла коррол выступает в роли треханионного лиганда, так как имеются три способных к ионизации протона. Таким образом, коррол имеет преимущества в стабилизационных свойствах перед порфином и коррином, которые являются дианионным и моноанионным лигандами соответственно. Кроме того, коррол обнаруживает меньший по отношению к порфину размер “центрального окна” молекулы, в которой координируется ион металла. Вследствие такого различия в строении металлокомплексы корролов оказываются более стабильными, чем комплексы с металлами той же валентности в порфинах [5]. Кроме того, коррол способен стабилизировать более высокоокисленные ионы металлов, чем порфин – так известны, например, комплексы с шестивалентным ионом хрома [6], однако, наиболее распространенные формы комплексов – трех-, четырех- и пятивалентные с различными металлами [7, 8].

Заметим, что коррол сохраняет ароматические свойства порфина. Теоретически это объясняется сохранением числа π -электронов (18 π -электронов), а экспериментально подтверждается данными УФ-спектроскопии [9]: наблюдается интенсивная полоса Soret в области 400 нм и слабая Q-полоса в области 500-600 нм. В целом спектры корролов обладают похожими характеристиками со спектрами порфиринов, однако, благодаря наличию непосредственной связи между пиррольными кольцами, корролы к тому же показывают более высокую интенсивность люминесценции [10]. Благодаря описанным спектральным свойствам и способности накапливаться в клетках злокачественных образований производные коррола используются в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии при онкологических заболеваниях и являются альтернативой порфириновым препаратам. Возможность использования производных коррола в диагностике и терапии онкологических заболеваний также связана с другим уникальным их свойством – способностью присоединять самые различные заместители и формировать таким образом целый спектр всевозможных производных, обладающих различной растворимостью в данном растворителе. Некоторые из этих корролов формируют очень прочные комплексы с протеинами, что может быть использовано для решения определенных проблем в биологических системах [11]. Обнаружено, что один из водорастворимых производных коррола (5,10,15-три[4-(2-пиридил)тетрафлуорофенил]коррол) эффективно подавляет рост опухолевых клеток за счет блокирования определенного процесса их развития [12].

Модельные соединения, содержащие коррол, используются при изучении механизмов реакций, происходящих при фотосинтезе, например, при исследовании процесса переноса электрона. С этой целью синтезируются комплексные соединения, напоминающие сэндвичевые структуры, состоящие из коррольных и порфириновых фрагментов, соединенных либо отдельным атомом, либо совокупностью атомов, в некоторых случаях в качестве связующей молекулы выступает антрацен [9, 13].

Поскольку коррол обеспечивает более широкие возможности при координировании металлов в различных валентных состояниях, чем порфин, возможно его применение для изучения характеристик связи между металлами, которое в свою очередь интересно с точки зрения создания на основе таких комплексов молекулярных волокон [14]. Хорошая стабилизация ионов в высоких степенях окисления, которой обладает коррол, может использоваться для каталитического окисления насыщенных соединений и создания молекулярной памяти на принципах обратимого окисления и восстановления в устройствах молекулярной электроники [15]. Указанные свойства и применения объясняют интерес к исследованию фундаментальных свойств комплексных соединений коррола.

Для практических применений наибольший интерес представляют замещенные свободного основания коррола и его металлокомплексы. По этой причине в литературе имеются экспериментальные данные о структуре именно замещенных коррола, в то время как сведения о структуре незамещенных коррола отсутствуют. Теоретические исследования производных коррола методами определения электронной структуры до недавнего времени были недоступны из-за ограниченности вычислительных ресурсов [16]. Имеется единственная работа, посвященная рентгеноструктурному анализу замещенного свободного основания коррола – 8,12-диэтил-2,3,7,13,17,18-гексаметилкоррола (ДГК), с которой обычно проводят сравнения экспериментальных структур всех вновь синтезированных корролов [17].

Целью настоящей работы является проведение квантово-механического расчета в приближении теории функционала плотности B3LYP/6-311G(d,p) геометрических параметров молекулы ДГК с целью проверки корректности использования данного приближения для получения геометрических параметров свободного основания коррола и его производных.

Учет эффекта электронной корреляции в квантово-механических расчетах порфиринов имеет принципиальное значение, так как при использовании приближения Хартри-Фока с любыми базисными наборами не удастся воспроизвести правильной структуры тетрапиррольного макроцикла [18, 19]. Таким образом, надежное теоретическое исследование структуры таких сложных соединений, как замещенные коррола, в настоящее время может быть выполнено только методом теории функционала плотности.

Нами был проведен квантово-механический расчет структуры, колебательных частот и интенсивностей в ИК спектре поглощения ДГК методом B3LYP/6-311G(d,p). Пространственное строение молекулы ДГК и обозначения атомов показаны на рис. 2. Структурные параметры (длины связей и плоские углы) ДГК, рассчитанные в приближении B3LYP/6-311G(d,p), вместе с экспериментальными значениями [17], найденными по результатам рентгеноструктурного анализа кристалла ДГК, представлены в таблице.

Распределение электронной плотности, полученное в работе [17], свидетельствует о том, что три внутренних атома водорода молекулы ДГК с равной вероятностью могут находиться в любом из четырех возможных положений у атомов азота пиррольных колец. Подобная миграция центральных протонов между атомами азота отмечалась у порфина [20].

Основной особенностью строения свободного основания коррола является наличие формально двойной связи между двумя соседними пиррольными кольцами, что приводит к сближению соответствующих связей NH и искажению плоской структуры макроцикла из-за отталкивания между центральными протонами. В результате одно из пиррольных колец пары поворачивается на небольшой угол вокруг оси, проходящей через атомы $C_\alpha C'_\alpha$, при этом положение остальных пиррольных колец практически не изменяется. Проведенный нами расчет хорошо воспроизводит отмеченную особенность строения молекулы ДГК: экспериментальное значение угла поворота составляет 8–10°, а вычисленное – 14°.

Численные значения длин метиновых мостиков совпадают в пределах ошибки с экспериментальными значениями, за исключением одной длины связи, прилегающей к пиррольному кольцу I, которое претерпевает преимущественный выход из плоскости макроцикла. Ошибка воспроизведения длин связей $C_\beta C'_\beta$ и $C_\alpha C_\beta$ не превышает 0.02 \AA . Длины связей $C_\alpha N$ в расчете воспроизводятся с более высокой точностью – ошибка составляет 0.01 \AA . Значения длин $C_\beta C$ связей заместителей в целом хорошо предсказываются расчетом за исключением длин связей метильных групп пиррольного кольца I. Значения длин концевых CC связей этильных заместителей в эксперименте занижены, что связано с высокой подвижностью этих групп. Этот эффект наиболее существенен для этильного заместителя пиррольного кольца IV (см. таблицу).

Рассчитанные и экспериментальные значения углов в макроцикле ДГК согласуются между собой в пределах $\sim 1^\circ$ за исключением угла $C_\alpha NC'_\alpha$ пиррольного кольца II, выходящего из плоскости макроцикла. Вычисленное значение указанного угла $C_\alpha NC'_\alpha$ оказывается несколько завышенным по отношению к экспериментальному, что объясняется неучетом влияния упаковки молекул ДГК в кристалле при проведении теоретического анализа. Несмотря на отмеченные различия, расчет правильно передает характерные особенности строения ДГК – значения углов поворота пиррольных колец и относительные значения длин связей и углов. Отметим также, что численные значения средних абсолютных ошибок при определении длин связей и углов свободного основания коррола характерны и для порфиринов. Следовательно, метод B3LYP в совокупности с базисным набором 6-311G(d,p) пригоден для корректного описания структурных особенностей таких сложных несимметричных тетрапиррольных соединений как замещенные свободного основания коррола.

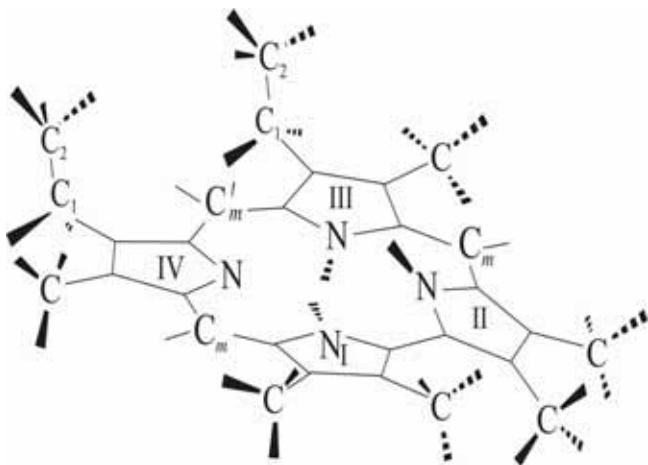


Рис. 2. Пространственная структура 8,12-диэтил-2,3,7,13,17,18-гексаметилкоррола.

Таким образом, в результате проведения квантово-механических расчетов методом функционала плотности B3LYP с использованием расширенного набора гауссовых базисных функций 6-311G(d,p) нами была предсказана пространственная структура молекулы 8,12-диэтил-2,3,7,13,17,18-гексаметилкоррола, причем значения длин связей и углов находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными значениями. Сделан вывод о корректности использования приближения B3LYP/6-311G(d,p) для предсказания геометрических параметров сопоставимых по сложности соединений, таких как замещенные порфина и их металлокомплексы.

Литература

1. The porphyrin handbook, Vol. 1–10. Eds. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. Academic Press, New York. 2000.
2. Morgan B., Dolphin D. Metal complexes with tetrapyrrole ligands. Springer-Verlag, Berlin. 1987.
3. Pandey R.K., Zheng G. The porphyrin handbook. Eds. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. V. 6. (Chapter 43). Academic Press, Boston. 2000.
4. Paolesse R. Synthesis of corroles. The porphyrin handbook. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. (Chapter 11). Academic Press, Boston. 2000.
5. Gross Z. // J. Biol. Inorg. Chem. 2001. V. 6. № 7. P. 733.

6. Meier-Callahan A.E. et al. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. № 26. P. 6788 .
7. Vogel E. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 1994. V. 33. № 7. P. 731.
8. Will S. et al. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. № 19. P. 5577.
9. Erben C., Will S., Kadish K.M. Metalloporphyrins: molecular structure, spectroscopy and electronic states. The porphyrin handbook. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. (Chapter 12). Academic Press, Boston. 2000.
10. Bendix J. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. № 22. P. 4048.
11. Mahammed A. et al. // Boiconj. Chem. 2004. V. 15. № 4. P. 738.
12. Aviezer D. et al. // Cancer Res. 2000. V. 60. № 11. P. 2973.
13. Guillard R. et al. New developments in corrole chemistry: special emphasis on face-to-face bismacrocycles. The porphyrin handbook. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. (Chapter 18). Academic Press, Boston. 2000. P. 303.
14. Wong K.T. et al. // Chem. Commun. 2000. № 22. P. 2259.
15. Mobley, J.K., Kuhr W.G. Molecular memory. Serial № 118043, Series Code: 11, United States Patent № 20050270820, April 29, 2005.
16. Zakharieva O., Veeger C. // J. Mol. Struct. 2005. V. 723 P. 171.
17. Harrison H.R., Hodder O.J.R., Hodgkin D.C. // J. Chem. Soc. 1971. P. 640.
18. Ghosh A. // J. Phys. Chem. 1997. V. 101. № 16. P. 3290.
19. Radziszewski J.G. et al. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 39. P. 14254.
20. Baker J. Et al. // Theoret. Chem. Acc. 1997. V. 97. № 1 – 4. P. 59.

Таблица

Экспериментальные и вычисленные методом B3LYP/6–311G(d,p) геометрические параметры 8,12-диэтил-2,3,7,13,17,18-гексаметилкоррола.

Связь	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
	Эксперимент*		Расчет**		Угол	Эксперимент*		Расчет**
	$a, \text{Å}$	$\sigma, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$\gamma, \text{град.}$		$\sigma, \text{град.}$	$\gamma, \text{град.}$	
$(C_{\alpha}C_{\alpha})$	1.433	0.007	1.42(9)	$(C_{\alpha}C_{\beta}C'_{\beta})^I$	107.6	0.5	107.6	
$(C_{\alpha}C_{\beta})^I$	1.438	0.008	1.42(5)	$(C_{\beta}C'_{\beta}C'_{\alpha})^I$	108.2	0.5	107.8	
$(C_{\beta}C'_{\beta})^I$	1.379	0.007	1.40(5)	$(C'_{\beta}C'_{\alpha}N)^I$	106.6	0.4	106.1	
$(C'_{\alpha}C'_{\beta})^I$	1.406	0.007	1.42(6)	$(C'_{\alpha}NC_{\alpha})^I$	112.0	0.4	112.5	
$(C_{\alpha}N)^I$	1.347	0.007	1.36(8)	$(C_{\beta}C_{\alpha}N)^I$	106.0	0.4	106.1	
$(C'_{\alpha}N)^I$	1.355	0.007	1.36(2)	$(C'_{\beta}C'_{\alpha}C_m)^I$	133.7	0.5	135.4	
$(C'_{\alpha}C_m)^I$	1.408	0.007	1.40(9)	$(C_mC'_{\alpha}N)^I$	119.6	0.5	118.5	
$(C_{\alpha}C_{\beta})^{II}$	1.391	0.007	1.41(2)	$(C'_{\alpha}C_mC_{\alpha})^I$	123.5	0.5	124.2	
$(C_{\beta}C'_{\beta})^{II}$	1.414	0.007	1.41(2)	$(C_{\alpha}C_{\beta}C)^I$	126.9	0.5	126.7	
$(C'_{\alpha}C'_{\beta})^{II}$	1.393	0.007	1.41(6)	$(C_{\beta}C'_{\beta}C')^I$	126.9	0.5	126.5	
$(C_{\alpha}N)^{II}$	1.386	0.007	1.38(5)	$(C'_{\alpha}C_mC_{\alpha})^{II}$	123.5	0.5	124.8	
$(C'_{\alpha}N)^{II}$	1.363	0.007	1.38(0)	$(C'_{\beta}C'_{\alpha}C_m)^{II}$	132.1	0.5	133.3	
$(C'_{\alpha}C_m)^{II}$	1.436	0.007	1.41(3)	$(C_{\beta}C'_{\beta}C'_{\alpha})^{II}$	107.9	0.4	108.3	
$(C_{\alpha}C_{\beta})^{III}$	1.437	0.007	1.44(3)	$(C_{\alpha}C_{\beta}C'_{\beta})^{II}$	107.4	0.4	107.9	
$(C_{\beta}C'_{\beta})^{III}$	1.361	0.007	1.38(2)	$(C_mC'_{\alpha}N)^{II}$	120.5	0.5	120.5	
$(C'_{\alpha}C'_{\beta})^{III}$	1.457	0.007	1.44(4)	$(C'_{\alpha}NC_{\alpha})^{II}$	110.4	0.4	111.7	

Продолжение таблицы

$(C_{\alpha}N)^{III}$	1.390	0.006	1.38(9)	$(C_{\alpha}C_{\alpha}C_{\beta})^{II}$	140.5	0.5	138.3
$(C'_{\alpha}N)^{III}$	1.359	0.007	1.37(6)	$(C_{\alpha}C_{\alpha}N)^{II}$	112.2	0.4	114.3
$(C_{\alpha}C_m)^{III}$	1.379	0.007	1.39(0)	$(C_{\beta}C'_{\beta}C')^{II}$	126.4	0.5	126.0
$(C'_{\alpha}C'_m)^{III}$	1.384	0.007	1.39(1)	$(C'_{\beta}C_{\beta}C)^{II}$	125.2	0.5	125.2
$(C_{\alpha}C_{\beta})^{IV}$	1.446	0.008	1.46(0)	$(C'_mC'_{\alpha}C'_{\beta})^{III}$	128.9	0.5	130.2
$(C_{\beta}C'_{\beta})^{IV}$	1.358	0.009	1.36(8)	$(C'_mC'_{\alpha}N)^{III}$	124.9	0.5	123.5
$(C'_{\alpha}C'_{\beta})^{IV}$	1.448	0.008	1.46(7)	$(C_{\beta}C'_{\beta}C'_{\alpha})^{III}$	108.0	0.4	108.0
$(C_{\alpha}N)^{IV}$	1.383	0.007	1.38(1)	$(C_{\alpha}C_{\beta}C'_{\beta})^{III}$	108.6	0.4	108.5
$(C'_{\alpha}N)^{IV}$	1.351	0.007	1.35(6)	$(C'_{\alpha}NC_{\alpha})^{III}$	111.3	0.4	111.5
$(C_{\alpha}C_m)^{IV}$	1.400	0.008	1.39(9)	$(C_mC_{\alpha}C_{\beta})^{III}$	128.4	0.5	128.9
$(C'_{\alpha}C'_m)^{IV}$	1.415	0.008	1.41(4)	$(C_mC_{\alpha}N)^{III}$	125.7	0.4	125.4
$(C_{\beta}C)^{I}$	1.517	0.009	1.50(0)	$(C_{\beta}C'_{\beta}C_1)^{III}$	127.0	0.5	127.5
$(C'_{\beta}C')^{I}$	1.524	0.008	1.49(9)	$(C'_{\beta}C_1C_2)^{III}$	111.6	0.5	113.4
$(C_{\beta}C)^{II}$	1.482	0.008	1.50(0)	$(C_{\alpha}C_{\beta}C)^{III}$	123.6	0.4	123.7
$(C'_{\beta}C')^{II}$	1.501	0.009	1.49(9)	$(C_mC_{\alpha}C_{\beta})^{IV}$	126.1	0.5	125.2
$(C_{\beta}C)^{III}$	1.504	0.007	1.49(9)	$(C_{\alpha}C_{\beta}C'_{\beta})^{IV}$	106.6	0.5	106.6
$(C'_{\beta}C_1)^{III}$	1.504	0.008	1.50(2)	$(C_{\beta}C'_{\beta}C'_{\alpha})^{IV}$	107.2	0.5	106.3
$(C_1C_2)^{III}$	1.521	0.010	1.54(0)	$(C'_{\beta}C'_{\alpha}N)^{IV}$	109.8	0.5	110.6
$(C_{\beta}C)^{IV}$	1.515	0.010	1.49(9)	$(C'_{\alpha}NC_{\alpha})^{IV}$	107.1	0.4	106.6
$(C'_{\beta}C_1)^{IV}$	1.507	0.010	1.50(3)	$(C'_{\beta}C'_{\alpha}C'_m)^{IV}$	125.1	0.5	124.2
$(C_1C_2)^{IV}$	1.397	0.013	1.54(0)	$(C'_mC'_{\alpha}N)^{IV}$	125.1	0.5	125.2
$(NH)^{I}$	1.000	0.020	1.00(9)	$(C_{\alpha}C_{\beta}C)^{IV}$	125.0	0.6	125.1
$(NH)^{II}$	1.000	0.020	1.02(1)	$(C_{\beta}C'_{\beta}C_1)^{IV}$	127.5	0.6	127.9
$(NH)^{IV}$	1.000	0.020	1.00(8)	$(C'_{\beta}C_1C_2)^{IV}$	112.7	0.7	113.7

Примечания:

* – рентгенографический анализ структуры 8,12-диэтил-2,3,7,13,17,18-гексаметилкоррола в кристаллическом состоянии [17]; a – длина связи в Å; γ – угол в град.; σ – погрешность в определении значения длины связи или угла;

** – выделенным шрифтом отмечены предсказанные расчетом значения длин связей и углов, попадающие в интервал допустимых экспериментальных значений; длины связей, отличающиеся от экспериментальных более чем на 0.1 Å, выделены в таблице курсивом.

DFT АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРОВ ТАУТОМЕРНЫХ ФОРМ АДЕНИНА

Элькин П.М.* , Эрман Е.А.**

*Саратовский государственный технический университет

**Астраханский государственный университет

Проведен квантово-механический анализ колебательных спектров молекул аденина и димеров аденина для различных таутомерных форм в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний. Показано, что в твердом и поликристаллическом состояниях доминирует таутомер N9, в газовой фазе – таутомер N7. Связь между мономерами в димерах аденина следует рассматривать как водородную. Резонансные ангармонические эффекты (резонансы Ферми) практически не влияют на положение полос фундаментальных колебаний. Имеет место существенное перераспределение интенсивностей в спектрах при переходе от мономеров к димерам.

Аденин и его замещенные относятся к пуриновым и пиримидиновым основаниям, входящим в состав молекул ДНК и РНК. Биологическая важность этих соединений общеизвестна, а потому велико и число исследований, несущих важную информацию о строении, природе химических связей и межмолекулярном взаимодействии в указанных соединениях для различных фазовых состояний.

Среди этих работ существенную долю составляют исследования на базе методов оптической физики, в частности колебательной спектроскопии. Достаточно сослаться на работы [1-3].

Наибольший интерес вызывают исследования двух таутомерных (N_7-H и N_9-H) форм аденина, касающихся пятичленного фрагмента. Так в работе [1] проведено *ab initio* изучение колебательных спектров указанных выше таутомеров в рамках метода Хартри-Фока [4] с базисным набором 4-21G. Для получения лучшего согласия с имеющимися экспериментальными данными была применена процедура масштабирования фундаментальных частот, которую можно рассматривать или как своеобразный метод учета ангармонизма колебаний, или сглаживания известных недостатков метода Хартри-Фока [4]. Однако и при таком подходе расхождение достигало $\sim 30 - 50 \text{ см}^{-1}$ даже для колебаний из диапазонов $350 - 700 \text{ см}^{-1}$ и $950 - 1200 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Если при этом учесть, что параметры масштабирующего соотношения определяются по предлагаемому отнесению фундаментальных полос колебаний на основании тех же самых экспериментальных данных, то вопросы к предлагаемой интерпретации колебательных спектров таких сложных соединений, как основания нуклеиновых кислот, остаются.

Вопросы интерпретации колебательных спектров аденина в различных фазовых состояниях были подняты, и вполне справедливо, в работе [2]. В ней авторы провели теоретическое исследование спектра фундаментальных колебаний аденина и его дейтерозамещенных аналогов в валентно-силовом приближении, используя для этого известную и широко используемую в недавние времена технологию [5], с последующим решением обратной колебательной задачи [6]. Недостатки такого подхода, основанного на использовании базы данных по гармоническим силовым полям для отдельных фрагментов, хорошо известны [6,7]. В частности это касается операции согласования силовых постоянных, связанных с разными, а особенно, циклическими фрагментами. Кроме того, имеющаяся экспериментальная интерпретация низкочастотной области спектра является приближенной [2], что вынудило авторов прибегнуть к ряду обременительных допущений относительно этой части спектрального диапазона. В итоге интерпретации подверглись 22 частоты из 39 частот фундаментальных колебаний. Большого, в рамках подхода, использованного в работе [2] для молекулы аденина, не обладающей свойствами симметрии, реально достичь не удалось.

Возможный выход из ситуации в привлечении современных, многократно апробированных [8] *ab initio* квантовых методов, позволяющих рассчитывать ангармонические параметры адиабатического потенциала – кубических и квартичных силовых постоянных. Это

дает возможность осуществлять анализ влияния резонансных и ангармонических эффектов в многоатомных молекулах. Особенно это касается циклических и полициклических молекул, для которых авторы монографии [9] высказали мнение об ограниченности применения ими же предложенной валентно-оптической схемы.

Остов молекулы аденина, как пурина и гуанина, состоит из примыкающих друг к другу шестичленного ($N_1C_2N_3C_4C_5C_6$) и пятичленного ($C_4C_5N_7C_8N_9$) колец. Атомы азота N_1 и N_3 шестичленного цикла не образуют связь с атомами водорода, поэтому обладают неподеленными парами электронов. Таутомерные формы N_7 и N_9 определяются наличием или отсутствием связи NH в тих положениях пятичленного фрагмента. Аминогруппа NH_2 образует связь с атомом C_6 . Аденин можно рассматривать и как аминозамещенный пурин.

Результаты квантового расчета структуры и колебательных спектров таутомеров аденина в рамках гибридного функционала плотности B3LYP/6-31G(d)* сопоставлены с экспериментальными данными в табл.1-5. Они позволяют сделать следующие выводы.

1. Различия в геометрических параметрах пиримидинового и имидазольного циклов таутомеров аденина составляют для длин валентных связей $\sim 0.6 \text{ \AA}$ и валентных углов 1.3° . Приведенные в таблице 1. экспериментальные данные, полученные для кристаллического аденина, указывают на предпочтительность таутомера N_9 . При теоретической интерпретации колебательных спектров указанное различие практически не сказывается на соответствующих блоках гармонической части гамильтониана [8].
2. Приведенные в таблице 2 значения ангармонических постоянных указывают на наибольшую подверженность ангармонизму фундаментальных колебаний связей CH и NH. Этот известный факт подтверждается результатами из таблицы 4. Учет ангармонизма для остальных фундаментальных колебаний приводит к существенно лучшему согласию расчетных и экспериментальных данных. Влияние ангармонизма на обертоновые состояния таутомеров аденина можно оценить с помощью данных из таблицы 2 по схеме, описанной в работе [10].
3. В таутомерах N_7 и N_9 аденина при ограничении на энергетическую щель в 10 см^{-1} имеют место 79 и 73 резонанса Ферми. Однако их учет позволяет улучшить согласие с экспериментом $\sim 1.5 \%$ от расчетных данных в гармоническом приближении (vh). Поэтому соответствующие данные в таблице не приведены. А вот масштабирующие соотношение из работы [11], использованное нами в димерах аденина (Табл.5-6) для оценки влияния ангармонических резонансных эффектов, оправдало себя и в таутомерах самого аденина.
4. Предлагаемая интерпретация фундаментальных колебаний аденина- N_9 для плоских колебаний пиримидинового и имидазольного циклов в основном совпадает с предложенной в работе [2]. Для неплоских колебаний данного таутомера отнесение в таблице 4 основано на результатах прямого квантового расчета. Для таутомера- N_7 отнесение всех фундаментальных колебаний сделано на основании расчетов в рамках функционала плотности B3LYP/6-31G(d)*. Сопоставление результатов расчета колебательных спектров данным методом и методом Хартри-Фока [4], как это сделано в работе [1] прямо указывает на преимущество первого подхода. Это и вынудило авторов работы [1] считать полученные результаты предварительными.
5. Приведенные в таблице 4 данные по колебательным спектрам таутомеров аденина не позволяют однозначно отдать предпочтение тому или иному таутомеру аденина в определенном фазовом состоянии. Для плоских колебаний различие в расчетных данных составляет не более 20 см^{-1} . Эксперимент для низкочастотной области в газовой фазе [3] склоняет к таутомеру N_7 , для кристаллического состояния аденина – к таутомеру N_9 .
6. Теоретический анализ геометрической структуры и колебательных спектров димеров $N_7-H_{11} \cdots N_9$ и $N_9-H_{11} \cdots N_7$ аденина, представленный в табл.1,5,6 указывает, что частоты фундаментальных колебаний отдельных мономеров можно сгруппировать попарно. Для плоских колебаний различие, за исключением частоты валентного колебания связи NH, подверженного влиянию водородной связи, редко превышает $5-10 \text{ см}^{-1}$. Связь между мономерами следует отнести к типу водородной связи [4]. На это указывает значение

рассчитанной длины этой связи, равное 2.003Å в димере N₇-H₁₁...N₉ и увеличение длины связи N₇H с 1.009 до 1.024Å. В N₉-H₁₁...N₇ димере. Длина водородной связи в этом димере равна 1.926 Å, длина контактирующей связи N₉H увеличивается с 1.010 до 1.031 Å. Частоты колебаний связей N₇H и N₉H в димерах аденина лежат в диапазоне частот подобных водородных связей [4]. При объединении мономеров в димер имеет место существенное перераспределение интенсивностей. Возможно, этот факт можно использовать для идентификации соединений при наличии надежных экспериментальных данных. Пока этот вопрос остается открытым.

7. Отнесение по форме колебаний, предложенное в таблицах 4-6 следует считать условным. Оно отражает преимущественное участие структурного элемента в конкретном колебании. Это касается и отнесения по форме колебаний и димерах аденина. Предложенное отнесение по форме колебаний в каждом мономере условно, также как и разделение колебаний по мономерам. Для ряда близких дублетов указанное разделение, пользуясь формами колебания, осуществить практически невозможно.

Таким образом, проведен квантово-механический анализ колебательных спектров молекул аденина и димеров аденина для различных таутомерных форм в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний. Показано, что в твердом и поликристаллическом состояниях доминирует таутомер N₉, в газовой фазе – таутомер N₇. Связь между мономерами в димерах аденина следует рассматривать как водородную. Резонансные ангармонические эффекты (резонансы Ферми) практически не влияют на положение полос фундаментальных колебаний. Имеет место существенное перераспределение интенсивностей в спектрах при переходе от мономеров к димерам.

Литература.

1. Wiorcikiewicz J., Rarplus M. // Journal Am. Chem. Society. 1990. V.112. P.5324.
2. Тен Г.Н., Нечаев В.В., Березин В.И.// Журнал структурной химии. 2002. Т.38. Вып. 2. С.324.
3. Colarusso P., Zhang K., Guo B. // Chemical Physics Letters 1997. V. 269. P. 39.
4. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Феникс. 1997. 560с
5. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука. 1981. 356 с.
6. Березин В.И. Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений. Дисс. докт. физ.-мат. наук. Саратов, 1983.
7. Березин К.В. Квантово-механические модели и решение на их основе прямых и обратных задач для многоатомных молекул. Дисс. докт. физ.-мат. наук. Саратов, 2004.
8. Пулин В.Ф., Элькин М.Д., Березин В.И. Исследование динамики молекулярных соединений различных классов. Саратов, СГТУ, (2002). 569 с.
9. Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебание молекул. // М.: Гостехиздат. 1949. 486 с.
10. Berezin V.I., El'kin M.D. // Molecular Structure. 1992. V. 272. N.1. P. 95
11. Элькин П.М. Квантовомеханический анализ эффектов ангармоничности в многоатомных молекулах. Дисс. канд. физ.-мат. наук. Саратов, 2005.

Таблица 1.
Сравнение геометрических параметров таутомеров и димера аденина

Связи, углы	Экспер [1]	Таутомеры		Димер N ₇ -H ₁₁ ...N ₉		Димер N ₉ -H ₁₁ ...N ₇	
		A7	A9	A7	A7	A9	A9
N ₁ C ₂	1.338	1.350	1.344	1.352	1.348	1.342	1.348
N ₁ C ₆	1.349	1.336	1.345	1.335	1.337	1.346	1.337
C ₂ N ₃	1.332	1.328	1.337	1.328	1.330	1.337	1.330
N ₃ C ₄	1.342	1.345	1.339	1.347	1.342	1.346	1.343
C ₄ C ₅	1.382	1.409	1.400	1.410	1.405	1.401	1.407
C ₅ C ₆	1.409	1.403	1.411	1.400	1.406	1.409	1.404
C ₅ N ₇	1.385	1.386	1.386	1.380	1.388	1.383	1.388
C ₆ N ₁₂	1.337	1.383	1.358	1.393	1.376	1.359	1.380
N ₇ C ₈	1.312	1.375	1.311	1.369	1.367	1.315	1.368
C ₈ N ₉	1.367	1.310	1.381	1.310	1.316	1.375	1.317

Продолжение таблицы 1

$A_{(2,1,6)}$	118.8	118.34	118.31	117.95	118.71	118.17	118.51
$A_{(1,2,3)}$	129.0	128.69	128.96	128.79	128.52	128.97	128.62
$A_{(3,2,13)}$	-	116.39	115.84	116.37	116.41	115.88	116.37
$A_{(2,3,4)}$	110.8	113.13	111.09	113.25	112.82	111.51	112.91
$A_{(3,4,5)}$	126.9	123.13	126.94	122.88	123.82	126.12	123.59
$A_{(4,5,6)}$	116.9	118.62	115.80	118.59	118.29	116.15	118.37
$A_{(6,5,7)}$	132.3	136.18	132.70	135.64	136.48	132.70	136.39
$A_{(1,6,5)}$	117.6	118.05	118.90	118.52	117.82	119.08	117.98
$A_{(1,6,12)}$	119.0	118.16	118.82	118.25	118.12	118.75	118.07
$A_{(5,7,8)}$	103.9	105.84	103.90	105.42	106.48	106.18	106.59
A_{CNH}	-	127.65	127.51	125.92	127.82	128.71	127.77
$A_{(7,8,9)}$	113.8	114.12	113.49	114.59	113.27	114.10	113.01
$A_{(7,8,10)}$	-	120.95	125.14	120.87	122.47	124.79	123.56
$A_{(6,12,14)}$	-	112.31	118.79	111.36	113.23	118.36	112.78
$A_{(6,12,15)}$	-	116.67	117.52	114.67	117.92	117.48	117.31
$A_{(14,12,15)}$	-	113.06	118.64	112.80	113.96	118.52	113.54

Таблица 2.

Ангармонические постоянные χ_{ij} (в см^{-1}) таутомеров аденина

$i;j$	X_{ij}	$i;j$	X_{ij}	$i;j$	X_{ij}	$i;j$	X_{ij}	$i;j$	X_{ij}
Аденин-N7									
1;1	-47.98	7;1	-13.41	14;10	-8.10	30;27	-24.57	34;28	-9.97
2;2	-73.35	7;6	-7.92	21;5	-12.50	30;28	-19.36	34;30	-7.89
3;1	-153.38	9;4	13.64	24;4	-17.01	30;30	-9.67	35;20	-6.64
3;3	-40.82	9;9	-7.30	27;20	-14.40	31;27	-9.76	35;27	-10.03
4;4	-62.09	10;5	8.30	28;27	-10.34	31;28	-10.80	35;28	-15.11
5;5	-62.78	10;6	8.25	30;1	12.56	31;30	-18.57	35;30	-13.49
6;5	-10.10	10;8	-7.48	30;3	10.01	34;2	-22.48		
Аденин-N9									
1;1	-46.08	8;1	-11.16	10;8	-9.28	21;5	-12.24	34;3	-6.65
2;2	-71.99	8;5	6.97	12;10	-7.11	24;4	-15.39	34;20	7.06
3;1	-148.7	8;6	-10.55	13;12	-6.66	31;1	-7.09	34;31	-11.83
3;3	-38.81	9;4	12.62	16;4	-8.57	31;20	8.08	36;31	7.22
4;4	-62.15	9;7	-6.72	19;2	-10.64	33;2	-8.70		
5;5	-62.24	9;9	-7.06	20;17	-13.26	34;1	-8.80		

Таблица 3.

Интерпретация колебательного спектра таутомеров аденина*

Форма Колеб	ν_{exp} [1-3]	Аденин-N9			Аденин-N7		
		ν_{h}	ν_{anh}	ИК	ν_{h}	ν_{anh}	ИК
ν_{NH_2}	3565	3720	3623	45.48	3653	3510	35.05
ν_{NH}	3552	3651	3503	73.51	3651	3499	39.59
ν_{NH_2}	3497	3597	3496	80.62	3545	3412	29.29
ν_{CH}	3061	3266	3120	1.90	3262	3117	2.99
ν_{CH}	3041	3190	3046	32.04	3191	3045	33.74
ν_{NHN}	1632	1681	1638	540.5	1684	1633	330.4
$\nu_{\text{Q},\beta}$	1612	1651	1611	109.6	1666	1609	31.56
$\nu_{\text{Q},\beta}$	1599	1628	1575	35.59	1604	1562	125.8
$\nu_{\text{Q},\beta}$	1482	1534	1497	6.53	1545	1509	44.25
$\nu_{\text{Q},\beta}$	1474	1523	1481	71.91	1523	1481	18.60
$\nu_{\text{Q},\beta}$	1415	1447	1417	15.38	1435	1394	150.3
$\nu_{\text{Q},\beta}$	1389	1433	1389	14.22	1403	1368	96.20

Продолжение таблицы 3

β, Q	1346	1380	1345	28.69	1392	1359	10.09
β, Q	1328	1371	1340	37.73	1369	1336	23.44
β, Q	1290	1345	1309	69.19	1328	1298	0.36
β, Q	1246	1277	1252	29.63	1295	1268	14.49
β_{CNH}	1229	1258	1214	12.39	1248	1218	7.48
Q, β	1126	1152	1131	17.73	1137	1108	7.04
Q, β	1061	1092	1058	17.59	1102	1074	17.50
β_{CNH}	1005	1029	975	5.99	1045	1005	30.06
ρ_{CH}	958	973	959	1.87	973	958	3.36
Q, γ	927	944	929	14.58	947	937	1.90
Q, γ	887	901	888	12.17	896	881	14.60
ρ	848	844	826	3.07	870	855	13.99
ρ, χ	802	809	798	15.44	808	797	17.79
Q, γ	717	728	716	3.00	728	717	7.66
γ	687	687	678	3.56	714	664	81.23
ρ, χ	655	671	657	6.93	653	598	91.70
γ	610	620	607	0.49	615	605	16.80
ρ, χ	576	579	565	53.87	608	538	95.67
γ	563	535	542	10.69	572	539	52.99
γ	515	530	533	10.60	537	527	7.36
$\chi\chi\chi$	503	507	534	17.99	524	517	2.89
ρ_{NH}	497	398	396	122.7	517	506	69.86
ρ_{CN}	276	314	286	194.8	365	322	65.37
χ	242	299	236	83.82	304	300	3.27
β_{CN}	-	273	-	21.15	285	282	0.76
χ	214	215	-	21.42	210	206	3.40
χ	162	166	139	5.40	160	157	4.66

- Интенсивности полос фундаментальных колебаний в спектрах ИК имеют размерность КМ/Mole, в спектрах КР – $A^{*}4/AMU$

Таблица 4.

Интерпретация колебательного спектра димера аденина

Форма колеб.	ν_{exp} [1-3]	Фрагмент_1 – $N_7-H_{11} \dots N_9$		Фрагмент_2 $N_9 \dots H_{11}-N_7$		Фрагмент_1 – N_9 - $H_{11} \dots N_7$		Фрагмент_2 $N_7 \dots H_{11}-N_9$	
		$\nu_{\text{выч}}$	ИК	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	$\nu_{\text{выч}}$	ИК
q_{NH_2}	3497	3472	67.10	3452	29.94	3533	43,01	3481	28,39
q_{NH_2}	3488	3386	48.46	3353	23.41	3420	83,85	3381	39,32
q_{NH}	3440	3242	1124.2	3487	28.48	3138	1692,6	3474	55,93
q_{CH}	3061	3112	3.18	3119	19.03	3117	2,71	3070	117,2
q_{CH}	3041	3041	46.58	3054	26.14	3037	33,78	3050	34,65
Q, β	1632	1630	219.1	1631	437.4	1626	860,7	1631	183,3
Q, β	1612	1610	35.67	1606	50.28	1599	95,27	1609	76,06
Q, β	1599	1550	144.3	1561	120.31	1579	65,10	1557	101,8
Q, β	1482	1492	35.06	1490	6.15	1483	4,53	1489	31,98
Q, β	1474	1474	11.80	1476	17.40	1477	43,62	1475	21,87
Q, β	1415	1430	199.8	1406	214.5	1438	16,54	1406	100,6
β, Q	1389	1368	90.62	1365	116.1	1404	102,26	1366	128,4
Q, β	1346	1348	71.31	1349	5.88	1352	15,13	1355	101,7
β, Q	1328	1332	11.22	1329	27.81	1334	30,41	1330	34,57
β, Q	1290	1289	7.93	1293	1.10	1308	101,8	1292	1,77
β, Q	1246	1255	32.80	1256	32.91	1250	38,15	1265	61,31
β_{CNH}	1229	1227	11.21	1209	8.76	1225	8,06	1216	3,76
Q, β	1126	1131	0.05	1119	7.96	1137	11,48	1120	0,70
Q, β	1061	1093	3.49	1083	40.60	1105	12,40	1086	54,74
β_{CNH}	1005	1013	33.12	1030	32.96	1004	5,50	1016	43,36
ρ_{CH}	958	940	3.46	951	3.12	940	0,96	949	4,38

Продолжение таблицы 4

Q,γ	927	925	9.49	936	5.71	922	28,26	936	6,98
Q,γ	887	875	30.50	878	6.95	883	19,31	933	24,79
ρ	848	859	11.17	875	1.21	841	47,33	876	21,08
ρ,χ	802	790	15.50	791	55.92	788	10,85	836	39,38
Q,γ	717	763	98.77	731	195.8	709	15,18	790	14,10
γ	687	709	15.96	710	5.95	690	55,53	713	3,68
ρ,χ	655	649	94.79	687	36.08	646	57,32	671	0,80
γ	610	605	12.12	632	77.30	608	4,90	637	37,89
ρ,χ	576	587	39.11	602	8.98	586	154,1	603	2,81
γ	563	553	105.9	577	113.2	556	39,45	556	39,32
γ	535	532	13.40	565	31.58	526	27,80	532	15,39
χχ,χ	513	516	0.45	526	31.06	522	4,13	513	4,84
ρ _{NH}	503	435	102.88	512	7.17	501	4,03	432	110,8
χ	395	361	94.07	418	97.44	324	269,5	358	70,89
ρ _{CN}	315	304	5.03	300	4.39	301	12,87	299	35,40
β _{CN}	276	289	4.77	282	3.64	271	21,53	286	1,49
χ	214	218	1.43	212	4.57	219	12,01	214	4,39
χ	162	161	4.09	174	1.37	172	4,08	160	2,09

ОСОБЕННОСТИ КИНЕМАТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ КОЛЕБАНИЯХ МОЛЕКУЛ С СОСТАВНЫМИ ЧАСТОТАМИ

Гавва С.П.

Саратовский государственный технический университет

В рамках теории возмущений получено аналитическое представление матрицы элементов кинематического взаимодействия. Показано, что полученное выражение является математической моделью для осуществления вычислительного эксперимента по исследованию и предсказанию особенностей кинематического взаимодействия возбужденных колебаний молекул с составными частотами.

В колебательной спектроскопии [1-3] состояния молекул, которые определяются переходами с изменением нескольких колебательных квантовых чисел относятся к колебаниям с составными и разностными частотами. Они вместе с обертонами дают дополнительные полосы поглощения в ИК спектрах молекул и, как отмечается в [3], нередко лежат в областях более удобных для спектральных исследований, чем фундаментальные полосы.

Современные экспериментальные методы исследования лазерной и Фурье-спектроскопии обеспечивают высокое разрешение при измерении центров полос и высокую чувствительность при определении коэффициентов поглощения возбужденных колебаний. Однако, в области экспериментальной спектроскопии существуют свои трудности идентификации и анализа спектров составных и разностных частот. Они определяются особенностями колебательной динамики молекул, а также резонансными взаимодействиями близко лежащих колебательных уровней, образующих диады, триады и пентады. Особые трудности возникают при идентификации спектров высоковозбужденных колебаний, которые связаны с хаотическим поведением молекул при возбуждении их высокой температурой или мощным оптическим излучением. Кроме этого, существуют многочисленные резонансы, связывающие высоковозбужденные колебательные состояния с другими состояниями, образуя полиады исследуемых полос, внутри которых наблюдаются взаимодействия колебательных уровней [4].

Перечисленные проблемы определяют необходимость дальнейшего развития теоретических методов исследования возбужденных колебательных состояний молекул и, как показывают экспериментальные исследования, целесообразно проводить их сначала для нижних состояний, когда разные колебательные квантовые числа изменяются на единицу, применяя затем полученные результаты для высоких состояний. Такой подход определяет со-

держание настоящей работы, целью которой является: вывод уравнения колебаний молекул с составными и разностными частотами на основании применения операции прямого произведения матриц и его свойств для собственных значений и собственных векторов [5] к фундаментальному уравнению нормальных колебаний [3]; получение выражения для элементов формы колебаний, использование которого делает возможным исследование изменений длин межатомных связей, валентных углов и других внутримолекулярных параметров, а также коэффициентов кинематического взаимодействия исследуемых колебаний.

В теории колебательных спектров молекул [1-3] основное уравнение нормальных колебаний получается в результате приведения двух квадратичных форм с помощью одного и того же конгруэнтного преобразования к уравнению по определению собственных значений и собственных векторов

$$(GF) L = \Lambda L, \quad (1)$$

в котором G – матрица коэффициентов кинематического взаимодействия; F – матрица силовых постоянных; Λ – диагональная матрица собственных значений $\lambda_s = 4\pi^2 c^2 \omega_s^2$, которые пропорциональны квадратам частот нормальных колебаний ω_s^2 ($s=1, 3N-6$); N – число атомов в молекуле; L – матрица элементов формы колебаний, столбцы которой являются собственными векторами \vec{L}_s ($s=1, 3N-6$), соответствующие собственным значениям λ_s , а следовательно и частотам ω_s . Координаты векторов \vec{L}_s ($s=1, 3N-6$) определяют амплитуды смещений атомов при нормальных колебаниях. Обозначим произведение матрицы кинематических коэффициентов G и силовых постоянных F из (1) через матрицу $D=GF$. Известно [2,3], что численное решение уравнения (1) целесообразно осуществлять в координатах симметрии, которые исключают зависимые естественные колебательные координаты и преобразуют матрицы G и F к блочно-диагональному виду. Матрицы G и F , приведенные по симметрии, состоят из отдельных блоков, которые имеют более низкие порядки. Поэтому, матрица $D=GF$ также будет иметь квазидиагональный вид, где вдоль главной диагонали расположены клетки, порядки которых могут быть разными или равными, а все места вне клеток заняты нулями,

$$D = D_1 \oplus D_2 \oplus \dots \oplus D_q. \quad (2)$$

Каждый блок D_i ($i=1, 2, \dots, q$) в (2) соответствует колебаниям определенного типа симметрии. Дальнейшее решение колебательной задачи осуществляется по этим блокам [3].

Матрица элементов формы колебаний L из (1), приведенная по типам симметрии, имеет аналогичную блочно-диагональную структуру. Для каждой клетки D_k существует свой блок L_k , такой же размерности. Обозначим через Λ_k – диагональную матрицу соответствующих собственных значений $\lambda_{k1}, \lambda_{k2}, \dots, \lambda_{km}$, принадлежащих матрице Λ из (1) и относящихся к определенному типу симметрии нормальных колебаний. Для D_k, L_k и Λ_k на основании уравнения(1) имеет место равенство

$$D_k L_k = \Lambda_k L_k, \quad (3)$$

в котором все матрицы квадратные и одинакового порядка ($m \times m$).

Любой блок D_s -матрицы (2) другого типа симметрии, размерность которого ($n \times n$), имеет соответствующую матрицу элементов формы колебаний L_s из L и диагональную матрицу собственных значений Λ_s с элементами $\mu_{s1}, \mu_{s2}, \dots, \mu_{sn}$ из Λ . Для матриц D_s, L_s и Λ_s порядка ($n \times n$). Запишем аналогичное равенство

$$D_s L_s = \Lambda_s L_s. \quad (4)$$

Приступим к выводу уравнения для возбужденных колебаний молекул с составными ($\omega_k + \omega_s$) и разностными ($\omega_k - \omega_s$) частотами ($k, s=1, 3N-6$), которое по своему виду должно быть похоже на фундаментальное уравнение (1). Для этого воспользуемся операцией прямого произведения матриц и ее свойствами [5] и применим их к матрицам из (3) и (4). Такой подход объясняется замечательными свойствами операции прямого произведения для собственных значений и собственных векторов матриц – сомножителей, которые основываются на теоретическом утверждении о том, что если $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m$ собственные значения матрицы $A_{m \times m}$ и $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ – собственные значения матрицы $B_{n \times n}$, то собственными значениями многочлена

$$\varphi(A; B) = \sum_{i,j} c_{i,j} A^i \otimes B^j \quad (5)$$

с численными коэффициентами c_{ij} будут mn чисел $\varphi(\lambda_r, \mu_s)$ ($r=1, 2, \dots, m; s=1, 2, \dots, n$). Перечислим следствия из этого утверждения, которые вместе с другими свойствами прямого произведения матриц из [5] будут использованы в дальнейшем.

Следствие 1. Если даны две матрицы $A_{m \times m}$ и $B_{n \times n}$, то собственные значения многочлена $(A \otimes I_n - I_m \otimes B)$ совпадают с mn числами $(\lambda_r - \mu_s)$, где I_n и I_m – единичные диагональные матрицы соответственно порядка m и n .

Следствие 2. Если $A X = \Lambda X$ и $B Y = M Y$, то

$$(A \otimes B)(X \otimes Y) = (\Lambda \otimes M)(X \otimes Y) . \quad (6)$$

В частности, для отдельных собственных значений λ , μ и соответствующих векторов \vec{x} и \vec{y} , если $A\vec{x} = \lambda\vec{x}$ и $B\vec{y} = \mu\vec{y}$, то справедливо равенство

$$(A \otimes B)\vec{z} = \lambda \mu \vec{z} , \quad (7)$$

в котором \vec{z} определяется выражением

$$\vec{z}' = \|x_1 \vec{y}' x_2 \vec{y}' \dots x_m \vec{y}'\| . \quad (8)$$

Далее, используя (6)-(8), преобразуем уравнения (3) и(4). Для этого выполним операцию прямого произведения, умножив уравнение (3) справа на I_n , а (4) слева на I_m , и получим

$$(D_k \otimes I_n)(L_k \otimes I_n) = (\Lambda_k \otimes I_n)(L_k \otimes I_n) , \quad (9.1)$$

$$(I_m \otimes D_s)(I_m \otimes L_s) = (I_m \otimes \Lambda_s)(I_m \otimes L_s) . \quad (9.2)$$

Затем, обычным произведением матриц умножим (9.1) справа на матрицу $(I_m \otimes L_s)$, а (9.2) слева $(L_k \otimes I_n)$ и после преобразований имеем

$$(D_k \otimes I_n)(L_k \otimes L_s) = (\Lambda_k \otimes I_n)(L_k \otimes L_s) , \quad (10.1)$$

$$(I_m \otimes D_s)(L_k \otimes L_s) = (I_m \otimes \Lambda_s)(L_k \otimes L_s) . \quad (10.2)$$

Вычитаем (10.2) из (10.1) и запишем уравнение

$$(D_k \otimes I_n - I_m \otimes D_s)(L_k \otimes L_s) = (\Lambda_k \otimes I_n - I_m \otimes D_s)(L_k \otimes L_s) , \quad (11)$$

из которого, применяя следствие 1, определим собственные значения многочлена $(D_k \otimes I_n - I_m \otimes D_s)$. Они равны числам $(\lambda_{ki} - \mu_{sj})$, которые выразим через частоты нормальных колебаний

$$\lambda_{ki} - \mu_{sj} = 2\pi c(\omega_{ki} + \omega_{sj}) \cdot 2\pi c(\omega_{ki} - \omega_{sj}), (k, s=1, 3N-6), (i=1, \dots, m; j=1, \dots, n). \quad (12)$$

Для того, чтобы получить уравнение, у которого диагональная матрица собственных значений среди своих элементов имела бы произведения пропорциональные квадратам составных и разностных частот следующего вида $4\pi^2 c^2 (\omega_{ki} + \omega_{sj})^2 \cdot 4\pi^2 c^2 (\omega_{ki} - \omega_{sj})^2$, необходимо воспользоваться следствием 2 и применить его к (11), после этого получим искомое уравнение

$$\begin{aligned} & ((D_k \otimes I_n - I_m \otimes D_s) \otimes (D_k \otimes I_n - I_m \otimes D_s)) \cdot ((L_k \otimes L_s) \otimes (L_k \otimes L_s)) = \\ & = ((\Lambda_k \otimes I_n - I_m \otimes \Lambda_s) \otimes (\Lambda_k \otimes I_n - I_m \otimes \Lambda_s)) \cdot ((L_k \otimes L_s) \otimes (L_k \otimes L_s)). \end{aligned} \quad (13)$$

Остальные элементы матрицы собственных значений полученного уравнения (13) не пропорциональны квадратам частот, поэтому они не имеют физического смысла и опускаются из дальнейших исследований. Заметим, что рассматриваемые колебательные переходы с составными и разностными частотами должны быть разрешены правилами отбора. Теперь на основании следствия 2 из уравнения (13) получаем, что элементами тензора формы колебаний с составными частотами являются элементы матрицы $L_{ks} = (L_k \otimes L_s)$. Следовательно, для частоты $(\omega_{ki} + \omega_{sj})$, используя (8), запишем собственный вектор

$$\vec{z}' = \|L_{kk+1} \vec{L}_s \quad L_{kk+2} \vec{L}_s \dots L_{kk+n} \vec{L}_s\| . \quad (14)$$

Для разностных частот $(\omega_{ki} - \omega_{sj})$ матрица формы колебаний, согласно следствия 2, определяется таким же прямым произведением $(L_k \otimes L_s)$. Отметим, что знак минус для колебаний с частотами $(\omega_{ki} - \omega_{sj})$ учитывается для членов в выражениях матричных элементов таких

переходов. Следовательно, уравнение (13) является уравнением для колебаний с составными и разностными частотами.

Для основных колебательных переходов известно соотношение [3], которое определяет линейную зависимость между координатами симметрии и нормальными координатами. Если обозначить столбец координат симметрии при нормальных колебаниях через $S=(S_1, S_2, \dots, S_{3N-6})'$, то в матричной форме запишем равенство $S=LQ$, где $Q=(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6})'$ – столбец нормальных координат.

Обозначим теперь через S'_{ks} столбец координат симметрии при возбужденных колебаниях с составными частотами $(\omega_{ki} + \omega_{sj})$ ($i=1, \dots, m; j=1, \dots, n$), тогда на основании (13) и (14) получим выражение

$$S'_{ks} = (L_k \otimes L_s)(Q_k \otimes Q_s), \quad (15)$$

в котором используются следующие обозначения: $Q_k=(Q_{k+1}, \dots, Q_{k+m})'$ и $Q_s=(Q_{s+1}, \dots, Q_{s+n})'$.

Матрица коэффициентов кинематического взаимодействия при нормальных колебаниях G определяется произведением матрицы L из (1) на транспонированную для нее матрицу $L':G=L L'$.

Поэтому для колебаний с составными частотами матрица кинематического взаимодействия определяется формулой

$$G_{ks} = (L_k \otimes L_s)(L_k \otimes L_s)' = (L_k \otimes L_s)(L'_k \otimes L'_s) = (L_k L'_k) \otimes (L_s L'_s) = G_k \otimes G_s, \quad (16)$$

в которой G_k и G_s – блоки, стоящие на диагонали матрицы G из (1). Соотношения, аналогичные (15) и (16), имеют место для разностных частот.

Отметим, что матричное выражение (16) определяет кинематическое взаимодействие для колебаний, которым соответствуют переходы с нижнего состояния со всеми нулевыми колебательными квантовыми числами на такие, для которых любые два квантовых числа изменяются на единицу, то есть оба колебания относятся к фундаментальным. В случае, если одно из них является возбужденным и происходит, например, с одной из частот ω_{sj} ($j=1; n$), то для исследования изменений структурно-геометрических параметров и элементов кинематического взаимодействия применим результаты матричной теории возмущений для возбужденных колебаний, полученные в [6], согласно которым аналитическое представление матрицы элементов формы колебаний записывается сходящимся рядом

$$L_s(\varepsilon) = L_s + \varepsilon L_s^{(1)} + \varepsilon^2 L_s^{(2)} + \dots + \varepsilon^n L_s^{(n)} + \dots, \quad (17)$$

где ε – порядок малости; $L_s^{(i)}$ – матрица i -го порядка возмущений. Подставим (17) в выражение для тензора формы составных колебаний L_{ks} и на основании свойств прямого произведения [5] имеем

$$L_{ks}^{(1)}(\varepsilon) = (L_k \otimes L_s) + \sum_{i=1} \varepsilon^i (L_k \otimes L_s^{(i)}). \quad (18)$$

Элементы кинематического взаимодействия для этого случая записываются с учетом (16) и (18) следующим рядом

$$G_{ks}^{(1)} = (L_k \otimes L'_k) \otimes (L_s(\varepsilon) L'_s(\varepsilon)) = G_k \otimes G_s + \sum \varepsilon^i (G_k \otimes G_s^{(i)}(\varepsilon)), \quad (19)$$

в котором $G_s^{(i)}$ – матрицы i -го порядка возмущений.

Обобщим исследования и рассмотрим случай, в котором оба колебания относятся к возбужденным. Аналитическое выражение для тензора формы колебаний с составными частотами, полученное в рамках теории возмущений, имеет вид

$$L_{ks}^{(2)}(\varepsilon) = L_k(\varepsilon) \otimes L_s(\varepsilon) = \left(\sum_{i=0} \varepsilon^i L_k^{(i)} \right) \otimes \left(\sum_{j=0} \varepsilon^j L_s^{(j)} \right) = \sum_{\substack{i=0 \\ j=0}} \varepsilon^{i+j} (L_k^{(i)} \otimes L_s^{(j)}), \quad (20)$$

здесь используются обозначения $L_k = L_k^{(0)}$ и $L_s = L_s^{(0)}$. Каждое слагаемое $(L_k^{(i)} \otimes L_s^{(j)})$ в (20) определяет изменение элементов формы составных колебаний $(i+j)$ -го порядка малости. Все изменения, происходящие с элементами кинематического взаимодействия описываются

членами сходящегося ряда, полученного на основании (16), (20) и свойств прямого произведения [5]. Этот ряд записывается следующим образом

$$G_{ks}^{(2)}(\varepsilon) = G_k(\varepsilon) \otimes G_s(\varepsilon) = \left(\sum_{i=0} \varepsilon^i G_k^{(i)} \right) \otimes \left(\sum_{j=0} \varepsilon^j G_s^{(j)} \right) = \sum_{\substack{i=0 \\ j=0}} \varepsilon^{i+j} (G_k^{(i)} \otimes G_s^{(j)}), \quad (21)$$

в котором учитывается, что $G_k^{(0)} = G_k$ из (3) и $G_s^{(0)} = G_s$ из (4). Такое аналитическое представление матрицы элементов кинематического взаимодействия, полученное в рамках теории возмущений, является математической моделью для осуществления вычислительного эксперимента по исследованию и предсказанию особенностей кинематического взаимодействия возбужденных колебаний молекул с составными частотами.

Литература

1. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М.: ИЛ, 1960. 357 с.
2. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул // М.: Наука, 1970. 560 с.
3. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул // М.: Наука, 1972. 700 с.
4. Быков А.Д., Сеница Л.Н., Стариков В.И. Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекулы водяного пара. Новосибирск: СО РАН, 1999. 376 с.
5. Ланкастер П. Теория матриц // М.: Наука, 1982. 272 с.
6. Гавва С.П. // Опт. и спектр. 2001. Т. 91. В. 4. С. 611.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ГУАНИНА

Элькин Л.М. *, Смирнов А.П. **, Костерина Э.К.***

*Саратовский государственный технический университет, **Астраханский государственный университет, ***Саратовский аграрный университет

Предложена структурно-динамическая модель молекулы гуанина. Дана полная интерпретация колебательного спектра молекулы. Исследовано влияние ангармонических резонансов.

Введение. Многофункциональное биохимическое поведение гуанина, как одного из оснований нуклеиновых кислот, определяется многообразием его таутомерных форм. При наличии трех подвижных протонов и шести протоноакцепторных центров гипотетически могут реализовываться до двадцати молекулярных структур. В составе нуклеиновых кислот в гуаниновом остатке возможны десять различных таутомеров. Данные теоретических расчетов предсказывают, что наиболее стабильным должен быть аминемольный таутомер [1]. Согласно работы [2] в кристаллах и растворах гуанин находится преимущественно в кето-аминной форме. В изолированном состоянии экспериментальные данные по ИК спектрам подтверждают наличие не менее трех таутомеров [3]. Наряду с кетонами формами зафиксированы и енольные [1].

Использование экспериментальных и теоретических методов колебательной спектроскопии для определения структуры гуанина осуществлялось неоднократно для различных агрегатных состояний молекулы. Достаточно обратиться к обзорной части работы [3]. Но сразу же привлекает внимание тот факт, что для теоретической интерпретации колебательных спектров гуанина привлекалась методика, основанная на решении обратных колебательных задач. Для такого сложного соединения, как гуанин, в составе которого два ароматических кольца, указанная методика столкнется с рядом трудностей, подробно изложенных в диссертациях [4,5]. Действительно, отсутствует симметрия, а значит и невозможность привлечь правила отбора в спектрах, ограничены экспериментальные данные по спектрам изотопов, имеют место множество дополнительных соотношений между колебательными координатами, вводимыми для установления связи между структурой и спектрами. Ясно, что количественный анализ влияния ангармонических эффектов при таком подходе осуществить не представляется возможным.

Использование прямых квантовых расчетов геометрической электронной структуры соединений, сопоставление полученных результатов численного эксперимента с соответствующими экспериментальными данными, – реальный выход из положения. Он подтверждается практикой многочисленных расчетов структуры и спектров соединений различных классов [6], в том числе и замещенных урацилов [6], относящихся к элементарным основаниям нуклеиновых кислот.

Цель данного сообщения – построение структурно-динамических моделей молекулы гуанина на основании *ab initio* квантовых расчетов в рамках метода функционала плотности [7].

Анализ спектров. Выбранная для исследования исходная модель состоит из примыкающих друг к другу шестичленного ($N_1C_2N_3C_4C_5C_6$) шестичленного и пятичленного ($C_4C_5N_7C_8N_9$) колец. Атомы азота N_3 и N_7 не образуют связь с атомами водорода, поэтому обладают неподеленными парами электронов. В метаположениях находятся фрагменты $C_2 - NH_2$ и $C_6 - O_{12}$. Из-за положения атомов азота в шестичленном кольце, этот фрагмент часто называют пиримидиновыми производными. Как видно из описанной структурной модели, связь между электронными структурами шестичленного фрагмента и другими пиримидиновыми производными (цитозинами, урацилами, аминопиримидинами), как это принято в методике переноса силовых полей, трудно назвать близкими, хотя из обширных расчетов силовых полей шестичленных циклических соединений просматривается определенная схожесть диагональных квадратичных силовых постоянных [8]. Поэтому использовать схему переноса силовых полей и электрооптических параметров из цитозина и урацила в подобный шестичленный фрагмент гуанина нужно с известной долей осторожности. Более того, применение методов валентно-оптической теории в соединениях, состоящих из связанных циклов, как это предлагается в работе [3], не согласуется с предостережением самих авторов упомянутой схемы [9] относительно ее применения в циклических молекулах.

Экспериментальные данные, необходимые для построения структурно-динамических моделей гуанина взяты из работ [1, 10, 11]. Колебательные спектры были сняты в различных условиях – в аргоновой матрице [1], в поликристаллическом состоянии [10], растворе [11]. При интерпретации колебаний, а тем более идентификации соединения по его колебательным спектрам, эти условия принципиального значения не имеют, за исключением, возможно, случаев наличия водородной связи.

При теоретическом анализе молекулярной динамики следует выбрать соответствующую систему естественных колебательных координат, а затем перейти к таким их комбинациям, чтобы получаемые матрицы гармонических силовых постоянных можно было сравнить с таковыми для молекул урацила и цитозина. Такой шаг позволит выяснить поведение силовых полей в замещенных пиримидинах, а также соответствие полей изучаемых соединений, полученных как классическими методами, так и квантовыми расчетами. Для пиримидинового фрагмента были введены приближенные координаты симметрии, как для самого пиримидина [4], так и для пятичленного цикла [12].

Полученные данные *ab initio* квантовых расчетов по моделированию геометрической структуры и колебательных спектров гуанина представлены в табл.1-3. Они позволяют сделать следующие выводы:

1. Внутреннее вращение аминогруппы практически не сказывается на геометрии шестичленного и пятичленного фрагментов. Минимум кривой сечения адиабатического потенциала, соответствующей координате внутреннего вращения (χ) достигается при следующих значениях двухгранных углов $D(1,2,14,15) = -169,8$; $D(1,2,14,16) = -35,9$; $D(3,2,14,15) = 12,6$; $D(3,2,14,16) = 146,7$. Это приводит к асимметрии геометрических параметров фрагмента $C-NH_2$.
2. Имеет место нарушение компланарности атомов основного фрагмента молекулы, достигающих значений, которые уже следует учитывать при использовании классических теоретических методов построения структурно-динамических моделей

гуанина [3]. К примеру, некомпланарность ближайшего к аминогруппе атома водорода связи NH достигает величины $D(13,1,6,12) = 4,2^\circ$

3. Ангармонизм колебаний заметно сказывается лишь на вычисленных значениях геометрических параметрах аминогруппы. Для остальных структурных фрагментов его можно не учитывать при решении структурно-динамических задач.
4. Как и следовало ожидать, ангармонические эффекты следует учитывать при интерпретации полос фундаментальных колебаний, связанных с валентными и деформационными колебаниями связей СН. Однако при анализе обертоновых спектров гуанина без знания ангармонических постоянных χ_{ij} не обойтись. Поэтому эти постоянные приведены в таблице 2.
5. Идентификацию гуанина можно осуществлять по фундаментальным частотам колебаний аминогруппы и интенсивной полосе, отнесенной к валентному колебанию связи СО. При переходе от свободной молекулы к поликристаллам, указанные частоты заметно уменьшаются по величине ($\sim 100 \text{ см}^{-1}$ и 45 см^{-1} соответственно), что дает возможность предположить наличие водородной связи между мономерами в кристаллической ячейке. К такому же выводу пришли авторы работы [3].
6. Модельные расчеты указывают на слабую зависимость частот фундаментальных колебаний гуанинового остова от пространственного расположения аминогруппы, хотя интенсивность ряда полос существенно возрастает. Поэтому к результатам решения обратных электрооптических задач, не учитывающих внутренне вращение отдельных кольцевых фрагментов, нужно относиться, как показывают квантовые расчеты, критически. Следует отметить, что в классической схеме решения электрооптических задач внутренним вращением, как правило, пренебрегают [8].
7. Отнесение колебаний по форме и распределению потенциальной энергии, приведенное в таблице 3 носит, за исключением валентных колебаний связей СН и NH, условный характер. Более того, при введении системы колебательных координат были учтены зависимости между валентными и деформационными координатами (Q и γ) шестичленного и пятичленного колец. Поэтому низкочастотные колебания внутренних углов колец сопровождаются и колебаниями кольцевых связей.
8. Можно предположить, что имеющиеся различия в вычисленных значениях частот колебаний ($\sim 10 \text{ см}^{-1}$) для фундаментальных колебаний колец различных моделей есть результат некомпланарности, возникающей в случае перехода модели, обладающей симметрией C_s (Модели 2 и 3.) к ассиметричной модели 1.
9. Интерпретация колебаний, представленная в работе [3] в основном совпадает с предлагаемой в данной работе. Что же касается результатов решения электрооптических задач, то ряд выводов работы [3] требует независимого обоснования. На наш взгляд, они нуждаются в подтверждении прямыми квантовыми расчетами квантовыми расчетами.

Заключение. Предложена структурно-динамическая модель молекулы гуанина. Дана полная интерпретация колебательного спектра молекулы. Исследовано влияние ангармонических резонансов.

Литература

1. Радченко Е.Д., Плехотниченко А.М., Иванов А.Ю.// Молекулярная биофизика. 1986.Т.31. Вып.3. С. 373.
2. Волькенштейн М.В. Физика жизненных процессов // М.: Наука. 1975. 503 С.
3. Тен Г.Н., Бурова Т.Г., Баранов В.И. // Ж.структур. химии.2005.Т.48.№.6. С.1038.
4. Березин В.И. Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений.. Дисс. докт.физ.-мат.наук. Саратов, 1983.
5. К.В. Березин Квантово-механические модели и решение на их основе прямых и обратных задач для многоатомных молекул. Дисс. докт.физ.-мат.наук. Саратов, 2004.
6. П.М.Элькин, В.Ф.Пулин, Е.А.Джалмухамбетова. // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2005. № 4(9). С. 36-44.
7. Frisch M.J. et al. 2003. Pittsburg PA.: Gaussian Inc.

8. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. //М.: Колебательные спектры многоатомных молекул // Наука, 1970. 550 с.
9. Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебание молекул // М.: Гостехиздат. 1949. 486 с.
10. Delabar J-M, Majoube M. // Spectrochimica Acta.1978. V.34A. № 1. P. 129.
11. Lord R.C., Thomas G.J. // Spectrochimica Acta. 1967.V.23A. № 12. P. 2551.
12. Пулин В.Ф., Элькин М.Д., Березин В.И. Исследование динамики молекулярных соединений различных классов. // Саратов, СГТУ, (2002). 569 с.

Таблица 1

Вычисленные значения геометрических параметров – длин валентных связей (в Å) и валентных углов (в °) молекулы гуанина для различных конформаций аминогруппы*

Связи	M1	M2	M3h	M3anh	Углы	M1	M2	M3h	M3anh
N ₁ C ₂	1,371	1,365	1,379	1,365	A(2,1,6)	126,57	127,23	127,62	127,23
N ₁ C ₆	1,441	1,434	1,436	1,434	A(2,1,13)	119,98	117,02	118,89	116,99
N ₁ H ₁₃	1,014	1,014	1,014	1,013	A(1,2,3)	123,60	123,64	122,58	123,63
C ₂ N ₃	1,312	1,306	1,303	1,306	A(1,2,14)	116,84	113,67	118,09	113,69
C ₂ N ₁₄	1,379	1,427	1,421	1,426	A(2,3,4)	112,45	112,47	113,00	112,48
N ₃ C ₄	1,359	1,362	1,360	1,362	A(3,4,5)	129,30	128,97	129,42	128,96
C ₄ C ₅	1,396	1,395	1,394	1,395	A(4,5,6)	118,74	118,88	118,59	118,86
C ₅ C ₆	1,441	1,447	1,445	1,446	A(4,5,7)	111,03	110,98	111,08	110,97
C ₅ N ₇	1,382	1,379	1,378	1,379	A(1,6,5)	109,33	108,81	108,79	108,84
C ₆ O ₁₂	1,218	1,217	1,218	1,217	A(1,6,12)	119,23	120,22	120,01	120,21
N ₇ C ₈	1,308	1,310	1,311	1,310	A(5,7,8)	104,50	104,50	104,41	104,50
C ₈ N ₉	1,384	1,381	1,379	1,381	A(7,8,9)	112,88	112,94	112,97	112,93
C ₈ H ₁₀	1,082	1,082	1,082	1,081	A(7,8,10)	125,59	125,48	125,40	125,48
N ₉ H ₁₁	1,010	1,010	1,011	1,009	A(8,9,11)	127,78	127,76	127,90	127,75
N ₁₄ H ₁₅	1,013	1,020	1,018	1,019	A(2,14,15)	112,45	108,56	111,43	108,55
N ₁₄ H ₁₆	1,012	1,020	1,018	1,019	A(2,14,16)	117,06	108,56	111,43	108,55
					A(15,14,16)	113,46	105,37	108,01	105,48

*В модели M1– отсутствуют элементы симметрии, в моделях M2, M3 –имеется плоскость симметрии, совпадающая с плоскостями шестичленного и пятичленного кольца.

Таблица 2

Ангармонические постоянные гуанина χ_{ij} (в Å)

1;1	-72,23	10;10	-3,73	15;9	-3,74	21;11	-4,21	31;6	-9,13
2;2	-71,28	11;7	-4,07	15;10	-3,79	21;21	-11,33	31;21	-9,88
3;3	-38,53	11;9	-6,87	16;4	-3,45	22;8	-3,13	31;30	-4,92
4;4	-62,11	11;10	-6,05	16;5	-5,08	23;5	-5,20	32;4	-16,81
5;5	-8,77	12;1	-3,46	16;13	-3,79	23;8	4,27	32;9	-3,24
6;6	-7,55	12;7	-6,87	17;13	-4,10	23;16	3,49	32;10	-3,68
7;4	3,05	12;10	-3,53	17;16	-3,56	23;21	-8,23	32;12	-3,84
7;7	-3,57	12;12	-4,49	17;17	-3,62	29;3	10,50	32;18	-3,22
8;3	-3,01	13;5	-3,71	18;1	-10,07	29;15	3,16	33;11	-3,12
8;6	-12,17	13;7	-3,46	18;12	-8,36	29;29	-18,35	34;2	-8,39
8;8	-3,46	13;12	-3,62	19;2	-3,12	30;3	-151,31	34;29	-4,33
9;4	4,24	14;4	-8,13	19;8	-3,05	30;6	-15,71	34;34	-3,37
9;7	-4,71	14;7	-4,90	19;15	-3,20	30;8	-7,51	38;1	-12,16
10;4	6,18	14;10	-5,29	21;3	9,71	30;21	9,59	38;7	-3,40
10;7	-6,86	14;12	-4,06	21;6	-24,69	30;29	13,05	38;12	-3,80
10;9	-7,82	15;2	-16,94	21;8	-6,85	30;30	-44,22	38;32	3,02
				21;10	-3,16	31;3	-7,56	38;36	-3,39

Таблица 3

Интерпретация колебательных спектров гуанина*

Форма колебаний	Гуанин 1				Гуанин_2		Гуанин 3	
	ν_{exp}	ν_h	ν^*	ИК	ν_h	ИК	ν_h	ИК
ν_{NH}	3453s	3668	3487	30.01	3645	67.21	3662	73.87
ν_{NH}	3430s	3647	3467	62.82	3596	76.62	3611	82.01
ν_{NH2}	3318s	3561	3389	39.77	3468	13.01	3493	14.86
ν_{CH}	3114s	3269	3118	1.85	3270	1.53	3263	0.91
ν_{CO}	1702vs	1832	1770	581.1	1832	580.6	1831	580.3
γ_{HNH}	1675vs	1689	1634	342.1	1694	53.77	1670	74.62
Q_{NC}, Q'_{NC}	1565s	1634	1581	250.2	1609	145.9	1602	134.2
Q_{NC}, Q_{CC}	1550vs	1619	1567	155.7	1603	140.8	1601	130.7
Q_{CC}, Q'_{NC}	1477s	1570	1520	93.33	1552	102.1	1549	102.9
β', β	1464s	1526	1478	0.04	1509	5.79	1506	7.66
Q_{NC}, Q'_{NC}	1420m	1449	1405	25.21	1437	30.14	1435	35.44
β', γ'	1362m	1398	1355	16.59	1402	32.14	1398	32.60
Q'_{CN}	1375s	1369	1328	10.51	1368	20.70	1367	20.23
Q'_{NC}	1261s	1344	1304	46.73	1318	6.47	1315	4.61
β, γ	1216m	1315	1276	1.24	1279	19.92	1270	18.28
γ', β'	1150m	1153	1121	28.81	1179	43.36	1178	43.49
β'_{N9H11}	1118w	1082	1052	19.59	1102	32.04	1100	33.05
γ, γ'	1042w	1079	1049	33.31	1086	25.68	1081	23.86
γ	950s	1052	1023	6.10	1051	3.84	1049	3.69
γ'	884s	947	922	9.20	948	8.29	947	7.66
β_{CNH}	838m	836	815	10.70	921	103.1	904	101.4
γ, γ'	778s	813	793	6.67	828	7.14	827	7.23
γ	654m	664	648	5.95	666	58.86	666	60.16
γ	601m	598	584	118.6	624	6.57	624	6.44
γ	541	526	514	17.83	528	8.74	529	8.80
γ	501m	486	475	3.53	484	0.95	484	0.99
γ	348m	340	333	79.56	335	0.77	336	0.71
γ	-	333	326	0.99	317	1.01	317	1.01
ν_{NH2}	3316s	3586	3411	39.74	3540	12.22	3564	13.72
β_{CNH}	1174m	1179	1146	26.73	1235	0.30	1220	0.28
ρ_{NH}	790s	773	754	28.72	827	9.73	831	9.53
ρ'_{NH}	726s	736	717	25.41	782	14.50	782	12.48
ρ, χ	703	703	686	85.64	759	83.51	756	80.55
ρ', χ'	690m	670	654	22.06	684	16.74	684	17.40
ρ', χ'	645m	629	614	15.91	666	0.34	665	0.43
ρ, χ	578m	605	591	235.1	642	12.32	642	11.17
ρ'_{NH}	516	531	519	97.79	541	114.8	548	110.00
χ_{CN}	356m	362	355	0.90	368	0.00	369	0.08
χ_{CC}	214w	203	199	10.46	218	10.59	218	10.87
ρ_{CO}	168	162	159	1.25	166	0.26	166	0.24
ρ_{NH2}	144	140	138	3.53	141	0.67	141	0.67
χ_{NH2}	-	317	310	4.32	-	-	-	-

Штрих в колонке «Форма колебаний» относится к структурным фрагментам пятичленного кольца.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ ДИБЕНЗОЦИКЛОВ (ДИБЕНЗО-N-ДИОКСИНА, АНТРАЦЕНА, АКРИДОНА, АНТАХИНОНА)

Элькин Л.М., Осин А.Б., Джалмухамбетова Е.А.
Саратовский государственный технический университет

Выполнен полный теоретический анализ колебательных спектров полихлорированных дибензоциклов в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний.

Введение. Анализ структурно-динамических моделей шестичленных полициклических соединений представляет значительный теоретический и практический интерес. Замена атома углерода центрального кольца на атом азота или кислорода в корне меняет биологическое проявление свойств многоатомных молекул данного класса соединений. Так базовое соединение класса – антрацен ($C_{14}H_{10}$) в плане биологической активности ничем не выделяется. При замене атомов X_i центрального шестичленного цикла ($X_1C_2C_3X_4C_5C_6$, $X=C,O,N$) на кислород или азот приходится иметь дело с известными биологически активными соединениями – диоксином ($C_{12}H_8O_2$) и акридоном ($C_{13}H_9ON$). Первое из них обладает канцерогенными свойствами, а его хлорзамещенные соединения – диоксиновые экотоксиканты – являются неременными спутниками любых промышленных производств. Акридон, как N –гетероциклический аналог 9,10-антрахинона, легко связывается с ДНК путем интеркаляции и проявляет цитостатические свойства. Лекарственные препараты на его основе обладают противовирусной и цитостатической активностью. Последними свойствами обладает и 9,10-антрахинон ($C_{14}H_8O_2$).

Колебательные спектры указанных соединений изучались неоднократно. В большей мере это касается исходных соединений [1-4], существенно меньшей – полихлорированных. Полные отнесения колебаний на основе *ab initio* квантовых расчетов предложены в работах [5-9]. Однако теоретический анализ ограничивался рамками гармонического приближения теории молекулярных колебаний. Такой подход не позволяет привлечь для построения структурно-динамических моделей рассматриваемых соединений экспериментальные данные по обертонам спектров. Учет ангармонизма колебаний осуществлялся процедурой масштабирования [10], возможности применимости которой подверглись анализу в работе [11].

Цель данного сообщения – построение структурно-динамических моделей 9,10-антрахинона, акридона, дибензо-*n*-диоксида и их тетраполихлорированных соединений на основе анализа колебательных спектров данных соединений в ангармоническом приближении. Для анализа поверхности адиабатического потенциала молекулярных соединений использовались прямые (*ab initio*) квантовые методы расчета геометрии и электронной структуры. Расчетным был выбран метод DFT/B3LYP/6-31G(d) [12], надежно зарекомендовавший себя при построении структурно-динамической модели базового соединения – антрацена [13].

Анализ ангармонических колебательных состояний. Построение структурно-динамических моделей исследуемых соединений осуществлялось в предположении плоской конфигурации молекул симметрии C_{2v} для акридона и D_{2h} для антрацена, 9,10 антахинона и DD-диоксида. При сопоставлении колебательных состояний использовались соотношения корреляции типов симметрии при переходе от группы D_{2h} к группе C_{2v} : $A_1, B_1 \rightarrow A_1$; $A_u, B_{1g} \rightarrow A_2$; $B_{2g}, B_{3u} \rightarrow B_1$; $B_{2u}, B_{3g} \rightarrow B_2$.

Квантовые расчеты геометрической структуры исследуемых соединений и имеющиеся экспериментальные данные представлены в табл.1. несут существенные. Влияние ангармонизма колебаний сказывается на третьем знаке мантииссы для длин валентных связей и на втором для валентных углов. Галоидозамещение сказывается аналогичным образом. Существенное изменение геометрии центрального цикла связано с заменой карбонильной группы в акридоне на фрагмент СН (последние колонки таблицы 1.)

Результаты проведенного исследования сопоставлены с результатами оптического эксперимента в таблицах 2,4. Анализ указанных таблиц позволяет сделать следующие выводы.

1. Изменение электронной структуры центрального фрагмента для базовых молекул (табл.2) несущественно сказывается на колебательных состояниях. Имеющееся различие частот кольцевых колебаний связано с кинематическими свойствами центрального кольца. Однако электрооптические свойства центрального фрагмента от соединения к соединению меняются так, что могут служить ориентиром при идентификации соединений. Ангармонические эффекты в данных соединениях существенной роли не играют, хотя их учет при теоретическом анализе колебательных спектров данного класса соединений приводит к лучшему согласию экспериментальных и расчетных данных для частот фундаментальных колебаний. Влиянием резонанса Ферми и Дарлинга –Деннисона [4] можно пренебречь. Его полностью перекрывают ангармонические поправки к колебательным состояниям, полученные во втором порядке ангармонической теории возмущения. При полном анализе колебательных состояний в задачах оберточной спектроскопии следует воспользоваться ангармоническими постоянными, приведенными для акридона в таблице 4. Ангармоничность, в основном, сказывается на валентных и деформационных колебаниях связей СН и NH.
2. Для предварительной оценки ангармоничности фундаментальных колебательных состояний ($\nu_{анг}$) согласно данным теоретического расчета колебательного спектра антрацена и дибензо-п-диоксина, акридона и их галоидозамещенных можно применить масштабирующее соотношение $\nu_{анг} = (0,9813 - 8,35 \cdot 10^{-6} \nu_{гип}) \cdot \nu_{гип}$ из работы [10].
3. Деформационные колебания связей С – С1 лежат в низкочастотной области спектра. Валентные колебания, согласно расчетам распределения потенциальной энергии по колебательным координатам и анализу форм нормальных колебаний, не вносят доминирующий вклад в те колебания, к которым их отнесли в таблице 3. Отнесение по форме низкочастотных колебаний носит относительный характер для всех неплоских колебаний ароматических колец
4. В таблицах не приведены данные о колебаниях связи С=О в акридоне. Согласно проведенным расчетам для всех типов хлорзамещенных акридона (от монохлорзамещенных до октохлорзамещенных) по частоте (~1660 см⁻¹), форме колебаний и интенсивностям в спектрах инфракрасного поглощения (ИК~229,5 КМ/Mole) и комбинационного рассеяния (КР ~224,2 Å⁴/AUM) это колебание является характеристическим. Идентифицировать акридон и его замещенные удобнее всего именно по данному колебанию и частоте валентного колебания связи NH, которое 300-350 см⁻¹ выше частот валентных колебаний связей СН.

Заключение. Выполнен полный теоретический анализ колебательных спектров полихлорированных дибензоциклов в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний.

Литература

1. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул // М.: Наука, 1970. 550 с.
2. Frisch M.J., et al. Revision B.03.. Pittsburg PA.: Gaussian Inc.
3. Березин К.В., Кривохижина Т.В., Нечаев В.В. // Опт. и спектр. 2005. Т.100, № 1. С.20.
4. Amat G., Nielsen H.H., Torrago G. Rotation-vibration of polyatomic molecules // N.Y. 1971. 580 с.
5. Элькин П.М. Квантовомеханический анализ эффектов ангармоничности в многоатомных молекулах Дисс. канд. физ.-мат. наук. Саратов, 2005.
6. Элькин П.М., Пулин В.Ф., Джалмухамбетова Е.А. // Вестник СГТУ. 2006. № 1(11). Выпуск 2. С.52-60.
7. Гаспилович Е.А. и др. // Успехи химии. 2000. Т. 69, №12. С.1128.

Таблица 1.
 Оптимизированные геометрические параметры антрацена, 9,10-антрахинона, акрилона, ДД-диоксина
 и их симметричных тетрахлорзамещенных аналогов (3,4,8,9-Cl₄^{*}).

Параметры	Антрацен		9,10-Антрахинон		ДД-Диоксин		Акрилон		Параметры		Акрилон		
	Эксл[1]	Расчет	Расчет*	Расчет	Расчет*	Эксл[1]	Расчет	Расчет*	Расчет	Расчет*	Расчет	Расчет*	
R(1,2)	1,399	1,404	1,400	1,492	1,492	1,38	1,381	1,378	1,479	1,479	R(3,4)	1,381	1,381
R(1,7)	-	1,088	1,087	1,226	1,226	-	-	-	1,232	1,229	R(4,12)	1,011	1,011
R(2,3)	1,436	1,445	1,443	1,409	1,409	1,4	1,400	1,399	1,413	1,411	-	1,413	1,411
R(2,17)	1,433	1,430	1,426	1,400	1,399	1,4	1,390	1,387	1,405	1,401	R(3,20)	1,408	1,404
R(17,18)	1,366	1,370	1,370	1,393	1,392	-	1,397	1,398	1,385	1,385	R(19,20)	1,386	1,387
R(18,19)	1,419	1,426	1,435	1,400	1,400	-	1,394	1,399	1,406	1,412	-	1,406	1,412
R(8,17)	-	1,088	1,085	1,085	1,085	1,08	1,086	-	1,085	1,084	R(11,20)	1,088	1,085
R(9,18)	-	1,087	1,746	1,087	1,086	-	1,086	1,745	1,086	1,746	R(10,19)	1,087	1,743
A(2,1,6)	121,00	121,83	121,31	117,50	117,49	116	116,43	116,18	115,52	115,08	A(3,4,5)	123,47	123,07
A(1,2,3)	119,50	119,08	119,34	121,25	121,26	122	121,78	121,91	120,86	121,08	A(2,3,4)	119,65	119,85
A(3,2,17)	118,61	118,59	118,64	119,73	119,71	-	120,08	120,07	119,02	119,17	A(2,3,20)	119,90	119,78
A(2,17,18)	120,57	120,97	121,22	120,16	120,17	-	119,88	120,14	121,05	121,30	A(3,20,19)	119,79	119,79
A(17,18,19)	120,62	120,43	120,14	120,11	120,11	-	120,04	119,79	119,43	119,12	A(18,19,20)	120,80	120,57
A(2,17,8)	-	118,45	119,28	118,32	118,24	118	118,45	119,30	117,15	117,87	A(11,20,3)	119,67	120,95
A(9,18,17)	-	120,15	119,31	119,89	119,89	-	119,54	118,43	120,47	119,54	A(10,19,20)	119,26	118,25

Длины валентных связей R(i,j) в Å, валентные углы A(i,j,k) в градусах.

Таблица 2. Интерпретация колебательного спектра антрацена, 9,10 антрахинона, ДД-диоксина, акрилона*

Тип спек	Форма колеб.	Антрацен				9,10-Антрахинон				ДД-диоксин				Акрилон			
		$V_{max}[l]$	ν_n	ν_{nh}	КР/ИК	$V_{max}[l]$	ν_n	ν_{nh}	КР/ИК	$V_{max}[l]$	ν_n	ν_{nh}	КР/ИК	$V_{max}[l]$	ν_n	ν_{nh}	ИК
AG	Q,B, γ	1561	1609	1573	86,20	1636	1598	7,56	1621	1673	1636	59,01	1557	1639	1586	15,92	168,8
AG	Q,B, γ	1480	1535	1501	110,8	1526	1487	4,35	1500	1552	1521	5,70	1490	1539	1490	17,05	2,54
AG	Q,B, γ	1414	1444	1408	737,8	1383	1351	7,73	-	1374	1341	16,98	1346	1380	1338	30,89	156,1
AG	Q,B, γ	1261	1304	1281	52,13	1206	1182	114,5	1226	1259	1237	155,7	1182	1294	1168	8,41	40,35
AG	Q,B, γ	1165	1200	1185	4,87	1184	1166	58,88	1154	1186	1171	7,88	1118	1144	1111	0,00	4,47
AG	Q,B, γ	1007	1040	1026	49,73	1061	1043	89,81	1030	1060	1042	48,18	1032	1060	1030	0,71	73,81
AG	Q,B, γ	755	766	755	60,37	695	687	15,22	726	742	733	18,70	707	718	701	0,06	15,98
AG	γ	601	642	636	1,31	481	477	24,53	564	574	566	1,56	550	542	529	1,61	15,41
AG	γ	396	399	395	25,45	365	361	2,79	398	399	395	28,49	383	385	377	4,49	10,38
AU	p	979	989	975	0	1014	1000	0	-	962	964	0	961	995	968	0,00	0,11
AU	p	860	872	857	0	920	904	0	-	858	853	0	848	865	842	0,00	0,50
AU	p,x	778	759	748	0	735	732	0	-	681	713	0	727	738	720	0,00	0,55
AU	x	-	508	501	0	500	496	0	-	551	549	0	536	530	518	0,00	0,35
AU	x _{loc}	126	124	119	0	115	111	0	-	126	123	0	-	125	123	0,00	0,00
BIG	p	949	958	953	0,28	994	982	0	-	929	925	3,10	957	965	940	0,00	0,36
BIG	p	755	776	764	10,37	787	775	0	748	765	757	2,54	754	773	754	0,00	4,58
BIG	p,x	480	489	480	0,64	454	446	0	450	458	452	2,02	-	465	454	0,00	0,03
BIG	p,x	217	239	234	6,38	230	227	0	278	274	270	11,86	250	247	242	0,00	9,19
BIU	Q,B, γ	1623	1688	1651	6,85	1646	1607	108,9	1628	1687	1647	1,60	1598	1668	1614	40,85	8,10
BIU	Q,B, γ	1462	1501	1472	1,22	1494	1460	0,38	1462	1517	1489	5,70	1457	1503	1456	0,09	0,53
BIU	Q,B, γ	1316	1348	1329	4,22	1296	1274	2,29	1290	1321	1299	0,57	1286	1315	1276	2,05	1,59
BIU	Q,B, γ	1269	1298	1283	8,22	1193	1173	11,80	-	1221	1202	9,29	1264	1203	1256	14,59	32,68
BIU	Q,B, γ	1148	1182	1166	4,67	1118	1100	0,01	1120	1141	1125	21,59	1158	1190	1156	32,98	9,35
BIU	Q,B, γ	906	918	908	1,73	805	795	0,23	854	862	850	19,98	858	878	855	0,12	4,53
BIU	γ	650	662	654	0,80	624	619	1,75	-	683	673	0,18	653	669	653	0,07	11,51
BIU	γ	234	235	234	1,29	229	227	0,79	-	241	236	1,51	234	233	228	0,53	0,59

Таблица 2.
Продолжение.

B2G	p	986	991	975	0,23	1016	1001	0,56	-	963	964	0,02	975	997	970	0,41	0,44
B2G	p _{с-γ}	894	920	899	3,65	132	131	4,17	-	-	-	-	-	153	149	0,21	2,43
B2G	p _с	848	851	836	3,30	929	917	7,58	-	858	849	10,84	867	869	847	0,51	5,72
B2G	p _{лх}	755	783	771	12,50	818	823	0,17	-	696	709	0,37	804	815	794	2,87	2,53
B2G	p _{лх}	577	591	582	0,10	667	658	0,36	-	556	553	0,08	673	685	669	18,55	0,97
B2G	χ	255	273	267	0,25	435	430	1,52	-	232	230	4,32	289	289	283	0,00	0,79
B2U	Q _{β,γ}	1536	1597	1557	4,46	1625	1586	0,31	1590	1644	1605	43,49	1530	1566	1528	177,1	7,52
B2U	Q _{β,γ}	1447	1501	1468	1,87	1516	1479	5,06	1495	1543	1508	655,3	1472	1513	1480	158,4	4,25
B2U	Q _{β,γ}	1398	1433	1402	0,59	1373	1345	48,84	1305	1348	1318	98,59	1374	1392	1361	27,17	8,96
B2U	Q _{β,γ}	1344	1394	1374	3,99	1319	1289	628,74	1300	1338	1308	557,5	1320	1333	1304	48,92	1,13
B2U	Q _{β,γ}	1165	1200	1182	1,64	1193	1173	12,04	1154	1186	1171	0,74	1163	1185	1171	0,03	0,34
B2U	Q _{β,γ}	1126	1175	1163	1,32	1068	1051	0,91	-	-	-	-	1102	1126	1108	15,79	1,74
B2U	Q _{β,γ}	999	1036	1023	3,94	959	950	79,95	1030	1061	1044	9,54	937	948	938	28,90	0,02
B2U	p _{сγ}	811	826	816	0,00	395	398	28,69	830	855	841	51,88	333	326	326	13,73	14,02
B2U	γ	620	618	609	8,18	640	635	9,60	610	624	619	1,90	626	643	637	7,83	0,01
B3G	Q _{β,γ}	1634	1685	1648	1,69	1651	1612	158,47	-	-	-	-	1614	1672	1631	284,4	14,48
B3G	Q _{β,γ}	1596	1641	1608	8,75	1502	1467	4,33	1586	1639	1604	50,53	1570	1633	1598	0,00	1,88
B3G	Q _{β,γ}	1403	1428	1401	3,14	1336	1302	31,52	-	1496	1467	2,28	1420	1451	1420	8,97	1,40
B3G	Q _{β,γ}	1304	1308	1293	0,01	1244	1222	10,25	-	1303	1283	0,14	1264	1288	1261	1,51	0,00
B3G	Q _{β,γ}	1181	1223	1206	40,94	1117	1092	3,18	1192	1214	1192	11,49	1205	1232	1210	1,98	13,06
B3G	Q _{β,γ}	1130	1135	1116	0,74	693	687	0,32	1094	1120	1100	0,70	1020	1061	1047	5,97	0,11
B3G	Q _{β,γ}	929	928	918	0,17	937	925	6,61	-	904	895	4,47	887	899	891	1,73	0,18
B3G	γ	523	534	532	11,31	422	418	0,88	534	543	540	5,63	591	600	596	0,02	1,60
B3G	γ	369	394	393	4,06	302	302	1,87	-	442	440	2,76	437	438	434	2,50	7,65
B3U	p	954	963	958	6,54	998	985	3,15	922	929	926	9,15	948	966	941	1,25	0,98
B3U	p	883	893	886	54,55	828	817	21,26	743	763	755	121,8	750	769	749	94,12	0,02
B3U	p _{сγ}	727	746	735	60,32	721	711	92,86	-	-	-	-	-	557	544	15,49	0,34
B3U	χ, p _{сγ}	468	486	476	12,76	162	159	1,99	450	466	458	1,77	475	482	471	72,74	0,52
B3U	p _{лх}	386	389	381	0,08	413	407	0,02	-	304	302	0,16	403	419	410	0,97	0,18
B3U	χ	108	93	90	0,86	50	43	6,03	-	36	38	1,66	-	67	66	1,89	0,61

* Интенсивности в спектрах ИК имеют размерность КМ/моле, в спектрах КР – Å²/АУМ, частота колебаний – в см⁻¹.

Таблица 3

Интерпретация колебательного спектра тетрахлор замещенных 9,10 антрахинона,
DD диоксина, акридона

Тип сим	Форма колеб	9,10 антрахинон		DD диоксина			Акридон		
				ν_{exp}	ν_{anh}	КР/ИК	ν_{anh}^*	ИК	КР
AG	Q, β , γ	1562	42,65	1649	1595	148,3	1564	38,25	488,4
AG	Q, β , γ	1461	23,35	1534	1486	20,30	1463	14,65	6,22
AG	Q, β , γ	1319	1,43	1347	1307	2,58	1316	28,13	197,5
AG	Q, β , γ	1183	333,5	1269	1232	244,7	1235	23,94	53,48
AG	Q, β , γ	1115	36,21	1139	1107	14,85	1110	0,65	26,51
AG	Q, β , γ	699	19,80	763	744	20,08	701	0,70	46,55
AG	γ , Q _{CCl}	628	24,99	666	650	16,62	637	1,61	13,92
AG	γ _{CH}	459	42,68	559	545	4,46	526	3,43	22,64
AG	γ , Q _{CCl}	242	3,60	258	252	19,31	246	1,14	9,14
AG	β _{CCl}	182	4,85	185	181	7,26	182	0,07	5,81
AU	ρ	912	0	853	831	0	917	0	0,60
AU	ρ , χ	693	0	646	630	0	685	0	0,55
AU	ρ , χ	599	0	625	610	0	611	0	0,03
AU	ρ _{CCl}	204	0	223	218	0	212	0	0,02
AU	χ _{CC}	46	0	50	49	0	48	0	0,00
B1G	ρ	921	0,00	883	860	1,14	827	0,00	0,01
B1G	ρ , χ	451	0,78	452	442	1,96	454	0,00	0,07
B1G	χ	357	3,10	382	373	4,83	366	0,00	1,92
B1G	ρ _{CCl}	123	1,35	139	136	1,16	129	0,00	0,64
B1U	Q, β , γ	1576	237,6	1684	1629	3,47	1597	78,17	11,10
B1U	Q, β , γ	1354	12,46	1428	1384	32,00	1376	15,70	0,16
B1U	Q, β , γ	1235	1,24	1267	1230	12,20	1256	43,10	45,7
B1U	Q, β , γ	1114	8,61	1195	1160	70,94	1145	0,05	95,47
B1U	γ , Q _{CCl}	890	102,2	937	912	34,22	916	82,13	1,88
B1U	Q, β , γ	692	11,22	794	774	30,13	785	18,27	8,86
B1U	γ _{CC}	485	6,25	500	489	11,14	482	6,49	0,56
B1U	γ , Q _{CCl}	309	0,00	327	320	0,03	313	0,04	1,43
B1U	β _{CCl}	106	0,13	113	111	0,10	108	0,29	0,05
B2G	ρ	921	6,49	-	-	-	827	45,17	3,46
B2G	ρ	787	0,00	854	832	7,99	660	2,39	1,93
B2G	ρ , χ	668	0,86	665	649	0,30	605	2,66	0,01
B2G	ρ , χ	510	0,56	624	609	0,34	434	0,36	444
B2G	ρ _{CCl}	198	1,90	285	279	2,76	246	0,07	0,62
B2G	χ	72	0,10	114	112	0,91	83	2,87	0,60

Таблица 3. Продолжение.

B2U	Q, β, γ	1543	29,97	-	1568	88,01	1609	480,1	51,96
B2U	Q, β, γ	1459	8,21	-	1456	1280,9	1489	182,2	20,25
B2U	Q, β, γ	1308	99,96	-	1312	420,2	1329	10,07	13,18
B2U	Q, β, γ	1280	1303,5	-	-	55,61	1253	0,00	0,33
B2U	γ, Q _{CCl}	1118	75,43	1114	1103	217,7	1111	136,1	0,00
B2U	Q, β, γ	980	29,61	876	877	199,6	929	21,89	0,04
B2U	β _{CV}	338	4,21				827	45,17	3,46
B2U	γ	677	39,95	680	675	21,54	673	47,48	0,01
B2U	γ	510	134,4	450	438	20,39	477	58,61	0,75
B2U	β _{CCCl}	199	0,19	-	196	0,19	196	1,44	0,01
B3G	Q, β, γ	1580	414,4	-	1577	102,7	1561	4,68	5,52
B3G	Q, β, γ	1387	17,04	-	1358	2,77	1358	37,15	3,54
B3G	Q, β, γ	1225	24,14	-	1216	0,35	1226	107,6	2,59
B3G	Q, β, γ	1185	87,30	-	1155	11,73	1192	65,10	8,14
B3G	γ, Q _{CCl}	986	2,39	985	965	0,43	983	12,79	0,76
B3G	γ	738	3,47	628	636	0,01	680	5,13	0,01
B3G	γ	519	0,67	-	530	3,26	529	0,04	2,35
B3G	γ, Q _{CCl}	461	0,27	383	384	5,34	416	11,12	2,06
B3G	γ	301	1,46				352	0,41	0,36
B3G	β _{CCl}	189	0,85	-	225	1,49	207	3,38	0,45
B3U	ρ	931	36,82	884	861	79,52	923	18,93	2,42
B3U	ρ _{XY, X}	741	30,85	-	-	-	778	8,35	0,21
B3U	ρ, X	439	4,66	460	449	3,08	473	95,29	0,47
B3U	ρ _{CCl}	278	0,89	393	384	4,14	352	0,41	0,36
B3U	χ	117	8,36	173	169	1,80	164	0,73	1,30
B3U	χ _{CC}	28	0,16	21	20	0,08	33	0,06	0,04

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ МЕТАЛОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ M(MDA)² (M=Be, Mg, Ca, Ni; MDA=C₃O₂H₃)

Джалмухамбетова Е.А., Эрман М.А.

Астраханский государственный технический университет

На основании прямых квантовых расчетах предложены структурно динамические модели металлоорганических комплексов M(mda)² (M=Be, Mg, Ca, Ni; mda=C₃O₂H₃). Исследованы конформационные свойства соединений.

Введение. Экспериментальное исследование конформационных свойств хелатных фрагментов лигандов M(mda)₂ (M=Be, Mg, Ca; mda=C₃O₂H₃) связано, в основном, с электронографическими методами. Достаточно сослаться на работу [1]. Применение методов оптической физики для исследования указанных свойств комплексов, в частности колебательной спектроскопии в периодической литературе освещается весьма редко. Так в работе [2], завершающий цикл работ по исследованию инфракрасных спектров хелатных соединений, содержащих в качестве лиганда дополнительно к выше указанным и M=Cu, Co, Ni, Pd, предпринята попытка связать конформационные свойства исследуемых соединений с параметрами наблюдаемых экспериментальных полос в области 400-1500 см⁻¹. Для этого в рамках классической теории молекулярных колебаний было проведен теоретический анализ

ИК спектров. Возможности таких теоретических исследований, их зависимость от исходных приближений в выборе гармонических силовых полей подробно описаны в диссертации [3].

Неэмпирическое исследование строения комплексов $M(mda)_2$ ($M=Be, Mg, Ca$; $mda=C_3O_2H_3$), предпринятое в работе [1], осуществлено в рамках метода Хартри Фока [4] с учетом корреляции электронов по теории возмущения Меллера-Плессе 2-го порядка с использованием валентно-трехэкспонентных базисов, дополненных поляризационными функциями [5]. Представленные в работе теоретические данные по колебательным спектрам исследуемых комплексов получены в гармоническом приближении теории молекулярных колебаний для $M=Be, Mg, Ca$. Приведенные значения силовых постоянных, отвечающих за взаимодействие фрагментов mda приведены в координатах симметрии, соответствующих выбранной пространственной конфигурации. Поэтому они несут лишь качественную информацию, а их физический смысл остается неясным без перехода к естественным колебательным координатам – длинам связей и валентным углам.

Для построения структурно-динамических моделей металорганических комплексов $M(mda)_2$ ($M=Be, Mg, Ca, Ni$; $mda=C_3O_2H_3$) мы предпочли DFT квантовые методы расчета геометрической структуры, адиабатического потенциала и колебательных спектров сложных молекулярных соединений, надежно зарекомендовавшие себя в многочисленных подобных расчетах для соединений различного класса, в том числе содержащих шестичленные гетероциклы [6]. При этом исследование осуществлено в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний, что позволяет выявить влияние резонансных эффектов.

Плоский шестичленный фрагмент $C_1C_2O_3M_4O_5C_6$ имеет симметрию C_{2v} , атомы водорода связаны с атомами углерода. Выбор системы независимых координат симметрии для решения обратных колебательных задач и отнесения колебаний по форме осуществлялся по традиционной схеме для азациклов [3]. Именно такой подход позволяет сравнить гармонические силовые постоянные шестичленных фрагментов в различных молекулярных соединениях, выявить их поведение при замещении атомов кольца. Более того, в предсказательных расчетах появляется возможность контроля получаемых результатов на основе разумного физического предположения о консервативности силовых полей замкнутых циклов [3].

Моделирование структуры и спектров осуществлялось для трех пространственных расположений шестичленных фрагментов: Комплекс $M(mda)_2$ имеет плоскую структуру (симметрия D_{2h}), плоскости фрагментов перпендикулярны (симметрия D_{2d}), плоскости фрагментов расположены под углом $\varphi=45^\circ$ (симметрия C_1).

Результаты квантового расчета структуры и колебательных спектров комплексов $M(mda)_2$ в рамках гибридного функционала плотности B3LYP/6-31G(d)* представлены в табл.1-5. Они позволяют сделать следующие выводы.

1. Для $M=Be, Mg, Ca, Zn$ предположение плоской структуры комплекса $M(mda)_2$ приводит к отрицательным значениям частот фундаментальных колебаний. Эта пространственная конфигурация энергетически менее выгодна, что согласуется с выводами работы [1]. Однако и асимметричная модель ($\varphi=45^\circ$) имеет право на существование, что в рамках квантового метода Хартри-Фока не проявлялось. Более того, формы адиабатического потенциала практически совпадают, что подтверждается расчетами частот колебаний табл.3. Конформационные свойства сказываются на интенсивностях ряда колебательных полос в спектрах ИК и КР, что можно использовать в задачах идентификации пространственных структур исследуемого класса соединений.
2. Оптимизированные геометрические параметры фрагментов, приведены в табл.1. Они указывают на заметное различие в значениях валентных углов. Особенно это касается угла OMO .
3. Использование ангармонического приближения в расчете спектральных молекулярных параметров приводит к улучшению согласия (ν_{anh}) с

экспериментальными (v_{exp}) данными по частотам колебаний (Табл.3). Особенно это сказывается, как и следовало ожидать, на валентных и деформационных колебаниях связей С–Н. Следует отметить разницу $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ для валентных колебаний связей $\text{C}_1\text{--H}_7$, как результат замены атома углерода шестичленного фрагмента на кислород. Это согласуется с изменением длины валентной связи $\text{C}_2\text{--H}_8$ и укладывается в рамки эмпирической и теоретической закономерности в поведении силовых постоянных связей при изменении её длины.

4. Согласно модельным расчетам, для $\text{M}=\text{Ni}$ предпочтение следует отдать именно плоской структуре комплекса. Несимметричная модель в исходном приближении ($\varphi=45^\circ$) после оптимизации геометрии приходит к плоской конфигурации, причем значения рассчитанных молекулярных параметров практически совпадают. Этот факт можно объяснить строением электронной оболочки атома никеля. Достоверность полученных результатов подтверждается расчетами колебательных спектров метилзамещенного $\text{Ni}(\text{mda})_2$ комплекса. Эти результаты сопоставлены с экспериментом в таблице 5.
5. Масштабирующее соотношение из работы [7] позволяет предсказать влияние ангармоничности на характер поведения колебательных частот. Резонансы Ферми на формирование спектра существенного влияния не оказывают (см. табл.3). Для полного анализа колебательных спектров (задачи оберточной спектроскопии) можно использовать ангармонические постоянные из табл.2.

Заключение. На основании прямых квантовых расчетов предложены структурно динамические модели металлоорганических комплексов $\text{M}(\text{mda})_2$ ($\text{M}=\text{Be, Mg, Ca, Ni}$; $\text{mda}=\text{C}_3\text{O}_2\text{H}_3$). Исследованы конформационные свойства соединений.

Таблица 1.
Геометрические параметры комплексов $\text{M}(\text{mda})_2^*$

Комплексы	C_1C_2	C_1H_7	C_2O_3	C_2H_8	O_3M_4	$\text{A}_{2,1,6}$	$\text{A}_{1,2,3}$	$\text{A}_{1,2,8}$	$\text{A}_{3,4,5}$
$\text{Be} (\text{D}_{2h})$	1,394	1,083	1,272	1,099	1,710	116,92	124,46	119,54	94,25
$\text{Be} (\text{D}_{2d})$	1,398	1,083	1,274	1,097	1,629	119,41	124,99	119,06	107,23
$\text{Be} (\text{D}_{2d})_{\text{anh}}$	1,398	1,083	1,275	1,97	1,629	119,45	124,96	118,95	107,22
$\text{Mg} (\text{D}_{2h})$	1,402	1,085	1,271	1,100	1,991	122,22	126,54	117,45	88,97
$\text{Mg} (\text{D}_{2d})$	1,400	1,085	1,273	1,100	1,969	123,92	127,09	117,04	93,77
$\text{Ca} (\text{D}_{2h})$	1,405	1,086	1,268	1,104	2,300	124,77	127,49	116,07	78,95
$\text{Ca} (\text{D}_{2d})$	1,406	1,086	1,269	1,103	2,293	125,74	127,86	115,80	80,88
$\text{Zn} (\text{D}_{2h})$	1,399	1,085	1,272	1,101	1,970	122,62	127,03	117,47	91,56
$\text{Zn} (\text{D}_{2d})$	1,401	1,085	1,274	1,100	1,944	124,62	127,82	116,95	97,75
$\text{Ni} (\text{D}_{2h})$	1,395	1,084	1,273	1,097	1,835	120,05	126,43	118,84	94,91
$\text{Ni} (\text{D}_{2d})$	1,400	1,083	1,279	1,097	1,832	121,69	124,67	120,56	94,57

*Длины валентных связей в Å, значения валентных углов в °.

Литература

1. Слизнев В.В., Лапшина С.Б., Гиричев Г.В. // Ж. Структ. Химии. 2004. Т.45. № 4. С.611.
2. Nakamoto K., McCarthy P., Martell A.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V.83. P. 1272.
3. Березин В.И. Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений. Дисс. докт. физ.-мат. наук. Саратов, 1983.
4. Слетер Дж. Электронная структура молекул. М. Мир. 1965. 587 с.
5. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул // Феникс. 1997. 560с

6. Пулин В.Ф., Элькин М.Д., Березин В.И. Исследование динамики молекулярных соединений различных классов // Саратов, СГТУ.2002. 569 с.
7. Элькин П.М. Квантовомеханический анализ эффектов ангармоничности в многоатомных молекулах. Дисс. канд. физ.-мат. наук. Саратов, 2005.

Таблица 2
Ангармонические постоянные комплекса $\text{Be}(\text{mda})_2$ (в см^{-1})*

$i;j$	X_{ij}	$i;j$	X_{ij}	$i;j$	X_{ij}	$i;j$	X_{ij}	$i;j$	X_{ij}
1;1	-30,37	7;5	-5,90	10;6	-38,00	14;7	9,45	19;9	-5,73
2;1	-121,58	7;6	-14,73	11;6	-29,13	14;8	22,48	19;10	-5,73
2;2	-30,40	8;3	-28,24	11;10	22,53	14;9	-5,98	20;9	-5,91
3;3	-16,39	8;4	19,80	12;6	-29,13	14;10	-5,98	20;10	-5,91
4;3	-66,67	8;5	19,80	12;9	22,53	15;4	11,90	23;4	-5,99
4;4	-33,40	8;6	-24,03	12;11	-7,77	15;5	5,51	24;5	-5,99
5;3	-66,67	8;7	-5,55	13;3	-15,99	15;8	-29,23	28;1	-7,51
5;5	-33,40	9;1	7,80	13;6	-25,46	16;4	5,51	28;2	-7,56
6;3	-66,15	9;2	7,81	13;7	9,18	16;5	11,90	29;1	-7,51
6;4	-66,84	9;3	-7,91	13;8	18,59	16;8	-29,23	29;2	-7,56
6;5	-66,84	9;6	-38,00	13;9	-6,74	17;1	-7,15	34;30	-6,20
6;6	-16,46	10;1	7,80	13;10	-6,74	17;2	-7,17	34;31	-6,20
7;3	-14,23	10;2	7,81	14;3	-29,42	18;1	-7,15		
7;4	-5,90	10;3	-7,91	14;6	-16,44	18;2	-7,17		

* Приведены ангармонические силовые постоянные, превышающие по абсолютной величине значение в 5см^{-1} .

Таблица 3
Интерпретация колебательных спектров $Be(mda)_2$ комплексов для молекул C₁ и D_{2d}

№	Тип см.	Форма	$\nu_{exp}[2]$	ν_h	ν_r	ν_{mh}	$\nu_{m'}$	ИК	КР	ν_h	ИК	КР
3	A1	Q_{CO_2}, β	-	1707	1704	1667	1648	0,00	2,21	1707	0,00	2,19
4	A1	β	-	1433	1428	1398	1384	0,00	48,60	1434	0,00	48,67
5	A1	Q_{CC}	-	1056	1053	1030	1024	0,00	14,95	1059	0,00	41,46
6	A1	γ	-	944	943	934	918	0,00	5,05	944	0,00	5,06
7	A1	Q_{OBe}	-	498	499	490	487	0,00	4,10	499	0,00	4,11
8	A1	γ_{Be}	-	222	222	218	217	0,00	0,72	221	0,00	0,72
9	A2	ρ	-	1053	1054	1030	1025	0,00	0,00	1053	0,00	0,00
10	A2	χ_{CO}	-	309	308	300	302	0,00	0,00	310	0,00	0,00
11	B1	ρ	1040	1058	1054	1037	1025	7,65	41,47	1054	0,00	4,88
12	B1	χ_{CC}	-	336	336	331	328	0,00	4,70	337	0,00	4,75
13	B1	χ	-	133	133	130	131	0,00	12,41	134	0,00	12,37
16	B2	Q_{CC}, β	1571	1686	1682	1645	1627	789,4	0,05	1686	780,9	0,05
17	B2	β	1387	1429	1423	1393	1380	301,9	0,00	1429	309,33	0,00
18	B2	Q_{CC}, β	-	1054	1056	1043	1027	0,00	4,89	1056	8,58	14,94
19	B2	β, γ	965	957	957	944	931	141,3	2,44	957	140,4	2,45
20	B2	Q_{OBe}	824	844	844	820	822	478,7	0,34	845	476,5	0,36
21	B2	γ	-	430	430	422	420	0,01	2,14	430	0,00	2,14
23	E	β	1530	1567	1564	1521	1515	427,8	12,20	1566	425,58	12,34
24	E	Q_{CC}, β'	1387	1529	1525	1492	1477	1,44	1,26	1529	0,42	1,13
25	E	β	1185	1383	1378	1352	1336	99,84	0,08	1384	102,9	0,08
26	E	β	1040	1142	1139	1127	1106	4,85	10,52	1142	4,75	10,52
27	E	ρ, χ	965	999	1002	982	975	2,27	2,86	999	2,37	2,85
28	E	ρ, χ	780	793	794	782	774	9,48	1,66	794	9,93	1,69
29	E	γ, χ	720	738	739	708	720	37,96	2,19	738	38,55	2,15
30	E	β	500	525	525	520	513	8,94	3,61	526	8,65	3,62
31	E	ρ, χ	423	451	452	443	442	21,84	0,31	452	22,46	0,30
32	E	ρ, χ	-	277	277	272	271	0,31	0,00	277	0,30	0,00
33	E	$\chi\chi$	-	49	49	52	48	5,69	4,59	56	5,71	4,59

Таблица 4
Интерпретация колебательных спектров $M(mda)_2$ комплексов
 $M=Be, Mg, Ca, Zn$ (Модель D_{2d})*

№	Тип сим	Форма колеб	Be		Mg		Ca		Zn	
			$\nu_{\text{выч}}$	КР/ИК	$\nu_{\text{выч}}$	КР/ИК	$\nu_{\text{выч}}$	КР/ИК	$\nu_{\text{выч}}$	КР/ИК
1	A1	ν_{CH}	3239	241,1	3218	234,8	3205	233,8	3219	253,2
2	A1	ν_{CH}	3091	241,7	3054	233,4	3015	231,3	3061	280,1
3	A1	$\nu_{\text{Cсc}}, \gamma$	1707	2,19	1702	3,33	1707	4,63	1702	1,62
4	A1	β_{CCH}	1434	48,67	1436	37,66	1440	42,93	1434	33,60
5	A1	$\nu_{\text{Cсc}}$	1059	41,46	1020	42,29	1002	45,71	1017	37,54
6	A1	$\nu_{\text{Cсc}}, \gamma$	944	5,06	929	4,25	923	2,11	928	5,10
7	A1	ν_{Ox}	499	4,11	407	4,85	344	3,13	449	7,43
8	A1	ν_{OxO}	221	0,72	167	0,77	149	1,16	166	1,38
9	A2	R_{CH}	1053	0,00	1054	0,00	1053	0,00	1056	0,00
10	A2	χ	310	0,00	274	0,00	248	0,00	283	0,00
11	B1	R_{CH}	1054	4,88	1055	4,29	1053	4,25	1056	4,77
12	B1	χ	337	4,75	280	7,92	251	8,52	287	7,96
13	B1	χ	134	12,37	64	10,36	39	10,68	66	10,32
14	B2	ν_{CH}	3239	10,13	3218	16,56	3205	26,11	3219	15,62
15	B2	ν_{CH}	3089	92,48	3053	129,7	3014	186,5	3060	133,9
16	B2	$\nu_{\text{Cсc}}, \gamma$	1686	780,9	1687	865,9	1696	947,4	1684	918,5
17	B2	β_{CCH}	1429	309,3	1435	241,1	1439	219,4	1433	203,5
18	B2	$\nu_{\text{Cсc}}, \gamma$	1056	8,58	1019	11,02	1002	13,83	1016	9,35
19	B2	$\nu_{\text{Cсc}}, \gamma$	957	140,4	929	17,78	923	10,60	928	17,85
20	B2	ν_{Ox}	845	476,5	581	211,6	456	186,1	478	88,68
21	B2	β_{COx}	430	0,00	292	20,81	229	13,49	249	36,27
22	E	ν_{CH}	3089	87,91	3052	99,15	3012	130,47	3059	97,91
23	E	$\nu_{\text{Cсc}}, \gamma$	1566	425,6	1560	496,3	1571	472,6	1556	439,9
24	E	$\nu_{\text{Cсc}}, \gamma$	1529	0,42	1535	0,41	1538	77,13	1531	8,20
25	E	β_{CCH}	1384	102,9	1397	135,1	1404	139,9	1399	122,3
26	E	$\nu_{\text{Cсc}}, \beta$	1142	4,75	1164	3,96	1173	5,16	1168	3,28
27	E	R_{CH}	999	2,37	999	2,87	997	4,16	999	2,81
28	E	R_{x}	794	9,93	806	12,20	806	11,78	805	12,53
29	E	γ, ν_{CCO}	738	38,55	522	50,08	499	38,44	532	38,27
30	E	γ, ν_{CCO}	526	8,65	442	12,79	390	34,35	405	31,00
31	E	χ	452	22,46	404	19,22	334	12,05	368	1,15
32	E	R_{CH}	277	0,30	172	10,97	121	24,65	170	7,46
33	E	χ	56	5,71	46	1,73	36	0,26	49	2,21

* Курсив относится к спектрам ИК.

Размерность частот колебаний см^{-1} , интенсивностей в спектрах комбинационного рассеяния (КР) размерность $\text{A}^{**4}/\text{AMU}$, , в спектрах ИК – KM/Mole

Таблица 5
Интерпретация колебательных спектров Ni(mda*(CH₃)₂)₂ комплексов

№	Тип сим	Форма колебан.	Ni(mda)				Ni(mda*(CH ₃) ₂) ₂ **			
			v _h	v _{ah}	v _m	ИК	v _{exp} [2]	v _h	v _m	ИК
1	AG	q _{CH}	3232	3098	3084	0,00	-	3231	3084	4,81
2	AG	q _{CH}	3082	2916	2945	0,00	-	1651	1597	0,00
3	AG	Q _{CC} , Q _{CO}	1680	1640	1625	0,00	-	1332	1292	0,00
4	AG	β _{OCH}	1422	1395	1379	0,00	-	984	958	0,00
5	AG	Q _{CC}	1053	1045	1024	0,00	-	703	686	0,00
6	AG	γ _{CCC}	943	927	918	0,00	-	479	468	0,00
7	AG	Q _{ONi}	497	493	486	0,00	-	283	277	0,00
8	AG	γ _{ONiO}	265	264	260	0,00	-	223	218	0,00
9	AU	R _{CH}	1026	1007	998	0,00	-	177	174	0,00
10	AU	χ _{CO}	319	312	312	0,00	-	161	158	0,05
11	AU	χχ	62	62	60	0,00	-	31	31	0,00
12	B1G	R _{CH}	1026	1007	998	0,00	-	168	165	0,00
13	B1G	χ _{CC}	303	296	296	0,00	-	121	118	0,00
14	B1U	q _{CH}	3231	3098	3084	13,67	-	3231	3083	18,06
15	B1U	q _{CH}	3081	2901	2944	86,49	1598	1631	1578	774,95
16	B1U	Q _{CC} , β _{CCH}	1665	1626	1611	619,3	1261	1328	1288	69,66
17	B1U	β _{CCH}	1414	1387	1370	116,7	(944)	983	956	4,56
18	B1U	Q _{CC} , β _{CCH}	1049	1037	1020	0,68	666	699	682	18,65
19	B1U	γ _{CONi} , β _{CCH}	944	931	919	20,50	452	497	485	56,76
20	B1U	Q _{ONi}	517	510	506	70,55	-	359	351	10,86
21	B1U	γ _{CONi}	346	340	338	2,94	-	263	258	0,00
22	B2G	ρ,χ	980	963	954	0,00	-	796	776	1,27
23	B2G	ρ,χ	793	777	773	0,00	-	671	655	0,00
24	B2G	ρ,χ	477	472	466	0,00	-	555	542	0,00
25	B2G	χ	123	118	120	0,00	-	147	144	0,00
26	B2U	q _{CH}	3081	2926	2944	122,9	1514	1578	1527	666,26
27	B2U	β _{CH}	1541	1501	1492	510,7	1453	1474	1428	409,57
28	B2U	Q _{CC} , β _{CCH}	1520	1488	1472	66,30	1198	1231	1195	29,96
29	B2U	Q _{CC} , β _{CCH}	1392	1366	1350	96,04	(904)	962	936	16,03
30	B2U	Q _{CC} , β _{CCH}	1142	1131	1110	8,98	666	712	694	38,00
31	B2U	Q _{CO} , γ _{CONi}	668	656	652	45,83	427	459	449	4,41
32	B2U	γ _{CCO} , γ _{CONi}	496	490	484	1,77	(373)	385	376	2,94
33	B2U	γ _{ONiO}	180	170	176	7,43	-	113	111	3,69
34	B3G	q _{CH}	3080	2973	2944	0,00	-	1576	1525	0,12
35	B3G	β _{CH}	1539	1500	1490	0,00	-	1464	1418	0,00
36	B3G	Q _{CC} , β _{CCH}	1514	1482	1466	0,00	-	1227	1192	0,00
37	B3G	Q _{CC} , β _{CCH}	1383	1357	1341	0,00	-	957	931	0,00
38	B3G	Q _{CC} , β _{CCH}	1139	1129	1107	0,00	(614)	621	606	0,00
39	B3G	γ _{CCO} , γ _{CONi}	559	550	546	0,00	-	418	409	0,00
40	B3G	γ _{CCO} , γ _{CONi}	407	401	398	0,00	(255)	270	264	0,00
41	B3U	ρ,χ	983	967	956	0,77	764	796	776	27,63
42	B3U	ρ,χ	794	777	773	29,16	666	676	659	14,79
43	B3U	ρ,χ	517	510	505	73,24	563	556	543	0,00
44	B3U	χ	246	243	241	0,97	(290)	287	281	12,75
45	B3U	χ	53	46	52	5,50	-	40	39	3,96

* В круглых скобках расчетные значения частот из работы [2]

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ 2-, 3-, И 4-БИФЕНИЛМЕТАНОЛОВ

Бабков Л. М.¹, Давыдова Н. А.², Баран Я.³, Успенский К.Е.¹

¹Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

²Институт физики НАН Украины, Киев

³Институт низких температур и структурных исследований ПАН, Вроцлав, Польша

По экспериментальным ИК спектрам образцов 2-, 3- и 4-бифенилметанолов в твердокристаллическом и 2-бифенилметанола в аморфном состояниях установлено наличие в них водородной связи. Методом теории функционалов плотности (V3LYP/6-31G*) рассчитаны структуры, энергии, дипольные моменты, поляризуемости, частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении и интенсивности в ИК спектрах и спектрах КР молекул 2-, 3- и 4-бифенилметанолов и их комплексов с водородными связями. На основе анализа экспериментальных спектров и результатов расчетов сделаны выводы об особенностях кристаллических структур 2-, 3- и 4-бифенилметанолов, структуры стеклофазы 2-бифенилметанола и динамики их молекулярных систем, обусловленных влиянием водородной связи.

Введение

Исследование структуры и динамики 2-, 3- и 4-бифенилметанолов (2-, 3- и 4БФМ) продолжает цикл работ, начатых с 2БФМ. Это вещество, обладающее способностью к стеклованию. Оно используется для изучения стеклофазы. Механизм перехода к этому состоянию ещё далек от полного понимания [1]. В работе [2] при комнатной температуре измерены ИК спектры и спектры КР 2БФМ в твердокристаллическом (ТК) состоянии и проведен расчет ИК спектра на основе полуклассической теории по методу фрагментов [3], реализованного в комплексе программ LEV-100, дана интерпретация колебательных спектров, сделан вывод об образовании водородных связей, предложена вероятная модель молекулярного конформера. В работе [4] более подробно исследовано влияние водородной связи на структуру 2БФМ. В [5] методом рентгеноструктурного анализа (РСА) определена кристаллическая структура 2БФМ и на основе анализа колебательных спектров, измеренных в широком интервале температур, изучен процесс кристаллизации. С использованием метода V3LYP в базисе 6-31G* программного пакета GAUSSIAN'03 [6] в работах [7, 8] рассчитаны структуры фрагментов, из которых состоит Н-комплекс в кристаллическом 2БФМ, их колебательные спектры и подробно представлены данные РСА. В [9] проведено моделирование структуры и колебательных спектров тетрамера молекул 2БФМ, образованного водородными связями. На основе полученных в [7-9] результатов интерпретированы колебательные спектры 2БФМ, измеренные при комнатной температуре. В [10] представлены колебательные спектры кристаллических образцов 2-, 3- и 4БФМ, измеренные при комнатной температуре.

Целью данной работы является выявление особенностей структуры ТК фазы в ряду родственных соединений: 2-, 3-, 4БФМ - и стеклофазы в 2БФМ, обусловленных образованием водородной связи, и изучение влияния водородной связи на колебательные спектры указанных веществ на основе молекулярного моделирования.

1. Эксперимент и моделирование

Экспериментальная часть исследований 2БФМ подробно описана в работах [5, 7, 8]. Она базировалась на методах колебательной спектроскопии и РСА. В настоящей работе использованы полученные в [5, 7, 8] экспериментальные данные, а также данные по ИК спектрам кристаллических образцов 2-, 3- и 4БФМ, измеренным при комнатной температуре, из базы данных по колебательным спектрам органических соединений [10]. Моделирование молекулярных систем исследуемых соединений было проведено методом теории функционала плотности (V3LYP/6-31G(d)) с помощью программного пакета GAUSSIAN'03 для Windows [6]. Минимизация энергий, оптимизации геометрий, расчеты

электрооптических, механических параметров и колебательных спектров проводились для свободных молекул 2-, 3-, 4БФМ и их циклических тетрамеров, которые по предположению авторов образуются в ТК состоянии (рис.1). Для подтверждения предположения о возможности реализации в стеклофазе 2БФМ наряду с тетрамерами других Н-комплексов, определяющих ее строение и состав, проведено моделирование структур вероятных молекулярных систем с Н-связью (замкнутые димер и тример, фрагменты цепочечного ассоциата) и рассчитаны их (за исключением тримера) колебательные спектры. Расхождение значений вычисленных и измеренных частот колебательных спектров не превышает 4%. Для его устранения проведено масштабирование частот по методу [11]. Для пересчета КР активностей в дифференциальные сечения рассеяния использовалась формула, из работы [12].

2. Результаты и обсуждение

Результаты РСА 2БФМ представлены и обсуждены в работах [5, 7, 8]. В соответствии с ними в ТК образце реализована триклинная модификация, в элементарной ячейке молекулы объединены в тетрамеры водородными связями. В соответствии с результатами моделирования свободная молекула 2БФМ может существовать в виде двух конформеров, А и В, различающихся углами между плоскостями фенильных колец и углами поворота группы метанола относительно ближайшего фенильного кольца. Имеется различие в углах поворота связи О-Н относительно группы CH_2 в группе метанола: $5,2^\circ$ (А) и $77,9^\circ$ (В). Элементарная ячейка 2БФМ содержит тетрамер, состоящий из двух пар эквивалентных молекул. Одна пара содержит молекулы, близкие по структуре к конформеру А, другая – молекулы со структурой, промежуточной между структурами конформеров А и В. Рассчитанные длины связей О-Н в мономерах 3БФМ и 4БФМ равны $0,969 \text{ \AA}$, углы между плоскостями фенильных колец - $38,3^\circ$ и $40,9^\circ$, углы поворота группы метанола относительно плоскости ближайшего фенильного кольца (СССО) – $27,2^\circ$ и $27,9^\circ$, двугранные углы между плоскостями ССО и СОН (ССОН) группы метанола - $10,0^\circ$ и $10,5^\circ$, соответственно. Оптимизированные структуры тетрамеров 2-, 3-, 4БФМ приведены на Рис.1.

Сравнение ИК спектров кристаллических образцов 2-, 3- и 4БФМ, измеренных при комнатной температуре [10], обнаруживает их идентичность в коротковолновой области: $3800 - 3100 \text{ см}^{-1}$ (Рис. 2 а, б, в, кривые 1). Наличие полос в области $3300 - 3200 \text{ см}^{-1}$ с аномальной шириной и очень большой интенсивностью указывает на образование водородной связи в молекулярных кристаллах 2-, 3- и 4БФМ. Это позволило выдвинуть рабочее предположение о том, что ядра Н-комплексов 2-, 3- и 4БФМ близки по строению. В соответствии с данными РСА и моделирования [5, 7, 8] циклический тетрамер молекул 2БФМ имеет симметрию C_i . Аналогичную симметрию должны иметь и тетрамеры молекул 3- и 4БФМ. Рассчитанные длины связей ОН в тетрамерах (Рис.1) равны $0,993 \text{ \AA}$ и $0,994 \text{ \AA}$ (2БФМ), $0,991 \text{ \AA}$ и $0,994 \text{ \AA}$ (3БФМ), $0,992 \text{ \AA}$ и $0,996 \text{ \AA}$ (4БФМ). Длины водородных мостиков (О-Н...О) - $2,726 \text{ \AA}$ и $2,700 \text{ \AA}$ (2БФМ), $2,724 \text{ \AA}$ и $2,704 \text{ \AA}$ (3БФМ), $2,733 \text{ \AA}$ и $2,700 \text{ \AA}$ (4БФМ). Атомы кислорода и водорода в них не лежат на одной прямой. Излом составляет 14° (2БФМ), 16° (3БФМ), 14° и 9° (4БФМ). Ядро циклического тетрамера 2БФМ не является плоским, и это согласуется с данными РСА. Двугранные углы между плоскостями ОНО и НОН равны $-47,6^\circ$ и $-9,8^\circ$. В других тетрамерах они равны $-20,1^\circ$ и $-47,9^\circ$ (3БФМ), $5,3^\circ$ и $-6,0^\circ$ (4БФМ). Число нормальных колебаний в свободных молекулах 2-, 3- и 4БФМ - 72. В их циклических тетрамерах нормальные колебания поровну распределены по двум типам симметрии группы C_i $153 a_g + 153 a_u$ (a_g активны в спектре КР, a_u - в ИК-спектре). При объединении молекул в тетрамеры частоты их нормальных колебаний расщепляются на четыре компоненты.

Установлено однозначное соответствие между рассчитанными частотами мономеров и циклических тетрамеров молекул. Определены расщепления частот нормальных колебаний свободных молекул и сдвиги частот валентных колебаний связей О-Н при комплексообразовании, и таким образом оценено влияние водородной связи на динамику тяжелой подсисте-

мы молекул 2-, 3- и 4БФМ. Величина расщеплений различна. Она минимальна для частот колебаний, соответствующих фрагментам, удаленным от ядра Н-комплекса (дальние кольца в бифенилах) и является большой для частот колебаний ядра Н-комплекса и ближайших к нему структурных элементов. Величины расщеплений для некоторых частот приведены в таблице 2. Максимальное расщепление имеет место для частоты валентного колебания связи

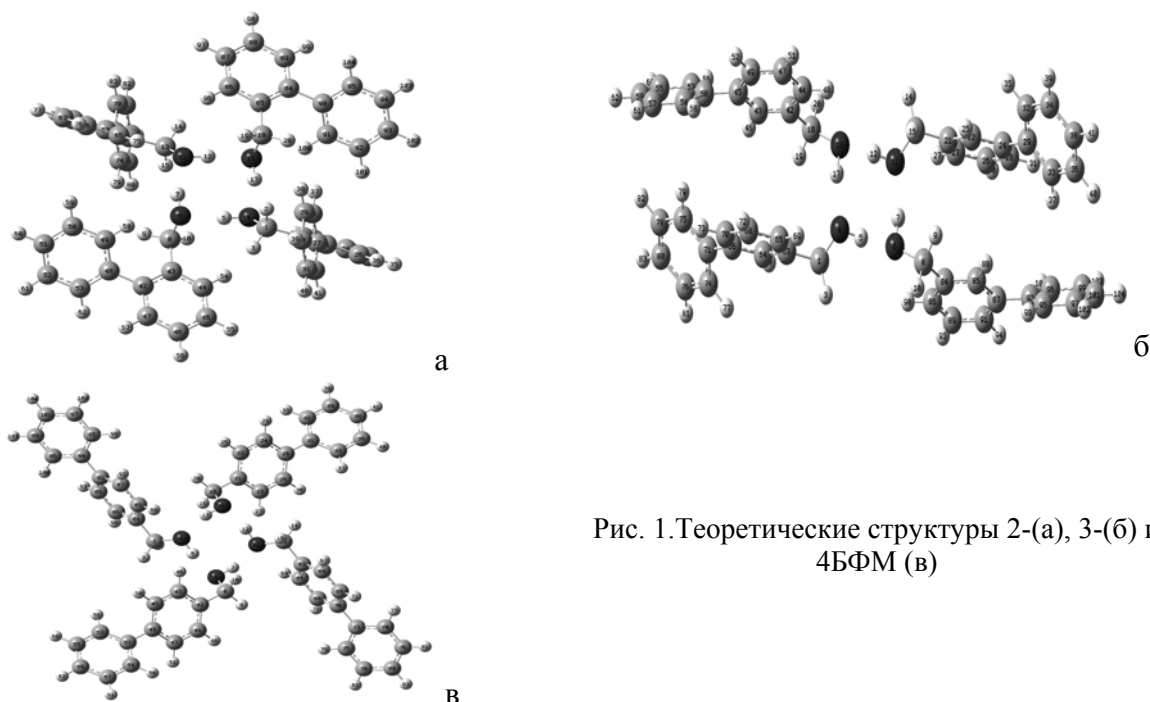


Рис. 1. Теоретические структуры 2-(а), 3-(б) и 4БФМ (в)

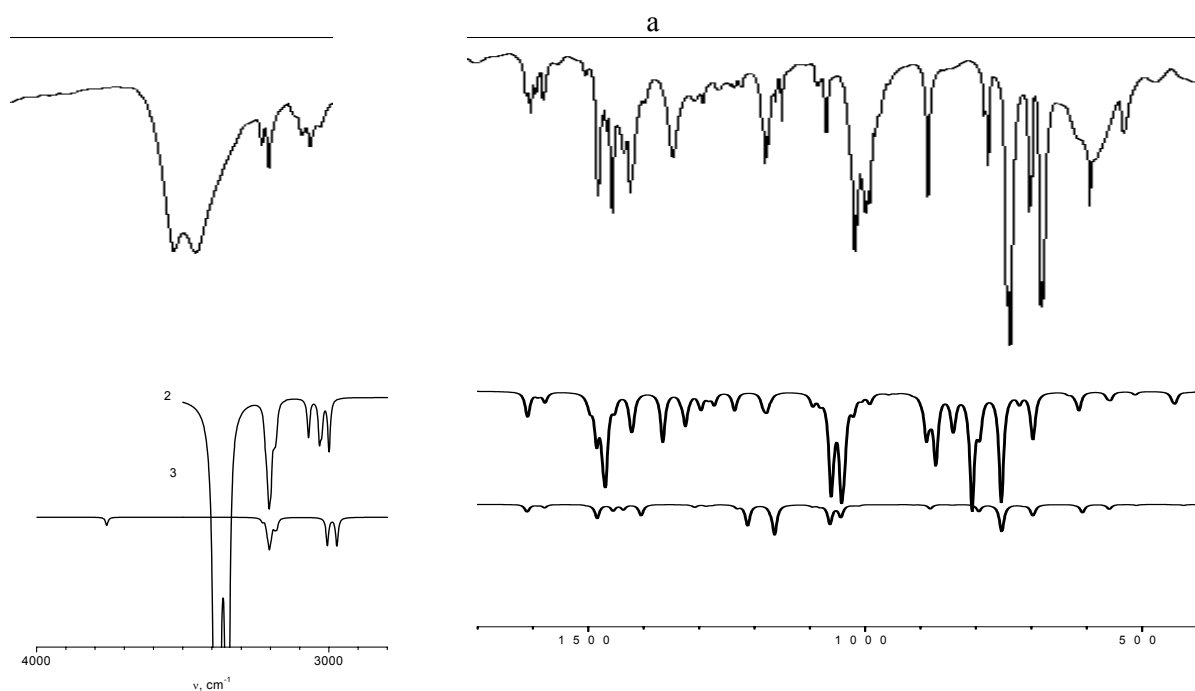
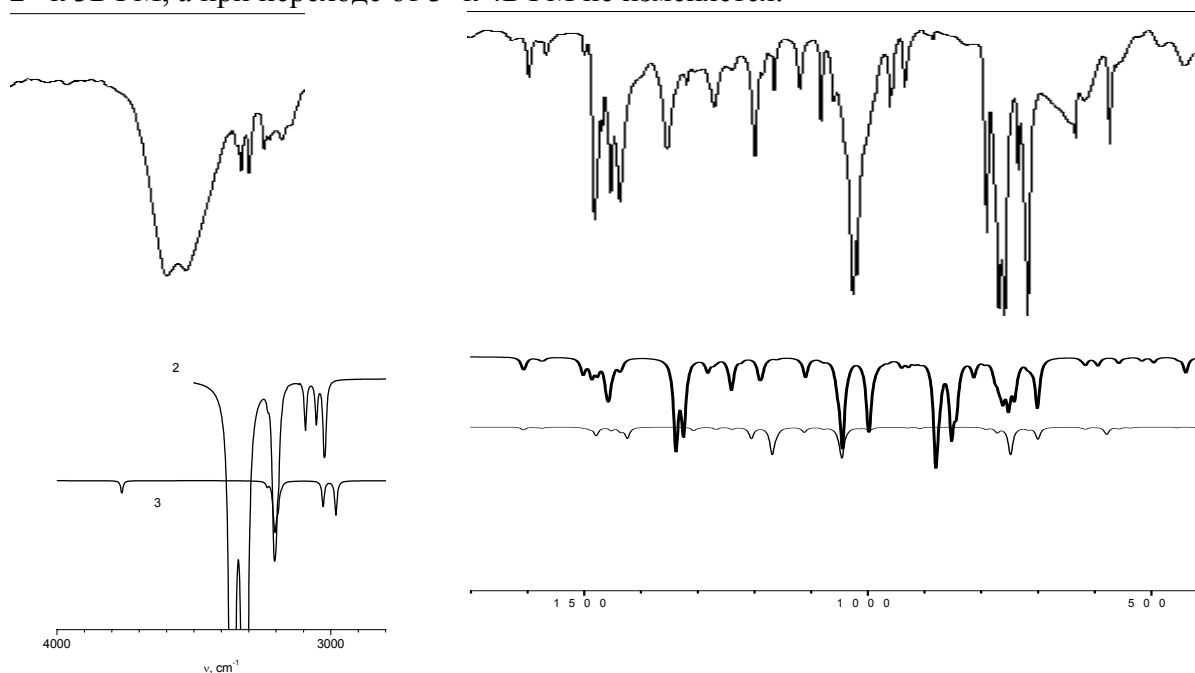
О-Н: 152 (2БФМ), 138 (3БФМ) и 168 см^{-1} (4БФМ). Смещение квартета, в частности, его коротковолновой составляющей, в длинноволновую область колебательного спектра при комплексообразовании составляет примерно 380 (2БФМ), 350 (3БФМ) и 366 см^{-1} (4БФМ), при этом интенсивность колебаний, активных в ИКС возрастает на два порядка (Табл. 1, 2, 3, 4).

В коротковолновой области ИК спектров 2-, 3-, 4БФМ очень интенсивные широкие полосы, соответствующие валентным колебаниям О-Н типа a_u , имеют две составляющие, незначительно различающиеся по интенсивности: составляющая с максимумом 3361 см^{-1} интенсивнее составляющей 3283 см^{-1} (2БФМ), составляющая 3383 см^{-1} менее интенсивна по сравнению с составляющей 3302 см^{-1} (3БФМ), составляющая 3341 см^{-1} интенсивнее составляющей 3243 см^{-1} (4БФМ). В области ниже 400 см^{-1} проявляются некоторые деформационные колебания тетрамеров слабой интенсивности и валентные колебания водородной связи О...Н с частотами 250 и 295 см^{-1} . Деформационные колебания ядер Н-комплексов проявляются в области $<100 \text{ см}^{-1}$: 87 см^{-1} – $\chi(\text{НОНО})$, 65 см^{-1} – $\chi(\text{СОНО})$, 56 см^{-1} – $\chi(\text{НОНС})$, 55 см^{-1} – $\alpha_1(\text{Н...О-Н})$, 42 см^{-1} – $\chi(\text{НОНО})$, 28 см^{-1} – $\alpha_2(\text{Н...О-Н})$ (2БФМ); 97 см^{-1} – $\chi(\text{ОНОН})$, 85 см^{-1} – $\chi(\text{СОНО})$, 69 см^{-1} – $\alpha_1(\text{Н...О-Н})$, 38 см^{-1} – $\chi(\text{НОНО})$, 13 см^{-1} – $\alpha_2(\text{Н...О-Н})$ (3БФМ); 98 см^{-1} – $\chi(\text{НОНО})$, 55 см^{-1} – $\chi(\text{СОНО})$, 40 см^{-1} – $\chi(\text{НОНО})$, частоты колебаний $\alpha_1(\text{Н...О-Н})$, $\alpha_2(\text{Н...О-Н})$ близки к нулю (4БФМ).

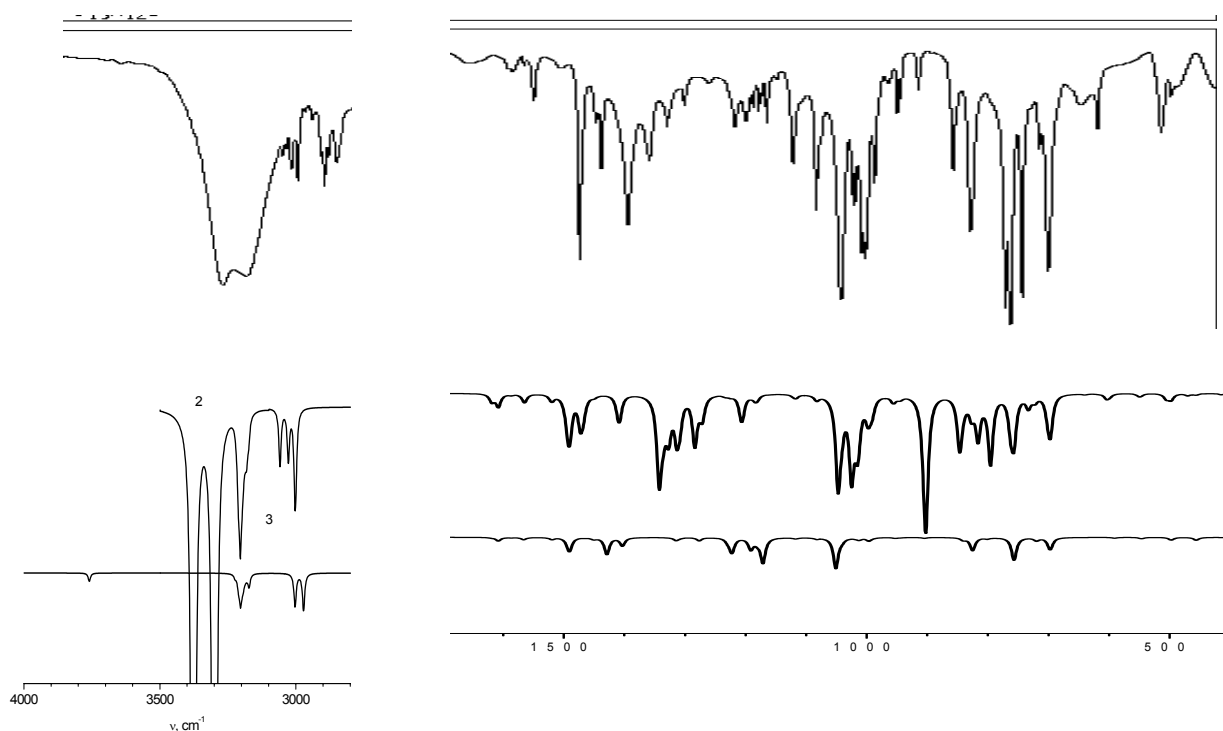
Рассчитанные частоты валентных колебаний связей О-Н молекулы метанола и 2БФМ близки [7 - 9]. Эта ситуация сохраняется при переходе от 2БФМ к 3- и 4БФМ. Энергии водородных связей (ΔH) в тетрамерах молекул 2-, 3- и 4БФМ, оцененные по эмпирической формуле Иогансена [13], приближаются к 6 ккал/моль и близки к энергии водородной связи в тетрамере молекул метанола [7] (Таблица 1).

Из сравнения теоретических ИК спектров мономеров 2-, 3-, и 4БФМ (Рис. 3) оценено влияние на спектр положения заместителя. В области 1500-1400 см^{-1} в бифенилметанолах

имеется серия полос, которые отнесены к деформационными колебаниями ядер тетрамеров. Высокочастотное колебание в этой серии при переходе от 2- к 3- и 4БФМ смещается в коротковолновую сторону на 4-6 см^{-1} . Наименьшую частоту это колебание имеет в 2БФМ (1479 см^{-1}), наибольшую – в 4БФМ (1491 см^{-1}). Низкочастотная полоса серии при переходе от 2- к 3БФМ смещается на 20 см^{-1} в длинноволновую сторону, а при переходе от 3БФМ к 4БФМ она практически не изменяет своего положения. Между крайними полосами серии имеются две очень слабых по интенсивности полосы. В 3БФМ их интенсивности немного выше по сравнению с 2БФМ. В 4БФМ интенсивность высокочастотной компоненты близка к нулю. Интенсивность крайней высокочастотной полосы серии возрастает при переходе от 2- к 3БФМ, а при переходе от 3- к 4БФМ не изменяется.



б



В
Рис. 2. ИК спектры 2БФМ (а), 3БФМ (б) и 4БФМ (в):
измеренные [10] – 1; рассчитанные – 2 (тетрамер) и 3 (мономер)

Положение полосы, отнесенной к колебанию связи СС кольца в 2- и 4БФМ практически одинаково (1050 и 1046 см^{-1}). В 3БФМ эта полоса в области 1063 - 1043 см^{-1} состоит из двух составляющих. В области 830 - 760 см^{-1} рассчитанного ИК спектра 2БФМ имеется слабая полоса, которая сильно смещается в коротковолновую сторону при переходе к 3- и 4БФМ. Она отнесена к неплоскому колебанию связи С-Н фенильного кольца. В 2БФМ это колебание имеет частоту 772 см^{-1} , а в 3- и 4БФМ - 825 и 794 см^{-1} , соответственно. При этом в 2БФМ и 3БФМ его интенсивность почти одинакова, а в 4БФМ немного выше. Полоса поглощения в длинноволновой области спектра, соответствующая деформационному колебанию связи О-Н с максимумом 253 см^{-1} в 3БФМ смещается на 15 см^{-1} , а в 4БФМ - на 8 см^{-1} в коротковолновую сторону. Интенсивности полос приблизительно одинаковы.

На основе анализа ИК спектров 2БФМ в стеклофазе было сделано предположение о том, что в этом состоянии молекулы могут образовывать не только циклические тетрамеры, но и другие Н-комплексы (димеры, циклические тримеры, цепочечные ассоциаты. В области 3450 - 3100 см^{-1} экспериментального спектра 2БФМ в стеклофазе, измеренного при температуре 220 К, полоса, соответствующая валентному колебанию О-Н, шире соответствующей полосы в кристалле. Ее контур может быть разложен как минимум на два (Рис.4, пунктирные кривые). Положение и форма одного из них близки к контуру соответствующей полосы в кристалле, второй сдвинут по отношению к первому в коротковолновую сторону и может быть отнесен к валентному колебанию связи О-Н в Н-комплексах другого строения: например, димер, циклический тример, цепочечный ассоциат. Известно, что последний реализуется в одной из ТК модификаций [14].

Проведено моделирование структур и колебательных спектров димеров, циклических тримеров метанола, 2БФМ и фрагментов цепочечного ассоциата метанола. Модели соответствующих Н-комплексов метанола приведены на Рис. 5. Строение и спектры ядер Н-комплексов 2БФМ и метанола близки [7, 8]. Это дает возможность использовать результаты расчетов структуры и спектров цепочечных ассоциатов метанола, не проводя моделирования

фрагментов громоздких цепочек 2БФМ, сопоставляя их с данными по циклическим тримеру и тетрамеру метанола и Н-комплексам 2БФМ. Полученные результаты таковы. Длина свободной связи О-Н в димере 2БФМ составляет 0,971 Å. Длина О-Н связи в водородном мостике димера 2БФМ составляет 0,977 Å, длина водородного мостика О-Н...О составила 2,838 Å, атом водорода не лежит на одной прямой со связью О-Н и выходит на угол 3°. В циклическом тримере 2БФМ длина связи О-Н составила 0,986 Å, длина водородного мостика О-Н...О - 2,742 Å, атом водорода отклоняется от прямой О-Н на 29°.

Ядро циклического тримера почти плоское: излом цикла не превышает 2,4°. Энергия, как функция угла между плоскостями ядра Н-комплекса и бифенила, описывается кривой с очень неглубоким минимумом: такая структура не может быть устойчивой. Возникают стерические затруднения, между бифенильными фрагментами в рассчитанной модели. Возможность образования такого Н-комплекса маловероятна. Расчет колебательных спектров полученной модели циклического тримера 2БФМ не проводился. Длина водородных мостиков в цепочечных тримерах и тетрамерах метанола немного меньше длин в циклических. С увеличением числа звеньев в цепочке изменяется длина водородного мостика: при переходе от цепочечного димера к тримеру уменьшается от 2,809 Å до 2,605 Å, при переходе от тримера к тетрамеру длины двух водородных мостиков становятся равными 2,605 Å, а длина третьего возрастает до 2,710 Å. Последнее связано с образованием слабой связи О...Н-С, которая замыкает в цикл две связи О...Н-О в молекулярных системах, начиная с тримера. На основе сопоставления измеренных спектров со спектрами перечисленных молекулярных систем (Рис.4) установлено, что первый контур (3340-3100 см⁻¹) соответствует валентным колебаниям связи О-Н тетрамера, а второй (3450-3250 см⁻¹) - димера и, вполне вероятно, цепочечным ассоциатам 2БФМ. Таким образом, при температуре 220К в стеклообразном образце 2БФМ наряду с тетрамерами присутствуют димеры и цепочечные ассоциаты.

Таблица 1

Параметры мономеров и Н-комплексов бифенилметанолов

объект	Е, хартри	R _{ОН} , Å	R _{ОН-О} , Å	ν _{ОН} , см ⁻¹	Δν, см ⁻¹	ΔH, Ккал/моль	I, ИК, Км/моль	μ, D
2БФМ А	-577,8	0,968		3763			18,3	1,707
2БФМ В	-577,8	0,970		3739			46,7	2,087
2БФМ	-2311,4	0,993	2,726	3233	506	6,48	0,0	0,000
тетрамер		0,994	2,700	3315	424	5,88	3036,3	
				3360	403	5,72	2709,0	
				3385	378	5,52	0,0	
2БФМ димер	-1155,7	0,977	2,838	3608	155	3,22	845,7	4,134
				3735			24,2	
3БФМ	-577,8	0,969		3760			16,3	1,651
3БФМ	-2311,4	0,991	2,704	3270	490	6,36	0,0	0,000
тетрамер		0,993	2,724	3347	413	5,79	1648,0	
				3383	377	5,51	4290,9	
				3408	352	5,30	0,0	
4БФМ	-577,8	0,969		3759			15,3	1,730
4БФМ	-2311,4	0,996	2,700	3225	534	6,57	0,0	0,000
тетрамер		0,992	2,733	3299	460	6,15	3358,3	
				3376	383	5,56	3176,0	
				3393	366	5,42	0,0	

Q и q – координаты, описывающие валентные колебания связей С-Х (X=C, O) или С-Н; χ - координаты, описывающие неплоские деформационные колебания (вращательные, выход связи С-Н из плоскости фенильного кольца, излом фенильного кольца); β и γ, колебательные координаты, описывающие изменения валентных углов ССН, и ССХ, соответственно. А, А' и В, В' ближние и дальние относительно ядра Н-комплекса кольца бифенила; атомы фениль-

ных колец одного из двух конформеров в тетрамере 2БФМ обозначены штрихом ('); атомы групп метанола индексами не обозначены.

Таблица 2
Влияние комплексообразования на спектр свободной молекулы 2БФМ

$\nu_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$	$I_{\text{ИК}}, \text{КМ/Моль}$	$d\sigma/d\Omega, \text{см}^2/\text{ср} \cdot 10^{38}$	Симм.	$\nu_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$	$I_{\text{ИК}}, \text{КМ/Моль}$	$d\sigma/d\Omega, \text{см}^2/\text{ср} \cdot 10^{38}$	Формы колебаний
537	1,9	32,2	a_u	517	7,9	0	$\chi (C_A C_A C_A C_A),$ $\chi (C_A C_A C_A C_A),$ $\chi (H O H O)$
			a_g	517	0,0	21,1	$\chi (C_A C_A C_A C_A),$ $\chi (C_A C_A C_B C_B),$ $\chi (H_A C_A C_A C_A)$
			a_u	544	1,2	0	$\chi (C_{A'} C_{A'} C_{A'} C_{A'}),$ $\chi (C_{A'} C_{A'} C_{A'} H_{A'}),$ $\chi (C_{B'} C_{B'} C_{A'} C),$
			a_g	544	0,0	29	$\chi (C_{A'} C_{A'} C_{A'} C_{A'}),$ $\chi (C_{A'} C_{A'} C_{A'} H_{A'}),$ $\chi (C_{B'} C_{A'} C_{A'} C)$
1078	3,0	2,39	a_u	1077	4,2	0	$\beta (C_{B'} C_{B'} H_{B'}),$ $Q (C_{B'} C_{B'}),$ $\gamma (C_{A'} C_{B'} C_{B'}),$ $\chi (C_{B'} C_{B'} C_{A'} H_{A'})$
			a_g	1077	0	6,57	$\beta (C_{B'} C_{B'} H_{B'}),$ $Q (C_{B'} C_{B'}),$ $\gamma (C_{A'} C_{B'} C_{B'}),$ $\chi (C_{B'} C_{A'} C_{A'} H_{A'})$
			a_u	1082	2,2	0	$\beta (C_B C_B H_B),$ $Q (C_B C_B), \gamma (C_A C_B C_B),$ $\chi (C_B C_A C_A H_A)$
			a_g	1082	0	12,5	$\beta (C_B C_B H_B),$ $Q (C_B C_B), \gamma (C_A C_B C_B),$ $\chi (C_B C_A C_A H_A)$
1574	2,3	33,2	a_g	1572	0	106	$Q (C_A C_A), \beta (C_A C_A H_A), \beta (C_B C_B H_B),$ $Q (C_B C_B), \gamma (C_A C_A C_A), \gamma (C C_A C_A),$
			a_u	1572	4,6	0	$Q (C_A C_A), \beta (C_A C_A H_A),$ $\beta (C_B C_B H_B), Q (C_B C_B), \gamma (C_A C_A C_A)$
			a_u	1576	4,6	0	$Q (C_{A'} C_{A'}), \beta (C_{A'} C_{A'} H_{A'}),$ $Q (C_{B'} C_{B'}), \beta (C_{B'} C_{B'} H_{B'}), \gamma (C_{A'} C_{A'} C_{A'})$
			a_g	1576	0	48	$Q (C_{A'} C_{A'}), \beta (C_{A'} C_{A'} H_{A'}), Q (C_{B'} C_{B'}),$ $\beta (C_{B'} C_{B'} H_{B'}), \gamma (C_{A'} C_{A'} C_{A'})$
2852	50,8	183	a_u	2887	68,5	0	q(CH)
			a_g	2888	0,0	423	q(CH)
			a_g	2892	0,0	378	q(CH)
			a_u	2892	77,8	0	q(CH)
3036	3,4	36,3	a_u	3036	7,6	0	q(C _{B'} H _{B'})
			a_g	3036	0,0	46	q(C _{B'} H _{B'})
			a_g	3036	0,0	133	q(C _B H _B)
			a_u	3036	4,3	0	q(C _B H _B)
3577	18,3	268	a_g	3086	0	1680	q(OH)
			a_u	3161	3036,3	0	q(OH)
			a_u	3203	2709,0	0	q(OH)
			a_g	3226	0	992	q(OH)

Таблица 3
Влияние комплексообразования на спектр свободной молекулы ЗБФМ

$\nu_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$	$I_{\text{ИК}}, \text{КМ/Моль}$	$d\sigma/d\Omega \text{см}^2/\text{ср} \cdot 10^{38}$	Симм.	$\nu_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$	$I_{\text{ИК}}, \text{КМ/Моль}$	$d\sigma/d\Omega \text{см}^2/\text{ср} \cdot 10^{38}$	Формы колебаний
510	2,1	18,6	a_g	512	0,0	28,4	$\chi (C_B C_B C_B C_B),$ $\chi (H_B C_B C_B C_B),$ $\chi (C_A C_A C_B C_B),$ $\chi (C_A C_A C_A C_A),$ $\chi (C_{B'} C_{B'} C_{B'} C_{B'})$
			a_u	512	2,0	0	$\chi (C_B C_B C_B C_B),$ $\chi (H_B C_B C_B C_B),$ $\chi (C_A C_A C_B C_B),$ $\chi (C_A C_A C_A C_A),$ $\chi (C_A C_B C_B C_B)$
			a_u	513	5,1	0	$\chi (C_{B'} C_{B'} H_{B'} H_{B'}),$ $\chi (C_{B'} C_{B'} C_{B'} C_{B'}),$ $\chi (H_{B'} C_{B'} C_{B'} C_{B'}),$ $\chi (C O H O),$ $\chi (O H O N),$ $\chi (O H O C)$
			a_g	513	0,0	75,1	$\chi (C_{B'} C_{B'} H_{B'} H_{B'}),$ $\chi (C_{B'} C_{B'} C_{B'} C_{B'}),$ $\chi (O H O N),$ $\chi (H_{B'} C_{B'} C_{B'} C_{B'}),$ $\chi (C O H O),$ $\chi (C_A C_A C_{B'} C_{B'})$
1082	3,5	1,2	a_u	1081	13,3	0	$\beta (C_B C_B H_B),$ $\chi (C_{B'} C_{B'} C_B H_B),$ $Q (C_B C_B),$ $\chi (C_{B'} C_{B'} H_{B'} H_{B'}),$ $\chi (C_{B'} H_{B'} C_B H_B),$ $q (H_{B'} C_B),$ $\gamma (C_A C_B C_B),$ $\alpha (H_B C_B H_{B'})$
			a_g	1081	0,0	7,13	$\beta (C_B C_B H_B),$ $\chi (C_{B'} C_{B'} C_B H_B),$ $Q (C_B C_B),$ $\chi (C_{B'} C_{B'} H_{B'} H_{B'}),$ $\chi (C_{B'} H_{B'} C_B H_B),$ $q (H_{B'} C_B),$ $\gamma (C_A C_B C_B),$ $\alpha (H_B C_B H_{B'})$
			a_g	1083	0,0	1,78	$\chi (C_{B'} C_{B'} H_{B'} H_{B'}),$ $\beta (C_{B'} H_{B'} H_B),$ $q (H_{B'} H_B),$ $q (H_{B'} C_B),$ $\beta (C_{B'} C_{B'} H_{B'}),$ $Q (C_{B'} C_{B'}),$ $\beta (C_{B'} H_{B'} C_B),$ $Q (C_{B'} C_B)$
			a_u	1083	3,3	0	$\chi (C_{B'} C_{B'} H_{B'} H_{B'}),$ $\beta (C_{B'} H_{B'} H_B),$ $q (H_{B'} H_B),$ $q (H_{B'} C_B),$ $\beta (C_{B'} C_{B'} H_{B'}),$ $Q (C_{B'} C_{B'}),$ $\beta (C_{B'} H_{B'} C_B),$ $Q (C_{B'} C_B)$

Продолжение таблицы 3

1579	6,8	45,5	a_u	1578	12,6	0	$\beta (C_B C_B H_B)$, $Q (C_B C_B)$, $Q (C_A C_A)$, $\beta (C_A C_A H_A)$, $\chi (C_{B'} C_{B'} C_B H_B)$, $\gamma (C_B C_B C_B)$
			a_g	1578	0,0	46,7	$Q (C_B C_B)$, $\beta (C_B C_B H_B)$, $Q (C_A C_A)$, $\beta (C_A C_A H_A)$, $\chi (C_{B'} C_{B'} C_B H_B)$, $\gamma (C_B C_B C_B)$
			a_u	1579	9,4	0	$\beta (C_{B'} C_{B'} H_{B'})$, $Q (C_{B'} C_{B'})$, $Q (C_{A'} C_{A'})$, $\beta (C_{A'} C_{A'} H_{A'})$, $\chi (C_{B'} C_{B'} H_{B'} H_B)$, $\beta (C_{B'} H_{B'} H_B)$, $\gamma (C_{B'} C_{B'} C_{B'})$, $\chi (O H O H)$, $\chi (C_{R'} O_{R'} H_{R'} O_R)$, $\chi (O H O C)$, $q (H_{B'} H_B)$, $\gamma (C_{A'} C_{A'} C_{A'})$, $\beta (C_{B'} H_{B'} C_B)$
			a_g	1579	0,0	111	$Q (C_{B'} C_{B'})$, $\beta (C_{B'} C_{B'} H_{B'})$, $Q (C_{A'} C_{A'})$, $\beta (C_{A'} C_{A'} H_{A'})$, $\chi (C_{B'} C_{B'} H_{B'} H_B)$, $\beta (C_{B'} H_{B'} H_B)$, $\chi (C O H O)$, $\chi (O H O H)$, $\gamma (C_{B'} C_{B'} C_{B'})$, $\chi (O H O C)$, $q (H_{B'} H_B)$, $\gamma (C_{A'} C_{A'} C_{A'})$, $\beta (C_{B'} H_{B'} C_B)$
2843	57,0	308	a_u	2868	105,5	0	$q (C H)$
			a_g	2868	0,0	610	$q (C H)$
			a_u	2892	53,9	0	$q (C H)$
			a_g	2892	0,0	366	$q (C H)$
3034	14,3	70,2	a_g	3035	0,0	135	$q (C_{A'} H_{A'})$, $q (C_{B'} H_{B'})$
			a_u	3035	17,4	0	$q (C_{A'} H_{A'})$, $q (C_{B'} H_{B'})$
			a_g	3036	0,0	91,1	$q (C_B H_B)$, $q (C_A H_A)$, $q (H_{B'} H_B)$
			a_u	3036	14,0	0	$q (C_B H_B)$, $q (C_A H_A)$, $q (H_{B'} H_B)$
3572	16,3	384	a_g	3120	0,0	2230	$q (O H)$
			a_u	3191	1648,0	0	$q (O H)$
			a_u	3224	4290,9	0	$q (O H)$,
			a_g	3247	0,0	1640	$q (O H)$

Таблица 4
Влияние комплексообразования на спектр свободной молекулы 4БФМ

$\nu_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$	$I_{\text{ИК}}, \text{КМ/Моль}$	$d\sigma/d\Omega, \text{см}^2/\text{ср} * 10^{38}$	Симм.	$\nu_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$	$I_{\text{ИК}}, \text{КМ/Моль}$	$d\sigma/d\Omega, \text{см}^2/\text{ср} * 10^{38}$	Формы колебаний
546	2,7	17	a_u	548	3,8	0	$\chi(C_A' C_A' C_B' C_B')$, $\chi(C_A' C_A' C_A' C_A')$, $\chi(C_A' C_A' C_A' H_A')$, $\chi(\text{НОНО})$, $\chi(C_B' C_B' C_B' C_B')$, $\chi(H_B' C_B' C_B' C_B')$, $\chi(\text{СОНО})$, $\chi(\text{ОНОН})$, $\chi(\text{ОНОС})$, $\chi(C_A' C_A' C_A' C_B')$, $\chi(C_A' C_B' C_B' C_B')$, $\chi(\text{НС} C_A' C_A')$, $\chi(\text{ОСС} C_A' C_A')$
			a_g	548	0,0	20,9	$\chi(C_A' C_A' C_A' H_A')$, $\chi(C_A' C_A' C_B' C_B')$, $\chi(C_A' C_A' C_A' C_A')$, $\chi(C_B' C_B' C_B' C_B')$, $\chi(\text{НОНО})$, $\chi(\text{ОНОН})$, $\chi(H_B' C_B' C_B' C_B')$, $\chi(\text{СОНО})$, $\chi(\text{ОНОС})$, $\chi(C_A' C_A' C_A' C_B')$, $\chi(C_A' C_B' C_B' C_B')$, $\chi(\text{НС} C_A' C_A')$, $\chi(\text{ОСС} C_A' C_A')$
			a_g	550	0,0	40,2	$\chi(\text{СОНО})$, $\chi(\text{НОНО})$, $\chi(\text{НОНО})$, $\chi(\text{СОНО})$, $\chi(C_A C_A C_A C_A)$, $\chi(C_A C_A C_A H_A)$, $\chi(C_A C_A C_B C_B)$, $\chi(C_B C_B C_B C_B)$, $\chi(H_B C_B C_B C_B)$, $\chi(C_A C_A C_A C_B)$, $\chi(C_A C_B C_B C_B)$, $\chi(\text{НС} C_A C_A)$, $\chi(\text{ОСС} C_A C_A)$
			a_u	550	4,1	0	$\chi(\text{СОНО})$, $\chi(\text{НОНО})$, $\chi(\text{НОНО})$, $\chi(\text{СОНО})$, $\chi(C_A C_A C_A C_A)$, $\chi(C_A C_A C_A H_A)$, $\chi(C_A C_A C_B C_B)$, $\chi(C_B C_B C_B C_B)$, $\chi(H_B C_B C_B C_B)$, $\chi(C_A C_A C_A C_B)$, $\chi(C_A C_B C_B C_B)$, $\chi(\text{НС} C_A C_A)$, $\chi(\text{ОСС} C_A C_A)$

Продолжение таблицы 4

1082	2,7	1,78	a_u	1082	5,7	0	$\beta (C_{B'} C_{B'} H_{B'}),$ $Q (C_{B'} C_{B'}),$ $\beta (C_B C_B H_B),$ $Q (C_B C_B),$ $\gamma (C_{A'} C_{B'} C_{B'}),$ $\chi (H_{A'} C_{A'} C_{A'} C_{B'})$
			a_g	1082	0,0	2,97	$\beta (C_B C_B H_B),$ $Q (C_B C_B),$ $\beta (C_{B'} C_{B'} H_{B'}),$ $Q (C_{B'} C_{B'}),$ $\gamma (C_A C_B C_B),$ $\chi (H_A C_A C_A C_B)$
			a_u	1082	5,3	0	$\beta (C_B C_B H_B),$ $Q (C_B C_B),$ $\beta (C_{B'} C_{B'} H_{B'}),$ $Q (C_{B'} C_{B'}),$ $\gamma (C_A C_B C_B),$ $\chi (H_A C_A C_A C_B)$
			a_g	1083	0,0	6,53	$\beta (C_{B'} C_{B'} H_{B'}),$ $Q (C_{B'} C_{B'}),$ $\beta (C_B C_B H_B),$ $Q (C_B C_B),$ $\gamma (C_{A'} C_{B'} C_{B'})$
1566	4,6	1,57	a_g	1565	0,0	6,12	$Q (C_{A'} C_{A'}),$ $\beta (C_{A'} C_{A'} H_{A'}),$ $\chi (C O H O),$ $\chi (H O H O),$ $\chi (O H O H),$ $\chi (O H O C),$ $\beta (C_{B'} C_{B'} H_{B'}),$ $Q (C_{B'} C_{B'}),$ $\beta (H C C_{A'}),$ $\gamma (C_{A'} C_{A'} C_{A'}),$ $Q (C_A C_A),$ $\gamma (C C_{A'} C_{A'}),$ $\beta (C_A C_A H_A)$
			a_u	1565	12,8	0	$Q (C_{A'} C_{A'}),$ $\beta (C_{A'} C_{A'} H_{A'}),$ $\chi (H O H O),$ $\chi (O H O H),$ $\beta (C_{B'} C_{B'} H_{B'}),$ $\chi (C O H O),$ $\chi (O H O C),$ $Q (C_{B'} C_{B'}),$ $\beta (H C C_{A'}),$ $\gamma (C C_{A'} C_{A'}),$ $\gamma (C_{A'} C_{A'} C_{A'})$
			a_u	1566	5,9	0	$Q (C_A C_A),$ $\beta (C_A C_A H_A),$ $\beta (C_B C_B H_B),$ $Q (C_B C_B),$ $\beta (H C C_A),$ $\gamma (C_A C_A C_A),$ $\gamma (C C_A C_A)$

Продолжение таблицы 4

2842	67,4	479	a_g	1566	0,0	13,4	$Q(C_A C_A)$, $\beta(C_A C_A H_A)$, $\chi(H O H O)$, $\beta(C_B C_B H_B)$, $\chi(C O H O)$, $\chi(O H O H)$, $\chi(O H O C)$, $Q(C_B C_B)$, $\beta(H_R C_R C_A)$, $\gamma(C_A C_A C_A)$, $Q(C_{A'} C_{A'})$, $\gamma(C C_A C_A)$, $\chi(H O H O)$, $\chi(C O H O)$, $\chi(H O C C_A)$
			a_u	2868	58,6	0	$q(C H)$
			a_g	2868	0,0	805	$q(C H)$
			a_u	2872	146,3	0	$q(C H)$
			a_g	2872	0,0	992	$q(C H)$
3029	22,8	159	a_g	3030	0,0	245	$q(C_{A'} H_{A'})$
			a_u	3030	37,0	0	$q(C_{A'} H_{A'})$
			a_u	3036	27,3	0	$q(C_B H_B)$, $q(C_A H_A)$
3571	15,3	458	a_g	3036	0,0	68,3	$q(C_B H_B)$, $q(C_A H_A)$
			a_g	3078	0,0	2410	$q(O H)$
			a_u	3147	3358,3	0	$q(O H)$
			a_u	3218	3176,0	0	$q(O H)$
			a_g	3234	0,0	1660	$q(O H)$

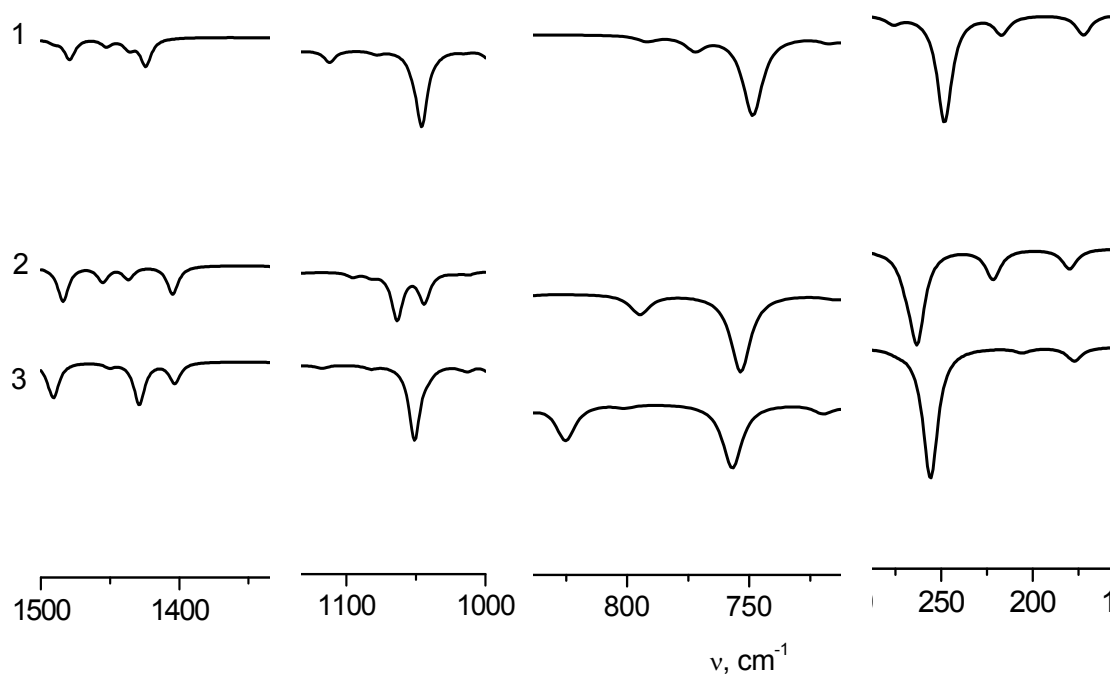


Рис.3. Влияние положения группы метанола на ИК спектр (2БФМ-а, 3БФМ-б, 4БФМ-в)

В соответствии с результатами исследования структуры стеклофазы 2БФМ валентные колебания связи О-Н в цепочечных Н-ассоциатах выше по частоте по сравнению с аналогичными колебаниями в тетрамере. Известно, что 2БФМ образует две кристаллические модификации: триклинную и моноклинную. В первой реализуются тетрамеры, во второй – цепочечные ассоциаты. В ИК спектре триклинной модификации полоса валентного колебания О-Н сдвинута в длинноволновую область по отношению к соответствующей полосе в моноклинной модификации. ИК спектр 2БФМ в [10] в области валентного колебания О-Н соответствует спектру моноклинной модификации. Спектры 3- и 4БФМ похожи на спектр 2БФМ. По видимому ТК образцы [10] представлены моноклинной модификацией, в которой реализуются не тетрамеры, а цепочечные ассоциаты бифенилметанолов. Результаты моделирования тетрамеров молекул бифенилметанолов, носят предсказательный характер для 3- и 4БФМ.

Заключение

На основе анализа измеренных колебательных спектров и результатов компьютерного моделирования установлено, что кристаллы 2-, 3-, и 4БФМ являются кристаллами с водородной связью средней силы, с энергией около 6 ккал/моль. В них молекулы объединены в цепочечные Н-ассоциаты, что соответствует моноклинной ТК модификации, установленной для 2БФМ. Тетрамеры с симметрией, близкой к C_i , реализуются в триклинной ТК модификации 2БФМ и возможно в аналогичной модификации 3-и 4БФМ. Но таковая еще не получена. Образование водородной связи в 2-, 3- и 4БФМ приводит к расщеплению частоты нормального колебания связи О-Н свободной молекулы в тетрамере на четыре компоненты. Величина расщепления лежит в пределах $168 - 2 \text{ см}^{-1}$: она максимальна для валентного колебания связи О-Н и минимальна для колебаний структурных элементов Н-комплексов, удаленных от их ядер. Стеклообразный образец 2БФМ при температуре 220К представляет смесь тетрамеров, димеров и цепочечных ассоциатов.

Литература

1. Tanaka H. //Phys. Rev. E. 2002. V. 62. P. 6968.
2. Babkov L.M. et al. //J. Mol. Struct. 2003. V. 41. 661.
3. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Моделирование колебательных спектров сложных соединений на ЭВМ // М.: Наука. 1989. 160 С.
4. Babkov L.M. et al. //J. Mol. Struct. 2004. V. 55. No. 1-3. P. 700.
5. Baran J., Davydova N. A., Pietraszko A. //J. Mol. Struct. 2005. V. 301. P. 744.
6. Frisch J. et al., Gaussian03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
7. Babkov L.V. et al. //J. Mol. Struct. 2005. V. 433. P. 744.
8. Бабков Л.М. и др. //Журн. Структ. Хим. 2006. Т. 47. С. 759.
9. Babkov L.M. et al. //J. Mol. Struct. 2006. V. 68. P.792.
10. SDBSWeb : <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 29.03.2006)
11. Березин К.В., Кривожижина Т.В., Нечаев В.В. //Опт. и спектр. 2003. Т. 94. С. 398.
12. Polavarapu P.I. //J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 8106.
13. Иогансен А.В. ИК – спектроскопия и определение энергии водородной связи. Водородная связь. // М.: Наука. 1981. 112 С.
14. Rajnikant and Watkin David //Acta Cryst. 1995. V. C51.P. 2161.

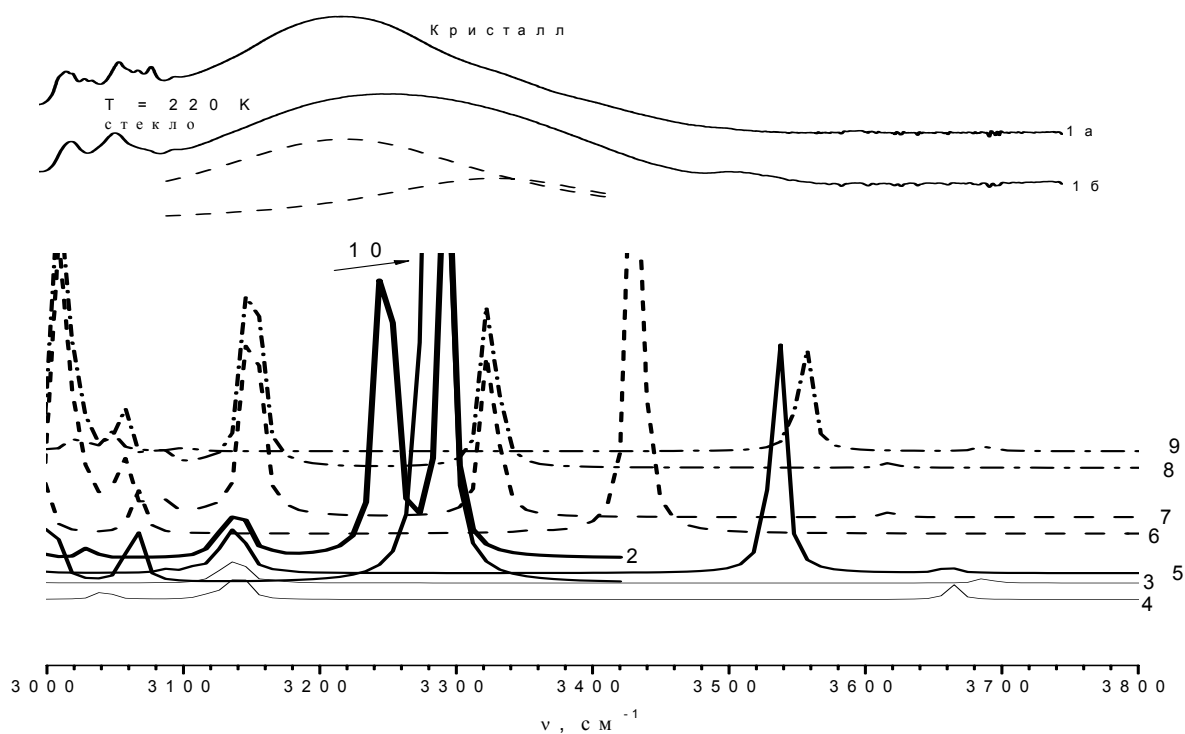


Рис. 4. Измеренные ИК спектры 2БФМ в кристалле (1а) и стеклофазе (1б) и рассчитанные спектры мономеров и Н-ассоциатов: циклический тетрамер (2), конформеры А (3) и Б (4), димер (5) 2БФМ; циклический тример (6), цепочечные тетрамер (7) и тример (8), димер (9), циклический тетрамер (10) метанола

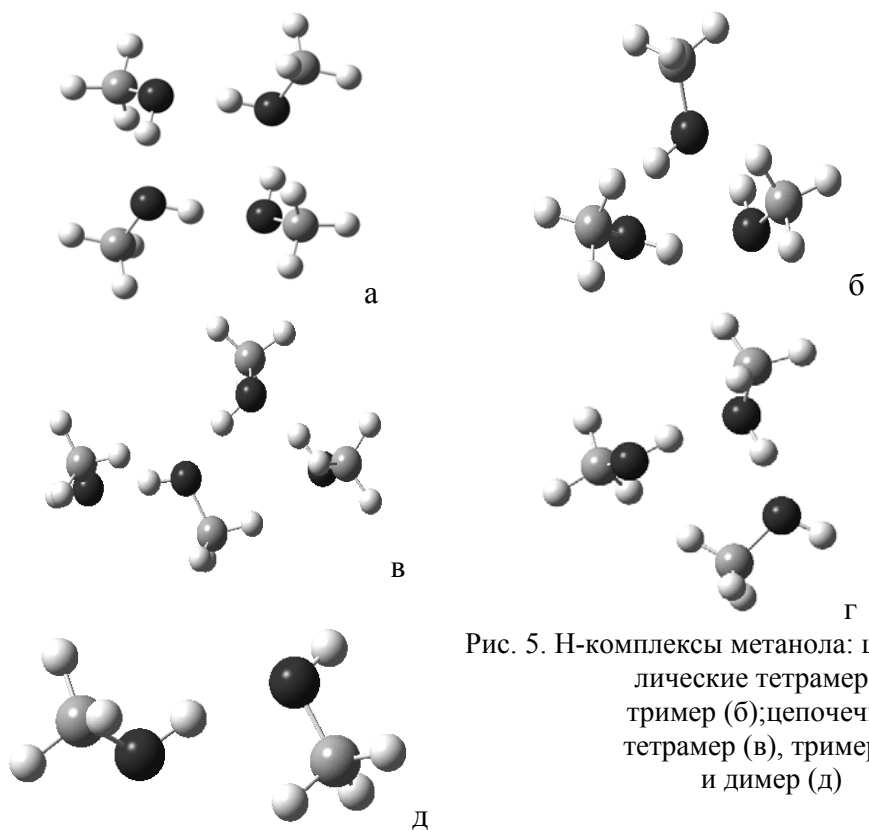


Рис. 5. Н-комплексы метанола: циклические тетрамер (а) тример (б); цепочечные тетрамер (в), тример (г) и димер (д)

КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ЦИТОЗИНА МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Эрман М.А., Коломин В.И.
Астраханский государственный университет

В приближении гибридного функционала плотности B3LYP/6-31G(d)* изучена молекулярная динамика конформеров цитозина. Исследовано влияние ангармоничности колебаний на предлагаемую структурно-динамическую модель исследуемого соединения и межмолекулярного взаимодействия.

Введение. Цитозин(C₄N₂OH₃NH₂) относят к группе пиримидиновых производных, являющихся базовыми фрагментами простейших оснований нуклеиновых кислот, например гуанина. Разнообразие таутомерных форм оснований нуклеиновых кислот определяет их многофункциональное биохимическое поведение. Существует большое количество экспериментальных и теоретических работ, анализирующих структуры указанных оснований на основе их физико-химических свойств. Возникающие здесь трудности известны [1]. Попытки привлечь методы колебательной спектроскопии и квантовой химии, как правило, ограничиваются использованием полуэмпирических квантовых методов и классической теории молекулярных колебаний[2], связанной с решением обратных колебательных задач [3]. Возникающие на этом пути трудности, а также пути их преодоления явились предметом исследований, проведенных в диссертациях [4,5].

Одним из возможных выходов из положения является использование *ab initio* квантовых методов расчета электронной структуры [6], позволяющих анализировать форму адиабатического потенциала сложных соединений в ангармоническом приближении. Более того, такой подход позволяет устранить ряд обременительных допущений классического подхода при исследовании механизма межмолекулярных взаимодействий, в частности анализа влияния водородных связей [7].

Цель данного сообщения – построение структурно-динамической модели цитозина и анализ механизма межмолекулярного взаимодействия в димерах цитозина.

Результаты и обсуждение. Для решения этой задачи привлечены расчетные методы колебательной спектроскопии в ангармоническом приближении и квантовый метод функционала плотности B3LYP/6-31G(d)*. Основанием для выбора указанного квантового метода электронной структуры и колебательных спектров явились результаты обширного численного эксперимента, проведенного в работах [5,8].

При выборе исходной геометрической конфигурации предполагалась плоская структура шестичленного азациклического кольца (N₁C₂N₃C₄C₅C₆), как в молекуле пиримидина [9]. Связи C₂-O₈ и C₄-NH₂ находятся в метаположении относительно атома N₃, обладающего неподеленной парой электронов. Для анализа конформационных свойств аминогруппы осуществлялся численный эксперимент по анализу сечения адиабатического потенциала по координате крутильного колебания фрагмента C₂-NH₂. Расчеты осуществлены с шагом 20°, начиная от симметричного положения аминогруппы относительно плоскости ароматического кольца (симметрия молекулы C_s). Именно это положение фрагмента C₂-NH₂ приводит к локальному максимуму сечения адиабатического потенциала, и как следствие, к отрицательному значению частоты крутильного колебания. Для всех остальных расчетных точек результаты оптимизации геометрии и нахождения локального минимума привели к одинаковому результату. Влияние ангармонических эффектов на квантово усредненные значения геометрических параметров для молекулы цитозина находится в тех же пределах. Та же ситуация имеет место и в димерах цитозина, что отражено в таблице 4.

Результаты проведенного теоретического эксперимента, сопоставленные с экспериментальными данными по колебательным спектрам цитозина полученных в поликристаллическом состоянии[10,11] и с помощью методов низкотемпературной

инфракрасной спектроскопии в матрице отвердевшего аргона [2], позволяют сделать следующие выводы:

1. Имеющиеся различия в геометрических параметрах ароматического кольца в ряду пиримидин-аминопиридины-урацил-цитозин обусловлены наличием разных по электронодонорным свойствам заместителями (H, NH₂, O) и большей мере сказывается на величине валентных углов. Этим можно объяснить широкий диапазон спектра, вмещающий деформационные колебания валентных углов шестичленного азацикла. Следует также учитывать наличие в базовой молекуле – пиримидине двух атомов азота, обладающих неподеленной парой электронов, в цитозинах таких атомов по одному, в урациле отсутствуют. Поэтому, несмотря на кажущееся сходство геометрических структур указанных молекул, следует относиться к схеме переноса силовых полей в ряду пиримидиновых оснований как достаточно грубому допущению, а при решении обратных колебательных задач учитывать наличие спектра по дейтерозамещенным соединениям.

2. Моделирование структуры и спектров димеров цитозина дает основание считать в димере **O₈-H₇** связь между двумя молекулярными фрагментами водородной, длина которой, согласно проведенным модельным расчетам имеет величину 1.724 Å. Это согласуется с подобными экспериментальными и расчетными величинами для димеров муравьиной кислоты [9]. Для двух остальных димеров (**O₈-H₁₀**, **O₈-H₁₁**) имеет место взаимодействие типа Ван-Дер-Ваальса [7]. Расчеты приводят к следующему результату для межфрагментной связи O–H – 3,276 Å и 2.894 Å соответственно

3. Ассиметрия молекулы цитозина приводит к различным значениям двухгранных углов для аминогруппы относительно азациклического кольца. Та же ситуация и в димерах цитозина. Расчеты указывают на нарушение модельного предположения о плоской геометрии пиримидиновых колец. Однако заметного влияния на кинематические эффекты, а следовательно и на колебательные спектры они не оказывают.

4. Сравнение вычисленных значений геометрических параметров трех димеров цитозина, представленные в табл. 1 указывает на зависимость этих параметров от конформации димера. В большей мере это сказывается на значении валентных углов (~2,5°). Кольца становятся неэквивалентными по геометрическим параметрам, однако эти расхождения не могут заметно влиять на кинематическую часть гармонического гамильтониана [8]. Поэтому имеющиеся расхождения в частотах подобных колебаний в каждом из мономеров можно объяснить изменением их гармонических силовых постоянных фрагментов цитозина при образовании димера.

5. В молекуле цитозина имеют место 42 резонанса Ферми и 4 резонанса Дарлинга – Деннисона (при учете энергетической щели ~ 10 см⁻¹). Однако их учет не приводит к существенному улучшению вычисленных и экспериментальных частот фундаментальных колебаний (ν_f в табл.3). Учет ангармонических поправок в рамках ангармонической теории возмущения второго порядка позволяет устранить имеющиеся явные расхождения расчета с экспериментом (ν_{anh} в табл.3). Использование масштабирующего соотношения из работы [12] (ν_m в табл.3) позволят предсказывать влияние ангармонизма на интерпретацию спектра фундаментальных колебаний цитозина, что может служить основанием использования этого соотношения в димерах цитозина. Как и следовало ожидать, ангармонизму в большей степени подвержены валентные и деформационные колебания связей C–H N–H. Для оценки колебательных состояний обертонов следует использовать постоянные ангармоничности, приведенные в табл.2. Отметим лишь ограниченность возможностей пакета Gaussian-03 в получении постоянных ангармоничности для низкочастотных колебаний. Этот факт необходимо учитывать, поскольку получаемые значения указанных постоянных иногда выходят за рамки значений, возможных в принятом порядке теории возмущений. Причина в выборе шаге численного дифференцирования для используемого в алгоритме [6] математического аппарата.

6. Имеет место сильная делокализация колебаний, как по форме, так и по распределению потенциальной энергии. Любая деформация ароматического кольца

кинематически влияет на легкий фрагмент C–NH₂. Примером тому сильная по интенсивности ИК полоса в области 1650 см⁻¹. Наряду с валентными колебаниями связей NH аминоксиппы указанные частоты могут быть использованы при идентификации соединений, содержащих цитозин в качестве одного из фрагментов.

7. При объединении мономеров цитозина в димер имеет место расщепление колебательных состояний (дублеты), что вызвано межмолекулярным взаимодействием. Общая тенденция – несущественное уменьшение частот колебаний за счет кинематического эффекта – увеличение общей массы соединения. Уменьшается (~200 см⁻¹) частота валентного колебания связи N₁H₇ в димере (O₈H₇). Этот факт подтверждает предположение о наличии в этом димере водородной связи. Для остальных димеров заметных изменений частот фундаментальных колебаний не наблюдается, хотя интенсивность полос, согласно квантовым расчетам, явно зависит от конформации димера.

8. Отнесение частот по форме колебаний в димерах цитозина условный характер. Как и в цитозине. Отсутствие симметрии в мономере и димерах не позволяет воспользоваться напрямую правилами отбора в колебательных спектрах. При теоретическом анализе колебательных спектров для этих целей были введены приближенные координаты симметрии, часто используемые для анализа структурно-динамических моделей замещенных шестичленных азациклических соединений. Это позволило не только интерпретировать колебания, но и сравнить силовые поля гармонического приближения. Симбатность этих полей с аналогичными полями для других азациклов [4,5], разумная близость родственных диагональных силовых постоянных и выполнение правила связи силовой постоянной и порядка связи дают основание для правомочности использования известной схемы переноса полей из родственных по электронной структуре соединений [9]. Частоты колебаний фрагментов, ответственных за межмолекулярное взаимодействие лежат, как и следовало ожидать, в низкочастотной области.

9. Проведенные модельные расчеты дают основание для использования квантового метода *B3LYP/6-31G(d)** в предсказательных исследованиях структурно-динамических моделей сложных молекулярных систем, содержащих в качестве фрагментов молекулы цитозина.

Заключение. В приближении гибридного функционала плотности B3LYP/6-31G(d)* изучена молекулярная динамика конформеров цитозина. Исследовано влияние ангармоничности колебаний на предлагаемую структурно-динамическую модель исследуемого соединения и межмолекулярного взаимодействия.

Литература

1. Тен Г.Н., Бурова Т.Г., Баранов В.И. // Ж. структур. химии. 2005. Т.48. №.6. С.1038.
2. Радченко Е.Д., Плахотниченко А.М., Иванов А.Ю. // Молекулярная биофизика. 1986. Т.31. Вып.3. С. 373.
3. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул // М.: Наука, 1972. 699С.
4. Березин В.И. Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений. Дисс. докт. физ.-мат. наук. Саратов, 1983.
5. Березин К.В. Квантово-механические модели и решение на их основе прямых и обратных задач для многоатомных молекул. Дисс. докт. физ.-мат. наук. Саратов, 2004.
6. Frisch M.J. et al. Rev. B.03. Pittsburg PA.: Gaussian Inc.
7. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул // М.: Феникс. 1997. 560с.
8. Пулин В.Ф., Элькин М.Д., Березин В.И. Исследование динамики молекулярных соединений различных классов // Саратов, СГТУ, (2002). 569 с.
9. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул // М.: Наука, 1970. 550 с.
10. Susi H., Ard J.S., Purcell J.M. // Spectrochimica Acta. 1973. V.29A. N. 4. P.725.
11. Shukla M.K., Mishra P.C. // Chemical Physics. 1999. V.240. P.319.

12. Элькин П.М. Квантовомеханический анализ эффектов ангармоничности в многоатомных молекулах. Дисс. канд. физ.-мат. наук. Саратов, 2005.

Таблица 1
Значения геометрических параметров димеров цитозина

Связи углы	Пиримидин [9]*	Цитозин	O ₈ -H ₇		O ₈ -H ₁₀		O ₈ -H ₁₁	
			1-е кольцо	2-е кольцо	1-е кольцо	1-е кольцо	2-е кольцо	1-е кольцо
N ₁ C ₂	1,35	1,430	1,406	1,406	1,418	1,430	1,419	1,404
C ₆ N ₁	1,33	1,355	1,351	1,351	1,357	1,360	1,360	1,350
N ₁ H ₇	-	1,012	1,040	1,040	1,012	1,011	1,011	1,039
C ₂ N ₃	1,35	1,373	1,364	1,364	1,366	1,368	1,365	1,366
C ₂ O ₈	-	1,220	1,241	1,241	1,229	1,224	1,226	1,240
N ₃ C ₄	1,33	1,319	1,325	1,325	1,324	1,327	1,335	1,325
C ₄ C ₅	1,38	1,441	1,433	1,433	1,440	1,447	1,444	1,433
C-NH ₂	-	1,366	1,365	1,365	1,358	1,352	1,340	1,369
C ₅ C ₆	1,38	1,359	1,363	1,363	1,359	1,357	1,358	1,364
A(2,1,6)	-	123,49	122,17	122,17	123,08	123,29	122,88	122,94
A(2,1,7)	-	114,91	117,58	117,59	115,32	114,92	115,50	117,28
A(1,2,3)	128,2	116,03	117,98	117,98	116,86	116,34	116,09	117,62
A(1,2,8)		118,21	119,01	119,01	117,88	117,75	119,15	119,04
A(2,3,4)		120,30	119,61	119,61	120,22	120,34	122,01	119,42
A(3,4,5)	122,5	124,23	123,77	123,77	123,65	123,88	121,77	124,06
A(3,4,9)		116,92	116,65	116,65	116,99	117,71	117,44	116,52
A(4,5,6)	116,3	116,04	115,80	115,80	116,23	116,07	116,78	115,81
A(6,5,10)	-	122,31	122,38	122,38	122,22	121,30	121,78	122,29
A(1,6,5)	-	119,91	120,67	120,67	119,96	120,08	120,46	120,15
A(1,6,11)	-	116,89	116,00	116,00	116,76	116,63	116,56	115,32
A(4,9,12)	-	119,96	119,85	119,89	120,90	122,08	120,47	119,28
A(4,9,13)	-	115,97	116,03	116,06	117,22	116,42	120,21	115,54
A(12,9,13)	-	117,23	117,25	117,29	117,98	118,94	119,31	116,81

Таблица 2
Ангармонические постоянные χ_{ij} (в см⁻¹) цитозина

i,j	χ_{ij}	i,j	χ_{ij}	i,j	χ_{ij}	i,j	χ_{ij}
1;1	-48,56	8;8	-7,75	14;5	-6,84	31;12	5,64
2;2	-72,71	10;1	-5,04	15;4	-5,69	31;13	8,86
3;1	-145,41	10;5	-62,40	16;8	-5,45	31;16	-38,92
3;3	-40,43	10;7	57,36	18;5	-13,11	31;17	-5,08
4;4	-47,02	10;8	-6,45	19;16	-6,29	31;19	-8,84
5;4	-47,06	10;9	-6,53	24;2	-10,53	31;23	6,74
5;5	-50,44	11;2	-6,56	24;24	-5,15	31;24	11,16
6;6	-8,46	11;9	-6,92	29;21	-6,35	31;26	-20,16
7;4	-7,70	12;7	-11,14	31;1	67,53	31;27	-99,68
7;5	-64,49	12;10	-5,00	31;3	50,89	31;30	-13,70
8;1	-16,24	14;2	-7,55	31;9	-7,20	32;31	-6,22

Таблица 3

Интерпретация колебательных спектров цитозина*

Форма колебаний	ν_{exp} []	ν_h	ν_f	ν_m	ν_{anh}	ИК	КР
ν_{NH_2}	3568	3711	3744	3527	3593	34,23	70,28
ν_{NH}	3452	3617	3635	3440	3466	60,78	122,9
ν_{NH_2}	3437	3589	3607	3414	3470	65,49	140,8
ν_{CH}	3154	3239	3237	3091	3102	4,99	118,35
ν_{CH}	3055	3216	3209	3070	3004	4,72	78,05
ν_{CO}	1730	1820	1819	1758	1792	622,5	19,16
$\nu_{\text{Q},\beta,\nu_{\text{NH}_2}}$	1662	1708	1705	1652	1667	449,4	8,54
$\nu_{\beta,\nu_{\text{NH}_2}}$	1615	1659	1641	1605	1604	79,60	8,43
$\nu_{\text{Q},\beta}$	1533	1581	1577	1531	1538	160,5	19,62
$\nu_{\beta,\gamma}$	1498	1522	1517	1474	1486	109,90	3,10
$\nu_{\beta,\gamma}$	1448	1454	1446	1409	1415	85,98	3,32
$\nu_{\beta,\gamma}$	1364	1367	1363	1326	1341	39,17	3,63
$\nu_{\text{Q},\nu_{\text{C-N}}}$	1221	1263	1263	1227	1232	22,97	10,50
$\nu_{\text{Q},\beta,\gamma}$	1182	1224	1217	1188	1198	40,83	10,09
$\nu_{\text{Q},\beta,\gamma}$	1108	1134	1129	1102	1105	2,27	7,95
$\nu_{\beta_{\text{CNH}_2}}$	1060	1104	1095	1073	1052	52,52	2,04
$\nu_{\text{Q},\gamma}$	966	991	989	964	971	0,32	1,70
ν_{ρ}	955	955	958	930	942	0,37	1,28
$\nu_{\gamma,\text{Q}}$	894	926	923	902	899	3,54	2,09
$\nu_{\rho,\chi}$	782	771	771	752	761	33,67	11,14
$\nu_{\rho,\chi}$	760	770	770	750	751	9,68	10,68
$\nu_{\rho,\chi}$	760	761	762	742	756	27,94	4,98
$\nu_{\rho,\chi}$	704	732	732	714	721	23,22	2,40
$\nu_{\rho_{\text{NH}}}$	598	630	630	615	616	81,08	1,33
ν_{γ}	564	577	577	564	571	2,22	6,51
ν_{γ}	510	549	547	536	531	10,06	2,66
ν_{γ}	518	533	534	521	475	6,90	3,04
$\nu_{\beta_{\text{CO}}}$	510	526	526	514	443	28,51	1,95
$\nu_{\rho,\chi}$	400	393	395	385	392	26,13	1,59
ν_{γ}	388	359	358	351	353	9,46	0,73
$\nu_{\chi\chi}$	-	326	278	319	-	-	2,82
ν_{χ}	-	204	203	200	197	9,11	0,08
ν_{χ}	-	138	139	135	139	1,61	0,98

* Символами Q, γ , β , ρ , χ , $\chi\chi$ обозначены формы колебания кольцевых связей, внутренних углов кольца, внешних углов ароматического кольца, изменения углов между связями СН и NH и плоскостью кольца, углы между фрагментами кольца, вращение фрагмента NH₂ соответственно.

Таблица 4

Интерпретация колебательного спектра димеров цитозина

Форма колебан.	O ₈ -H ₇			O ₈ -H ₁₀			O ₈ -H ₁₁		
	V _h	V _m	ИК	V _h	V _m	ИК	V _h	V _m	ИК
Q _{CO}	1762	1703	638,2	1808	1747	566,3	1801	1741	823,4
Q _{CO}	1746	1688	0,23	1785	1725	844,4	1753	1695	293,0
Q,β	1708	1651	0,55	1715	1658	765,6	1732	1674	430,1
Q,β	1704	1648	1228	1706	1650	297,0	1702	1646	430,9
γ _{HNH}	1663	1609	7,30	1689	1633	9,52	1686	1631	198,6
γ _{HNH}	1660	1606	332,3	1663	1609	101,8	1660	1606	122,5
β	1612	1560	108,4	1580	1529	174,1	1611	1559	77,41
Q,β	1610	1558	0,52	1571	1521	137,8	1571	1521	147,4
Q,γ,β	1535	1486	0,18	1538	1490	175,1	1548	1499	83,28
Q,γ,β	1527	1479	434,4	1525	1477	150,1	1526	1478	186,9
γ,β	1514	1466	230,1	1458	1413	85,26	1513	1465	163,0
γ,β	1514	1466	1,76	1447	1403	55,07	1458	1413	95,27
γ,β	1384	1342	3,16	1380	1338	29,68	1393	1350	13,37
γ,β	1383	1341	189,2	1376	1334	19,16	1377	1336	90,26
Q,β	1300	1262	26,55	1286	1248	38,32	1300	1262	86,15
Q,β	1296	1258	0,08	1280	1242	24,95	1293	1255	24,52
Q,Q _{C-N}	1277	1240	0,06	1231	1195	44,23	1273	1236	38,13
Q,Q _{C-N}	1269	1231	101,15	1225	1189	36,12	1232	1196	48,38
β	1147	1115	0,00	1137	1105	15,21	1147	1115	60,08
β	1147	1114	27,91	1136	1104	3,07	1143	1111	8,66
β _{CNH}	1129	1098	0,88	1122	1091	68,67	1133	1101	17,56
β _{CNH}	1128	1097	46,61	1113	1082	47,74	1128	1096	32,64
Q,β	1000	973	27,55	995	968	0,14	1015	987	14,88
Q,β	998	971	0,01	991	965	0,37	1006	979	5,78
β,β _{CNH}	957	932	0,01	941	916	2,59	957	932	0,08
β,β _{CNH}	949	923	39,72	931	906	4,27	955	930	81,66
γ,β _{CNH}	790	770	6,71	773	754	71,29	789	770	5,47
γ,β _{CNH}	789	769	2,06	771	752	1,40	781	762	28,41
γ	603	589	61,08	600	586	103,10	608	593	44,35
γ	595	581	0,15	583	569	2,71	598	584	21,79
γ	579	565	7,88	579	566	7,55	592	578	3,74
γ	553	540	16,63	552	539	3,76	570	556	4,82
γ	548	535	14,96	548	535	5,02	553	540	9,71
γ	548	535	2,37	542	529	2,89	548	535	5,22
β _{CO}	531	519	59,10	538	526	14,35	538	526	19,56
β _{CN}	528	516	48,58	534	522	15,06	528	516	82,83
β _{CN}	378	370	5,10	386	377	37,97	408	399	10,79
β _{CO}	369	361	12,31	380	372	26,67	381	373	31,01
ρ	997	970	52,70	960	935	0,32	1001	974	4,94
ρ	982	956	0,08	954	928	0,46	964	938	0,16
ρ	945	920	97,46	799	779	69,75	952	926	11,54
ρ	908	884	0,04	783	763	0,39	864	842	29,02

Таблица 4. Продолжение.

Форма колебан.	O ₈ -H ₇			O ₈ -H ₁₀			O ₈ -H ₁₁		
	V _{exp}	V _h	ИК	V _{exp}	V _h	ИК	V _{exp}	V _h	ИК
ρ,χ	781	761	53,42	770	751	7,43	780	760	1,24
ρ,χ	779	760	0,09	769	750	17,98	769	750	5,33
ρ,χ	769	750	75,80	755	736	3,33	769	750	58,82
ρ,χ	769	749	0,45	733	715	19,57	761	742	40,59
ρ,χ	726	708	0,99	681	665	10,39	727	709	1,31
ρ,χ	726	708	0,31	637	622	81,94	723	705	51,12
χ	423	414	3,28	500	488	161,39	431	421	3,26
χ	423	413	20,73	402	394	19,85	425	415	142,09
χχ	335	328	308,48	365	357	2,18	375	367	65,25
χχ	328	320	333,47	288	282	245,59	356	348	235,75
χ	224	219	0,77	205	201	5,42	219	215	10,42
χ	214	209	12,13	201	197	2,43	196	192	0,76
χ	175	172	3,13	152	149	0,90	163	160	0,68
χ	158	155	0,30	145	142	1,44	157	154	0,16