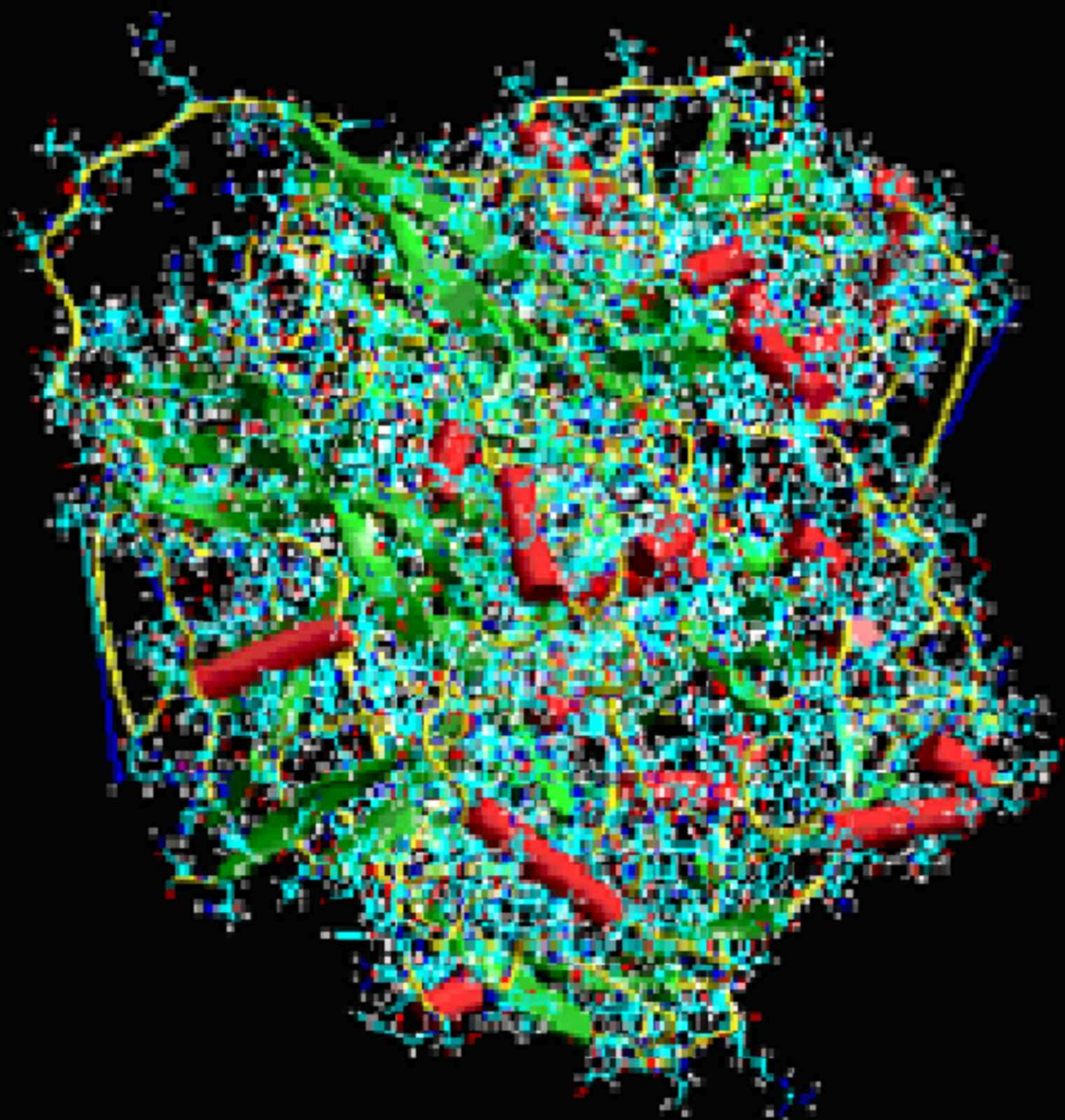


***ПРОБЛЕМЫ
ОПТИЧЕСКОЙ
ФИЗИКИ***

SFM - 2007



Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

ПРОБЛЕМЫ ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Материалы 11-ой Международной молодежной научной школы
по оптике, лазерной физике и биофизике

25–28 сентября 2007 года
Саратов

ИЗДАТЕЛЬСТВО
«Новый ветер»
2008

УДК 535(068)
ББК 22.343.43

Проблемы оптической физики: Материалы 11 – ой Междунар. Молодежной научн. Школы по оптике, лазерной физике и биофизике. – Саратов: Изд-во «Новый ветер», 2008. – 205 с.: ил

В сборник вошли конспекты лекций и краткие доклады участников 11 – ой Международной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофизике, организованной и проведенной в Саратове в сентябре 2007 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 07-02-26115-г),
Российского отделения Международного общества по оптической технике (SPIE),
Научно – образовательного центра Саратовского государственного университета
(грант CRDF RUX0-006-SR-06-BG7206)*

*Издание осуществлено при финансовой поддержке Научно – образовательного центра Саратовского
государственного университета (грант CRDF RUX0-006-SR-06-BG7206)*

УДК 535(068)
ББК 22.343.43

Работа выполнена в авторской редакции
Научное издание

ПРОБЛЕМЫ ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Материалы 11 – 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 8.02.2008. Формат 60×84 ½. Бумага офсетная
Гарнитура Times New Roman Суг. Печать офсетная. Усл. Печ. Л. 48,83(49)
Тираж 100. Заказ № 019

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

ISBN 978 – 5 – 98116 – 059- 2

© Саратовский государственный университет, 2008

СОДЕРЖАНИЕ

ПРОГРАММНЫЕ КОМИТЕТЫ XI МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ОПТИКЕ, ЛАЗЕРНОЙ ФИЗИКЕ И БИОФИЗИКЕ ДЛЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ И СТУДЕНТОВ	5
ПРЕДИСЛОВИЕ	8
ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРО-ФИЗИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ В МЕДИЦИНЕ И БИОФИЗИКЕ	9
ТРАНСРЕЗОНАНСНАЯ КВЧ – ДИАГНОСТИКА ДЕГИДРАТАЦИИ ТКАНЕЙ ГЛАЗА В ЭКСПЕРИМЕНТЕ В.В. Бакуткин, В.Ф. Киричук, С. Бударина	9
ДИНАМИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНЕЙРОСТИМУЛЯЦИЯ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ ГЛАЗА ПРИ ПЕРВИЧНОЙ ГЛАУКОМЕ В.В. Бакуткин, И.В. Бакуткин	12
ЭЛЕКТРОСТИМУЛЯЦИЯ И АСТЕНОПИЯ В. В. Бакуткин, В. Ф. Киричук, Э. В. Кузнецова	14
СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ УДАЛЕНИЯ ТВЁРДЫХ ТКАНЕЙ ЗУБА ЧЕЛОВЕКА ИМПУЛЬСАМИ Е_r-ЛАЗЕРА РАЗЛИЧНОЙ ВРЕМЕННОЙ СТРУКТУРЫ А.В. Беликов, Е.П. Жолобова, А.В. Скрипник	16
РЕГИСТРАЦИЯ ПОТОКОВ ЭРИТРОЦИТОВ И ЭРИТРОЦИТАРНЫХ КОМПЛЕКСОВ “IN - VITRO” МЕТОДОМ КРОСС – КОРРЕЛЯЦИОННОГО АНАЛИЗА Ю.А. Ганилова, В.А. Дубровский, С.С. Ульянов	24
МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ МАТРИЦЫ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ В ЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ О. А. Дячук, А. В. Ткаченко	32
ИЗМЕНЕНИЕ СПЕКТРОВ ВКР ЦЕРУЛОПЛАЗМИНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МОЩНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ Е.А. Ильина, С.А. Куценко, И.Н. Ульченко	37
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ОТБЕЛИВАНИЯ ЗУБОВ, ИСПОЛЬЗУЯ ОТВЕРСТИЯ В ЭМАЛИ А.Л. Кальянов, В.В. Лычагов, Н.А. Трунина, И.В. Федосов, Н.А. Лакодина, В.В. Тучин, А.В. Беликов, Г.Б. Альтшулер	44
МЕТОД ОЦЕНКИ СОДЕРЖАНИЯ МЕЛАНИНА В РАДУЖНОЙ ОБОЛОЧКЕ ГЛАЗА Е.В. Коблова, А.Н. Башкатов, Е.А. Генина, Т.Г. Каменских, В.В. Тучин	47
КЛАССИФИКАЦИЯ ГИСТОЛОГИЧЕСКИХ СРЕЗОВ, ОСНОВАННАЯ НА ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДА ИНВАРИАНТНЫХ МОМЕНТОВ ЦЕРНИКЕ И.Л. Максимова, А.С. Ульянов	60
ФИЗИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ЖИРОВУЮ ТКАНЬ И.Ю. Янина, Г.В. Симоненко, В.В. Тучин	64
ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИНАМИКИ АВТОФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КОЖИ ПРИ ОПТИЧЕСКОМ ПРОСВЕТЛЕНИИ Е.В. Мигачева, Е.А. Исаева, А.Б. Правдин	77
ФИЗИЧЕСКАЯ И КВАНТОВАЯ ОПТИКА	83
ДИСПЕРСИЯ, ПОГЛОЩЕНИЕ И РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЖНЫХ МАТЕРИАЛАХ, ОСНОВАННЫХ НА НАНОЧАСТИЦАХ CdS, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ В МАТРИЦЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ Д.М. Кульбацкий, Н.М. Ушаков, К.А. Разумов, Г.Ю. Юрков, И.Д. Кособудский	83
РАСЧЕТ КОНОСКОПИЧЕСКИХ КАРТИН ДЛЯ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ ЗАТВОРОВ Э.В. Гезаметдинова, Е.А. Ильина, Н.В. Марусин, В.Н. Храмов	88
АВТОКОРРЕЛЯЦИОННАЯ НИЗКОКОГЕРЕНТНАЯ ИНТЕРФЕРОМЕТРИЯ СЛОИСТЫХ ОБЪЕКТОВ А.Л. Кальянов, В.П. Рябухо, Д.В. Лякин, В.В. Лычагов	95
ФУНКЦИЯ ПРОДОЛЬНОЙ КОГЕРЕНТНОСТИ СВЕТОВЫХ ПОЛЕЙ А.Л. Кальянов, В.П. Рябухо, Д.В. Лякин, В.В. Лычагов	97
ГОМОГЕНИЗАЦИЯ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ИСКУССТВЕННЫХ СРЕД М.В. Давидович	99

МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЦИФРОВОЙ ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ ФАЗОВЫХ ОБЪЕКТОВ О.В. Диков, А.Ю. Абрамов, А.Б. Шиповская, В.П. Рябухо	107
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ЗАСЕЛЕННОСТЕЙ В АТОМЕ ВОДОРОДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ Н.И. Тепер, В.Л. Дербов	112
СПЕКТРАЛЬНАЯ СЕЛЕКЦИЯ И ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МУЛЬТИДОМЕННЫХ АНИЗОТРОПНЫХ СЛОЕВ М.М. Шерман, Д.А. Яковлев	118
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ФОТОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ КОНТРАСТИРОВАНИЯ СИГНАЛА В НИЗКОКОГЕРЕНТНОЙ ТОМОГРАФИИ А.А. Скапцов	123
СПЕКТРОСКОПИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ	127
ПРОГРАММА РАСЧЕТА МАСШТАБИРУЮЩИХ МНОЖИТЕЛЕЙ ДЛЯ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ К.В. Березин, С.Н. Черняев, Н.А. Кирносов, В.И. Березин	127
ПРОГРАММА РАСЧЕТА ЭФФЕКТИВНЫХ СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ МОЛЕКУЛ К.В. Березин, С.Н. Черняев, Н.А. Кирносов, В.И. Березин	139
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОПРАВОК К ИЗВЕСТНОМУ ЗНАЧЕНИЮ ТОНКОГО СДВИГА В ВЫСШИХ ПОРЯДКАХ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ Н.А. Бойкова, О.А. Бойкова, С.В. Клещевская, Ю.Н. Тюхтяев	145
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ МОД ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ С.П. Гавва	151
АНАЛИЗ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ДИМЕРАХ УРАЦИЛА Е.А. Джалмухамбетова, С.С. Куриленко, Л.М. Элькин	156
КВАНТОВЫЕ РАСЧЕТЫ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ТОЛУОЛА, МЕТИЛСИЛАНА И МЕТИЛГЕРМАНА Л.М. Элькин, А.П. Смирнов, И.И. Гордеев	159
АНАЛИЗ СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ АРСИН- И ФОСФИНЗАМЕЩЕННЫХ ДИФЕНИЛА П.М. Элькин, А.Б. Осин, О.В. Пулин	163
КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КОНФОРМЕРОВ ДИФОСГЕНА М.Д. Элькин, А.Б. Осин, Э.К. Костерина	169
КВАНТОВЫЙ АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ТАУТОМЕРНЫХ ФОРМ ПУРИНА М.Д. Элькин, О.В. Пулин, Е.А. Джалмухамбетова	172
КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСОВ АМИНОКИСЛОТЫ – СЕРОВОДОРОД П.М. Элькин, А.С. Кладиева	176
МЕТОДЫ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ П.М. Элькин, О.В. Пулин, А.С. Кладиева	179
КВАНТОВЫЙ АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ЗАМЕЩЕННЫХ ПЯТИЧЛЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ Е.А. Эрман, А.П. Смиронов, И.И. Гордеев	184
СТРУКТУРА И ВЛИЯНИЕ КОЛЕБАНИЙ β- ИОНОНОВЫХ КОЛЕЦ НА ИК СПЕКТР β-КАРОТИНА К. В. Березин, В. В. Нечаев, В.И. Березин	189
МЕНЕДЖЕМЕНТ В НАУКЕ	198
СЕЛФ-МЕНЕДЖМЕНТ И КРЕАТИВНОСТЬ Б.А. Медведев, А.А. Скапцов, М.А. Поликарпов	198
ПЕРСОНАЛИИ	204
К 70-ти летию Заслуженного работника высшей школы РФ, заведующего кафедрой прикладной оптики и спектроскопии физического факультета СГУ, профессора, доктора физико-математических наук Валентина Ивановича Березина	204

ПРОГРАММНЫЕ КОМИТЕТЫ XI МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ОПТИКЕ, ЛАЗЕРНОЙ ФИЗИКЕ И БИОФИЗИКЕ ДЛЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ И СТУДЕНТОВ

Conference Chair

Valery V. Tuchin, Saratov State University

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

Svetlana V. Eremina, Saratov State University

Valery V. Tuchin, Saratov State University

Dmitry A. Zimnyakov, Saratov State University

General Organizing Committee

Chair

Dmitry A. Zimnyakov, Saratov State University
(Russia)

Members

Garif G. Akchurin, Saratov State University

Alexander G. Akchurin, Saratov State University

Edmund I. Akopov, SPIE/RUS

Alexey N. Bashkatov, Saratov State University

Kirill V. Berezin, Saratov State University

Anna A. Gavrilova, Saratov State University

Elina A. Genina, Saratov State University

Alexander L. Kalyanov, Saratov State University

Andrey I. Konyukhov, Saratov State University

Liana Kuznetsova, Saratov State University

Nina A. Lakodina, Saratov State University

Ekaterina Lazareva, 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

Irina Yu. Yanina, Saratov State University

Olga Zhernovaya, 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

Andrey Spivak, Saratov State University

Workshop on Optical Technologies in Biophysics & Medicine IX

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. Priezhev, Moscow State University (Russia),
Lihong Wang, Texas A&M University (USA),
Ruikang K. Wang, Oregon Health Sciences
University (USA), Dmitry A. Zimnyakov, Saratov
State University (Russia)

Workshop on Laser Physics and Photonics IX

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

Secretary Andrey I. Konyukhov, 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, MicroConnex
Corporation (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. Vinitzky (Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia)

Coherent Optics of Ordered and Random Media VIII

Chair Dmitry A. Zimnyakov, Saratov State University

Secretary Liana V. Kuznetsova, Saratov State University

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)

Workshop “English as a Communicative Tool in the Scientific Community VI”

Workshop Co-chairs: Svetlana V. Eremina, Saratov State University (Russia), Alexander B. Pravdin, Saratov State University (Russia)

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

Secretary: Olga I. Moskalenko, Saratov State University (Russia)

Program Committee: Vladimir L. Derbov, Saratov State University (Russia), Igor V. Meglinski, Cranfield University (UK), Valery V. Tuchin, Saratov State University (Russia), Dmitry A. Zimnyakov, Saratov State University (Russia)

Workshop on Laser Physics and Photonics IX

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. Vinitzky, Joint Institute for Nuclear Research (Dubna, Russia)

Workshop on Spectroscopy and Molecular Modeling VIII

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. Vernadskiy 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. Gorokhov, Samara State University

Workshop Modern Optics VI

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

Secretary Olga A. Perepelitsina, Saratov State University (Russia)

Workshop on Electromagnetics of Microwaves, Submillimeter and Optical Waves V

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)

Workshop on Management of High Technologies Commercialization and Regional Innovation Systems IV

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

Secretary Yulia S. Skibina, Saratov State University (Russia), SPE "Nanostructured Glass Technology" Ltd.

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)..

Workshop on Luminescence III

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)

Seminar on Nanostructures and Nanoparticles: Fabrication, Properties, and Applications III

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

Seminar «Telemedicine: Opportunities, Applications, Prospects II»

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

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящий сборник частично включены материалы лекций, докладов и сообщений, которые были представлены на 11 – ой Международной междисциплинарной молодежной научной школе по оптике, лазерной физике и биофизике, состоявшейся с 25 по 28 сентября 2007 года. Школа была посвящена 20 – летию Института проблем точной механики и управления РАН. 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 – 2007 годах.

В 2007 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 11 научных семинаров:

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

Кроме представленного вашему вниманию сборника статей, подготовлен к опубликованию том SPIE с полными текстами докладов, который выйдет в свет в 2008 году: *Optical Technologies in Biophysics and Medicine IX, International School for Young Scientists and Students on Optics, Laser Physics and Biophysics / Ed. V.V. Tuchin. Proc SPIE, Bellingham, USA, 2008. V. 6791.* Подготовлены также три специальных выпуска журналов "Квантовая электроника", "Известия ВУЗов - Прикладная нелинейная динамика" и «Изв. Саратовского университета, Серия Физическая».

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. Особую благодарность выражаю доценту кафедры оптики и биомедицинской физики СГУ Г.В. Симоненко, взявшего на себя большой труд по составлению и оформлению настоящего сборника статей.

*Председатель 11–ой Международной междисциплинарной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофизике,
Заслуженный деятель науки РФ,
академик РАН, профессор В.В. Тучин*

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРО-ФИЗИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ В МЕДИЦИНЕ И БИОФИЗИКЕ

ТРАНСРЕЗОНАНСНАЯ КВЧ – ДИАГНОСТИКА ДЕГИДРАТАЦИИ ТКАНЕЙ ГЛАЗА В ЭКСПЕРИМЕНТЕ

В.В. Бакуткин, В.Ф. Киричук, С. Бударина
Саратовский государственный медицинский университет

ВВЕДЕНИЕ

Количество офтальмологических заболеваний, имеющих в своей основе дистрофические изменения в тканях, возрастает ежегодно. Это связано с увеличением продолжительности жизни, экологическими факторами. К таким заболеваниям относят хориоретинальную дистрофию, глаукому. По данным медицинских осмотров в Российской Федерации глаукома занимает третье место в структуре болезней глаз [1]. Количество пациентов с глаукомой в разных странах колеблется от 4 до 12 процентов населения. Глаукома и хориоретинальная дистрофия остаются основными причинами слепоты в мире [2]. В этиологии этих заболеваний прежде всего выделяют сосудистый фактор, который приводит к ухудшению трофических показателей.

В настоящее время имеется большое количество методов обследования: реография, ультразвуковая доплерография, флуоресцентная ангиография, которые исследуют отдельные параметры кровоснабжения, но не отражают совокупного состояния структур глаза. Имеется большая потребность в изучении обобщенных показателей по структурам глаза, которые показывали бы общие тенденции в изменении состояния глазных тканей. Исследованиями в области геронтологии известно, что одним из признаков изменения структур ткани, в том числе и глаза, является потеря жидкости -дегидратация. Ухудшение оксигенации тканей, накопление кислых мукополисахаридов, приводит к уменьшению межучточного вещества, то есть происходит уменьшение содержания воды в тканях. В цепи патогенеза дистрофического процесса в тканях имеется несколько проявлений, которые указывают на наличие предрасполагающих факторов или прогрессировании заболевания.

Девятков Н.Д. с соавторами [3] высказали предположение о возможности специфического действия низкоинтенсивных (нетепловых) ММ-волн на биологические структуры организма. Ранее были выполнены исследования по применению трансрезонансной квч-диагностики при воспалительных заболеваниях переднего сегмента глаза.

Целью настоящей работы явилось исследование процесса дегидратации тканей глаза в эксперименте методом трансрезонансной квч-диагностики.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В ходе исследований использовали радиоэлектронный комплекс, состоящий из следующих частей:

- сверхвысокочувствительного радиоприемника-радиометра с частотой приема 1 ГГц в полосе 50 МГц чувствительностью $\sim 0,1 \text{ К} (10^{-17} \text{ Вт})$;
- приемно-передающего модуля с контактной антенной-аппликатором и генератором с фиксированной резонансной частотой эталонных низкоинтенсивных радиоволн;
- клавиатуры радиометра;
- блока питания приемника-радиометра;
- дисплейной системы управления и обработки радиосигналов;
- персонального компьютера с периферией;
- программного обеспечения.

На рисунке 1 представлена блок-схема радиоэлектронного комплекса.

В опыте использовали восемь бычьих глаз. Срок получения материала в среднем составил 2.5 часа (энуклеацию глаза производили непосредственно после смерти животного). Затем производили серию экспериментов, схема которых описана ниже.

Эксперимент 1. Свежеэнуклеированный глаз быка помещался в физиологический раствор комнатной температуры (21 градус по Цельсию). Температура помещения составляла 21°C. Затем производили измерения показателей методом трансрезонансной квч-диагностики на энуклеированном глазу по 8 меридианам (то есть с шагом 45 градусов по окружности и еще одно измерение осуществлялось во фронтальной проекции (через роговицу). После этого раствор, в котором находился глаз животного нагревали до температуры 36.6 градуса по Цельсию. Производили измерения в той же очередности. Цель данного этапа исследований заключалась в том, чтобы определить меняются ли параметры при изменении температуры.

Эксперимент 2. В этой серии экспериментов энуклеированный глаз помещали в гипертонический раствор хлорида натрия (10%). Исследования проводили через 3, 6, 12 и 24 часа нахождения в растворе. Нахождение в гипертоническом растворе приводит к дегидратации структур глаза. С целью контроля степени дегидратации производили измерение веса и внутриглазного давления.

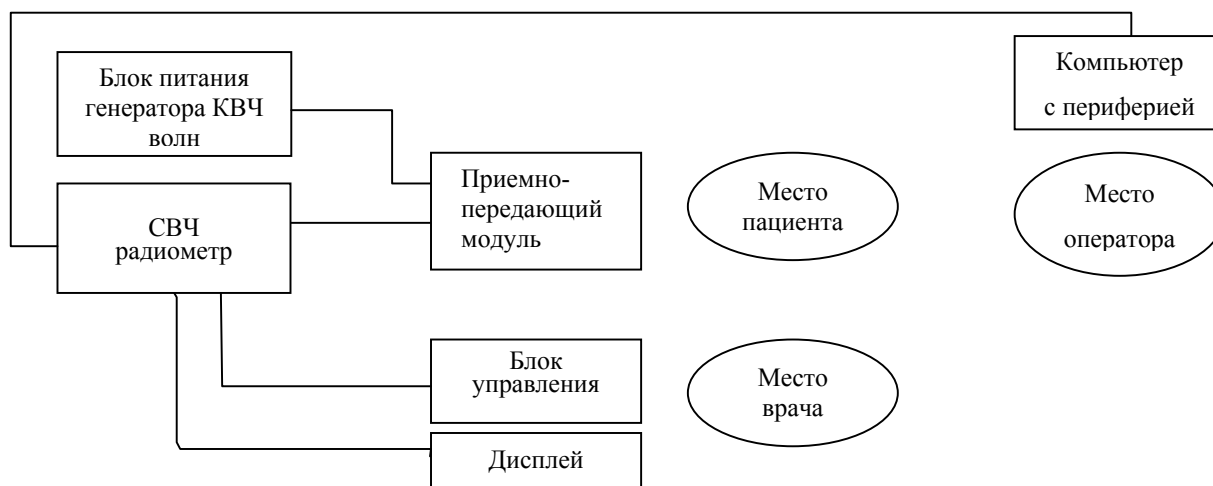


Рис.1. Блок-схема радиоэлектронного комплекса

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Влияние температуры объекта исследовали с помощью электронного термометра с чувствительностью 0.2 градуса. Исходные данные при 21 градусе считали за 100 процентов. Исследовали 4 образца (4 глаза быка). При увеличении температуры до 36.6 градуса происходило увеличение отклика на 25-30 процентов.

Полученные свидетельства о том, что происходит снижение массы опытных образцов с 53.2 +/- 2.4 г. До 50.1 +/- 3.1 г к концу исследования. Таким образом снижение веса составило около 5.8 процента. Результаты измерения методом трансрезонансной квч-диагностики производились по 9 меридианам. Исходные показатели считали за 100 процентов и рассчитывали изменения показателей в течение времени исследования.

Снижение массы образцов можно объяснить потерей жидкости (дегидратацией).

На рисунке 3 представлены данные измерений бычьего глаза по мере снижения массы за счет потери жидкости.

Рис.2 данные исследования методом трансрезонансной квч-диагностики при дегидратации объекта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена зависимость между данными, полученными методом трансрезонансной квч-диагностики и изменением температуры объекта. При увеличении температуры от 21 градуса по Цельсию до 36.6 значения пропорционально возрастают. Исследована в эксперименте зависимость между степенью дегидратации тканей глаза и значениями радиоотклика. Таким образом, возможна регистрация степени дегидратации ткани методом трансрезонансной квч- диагностики.

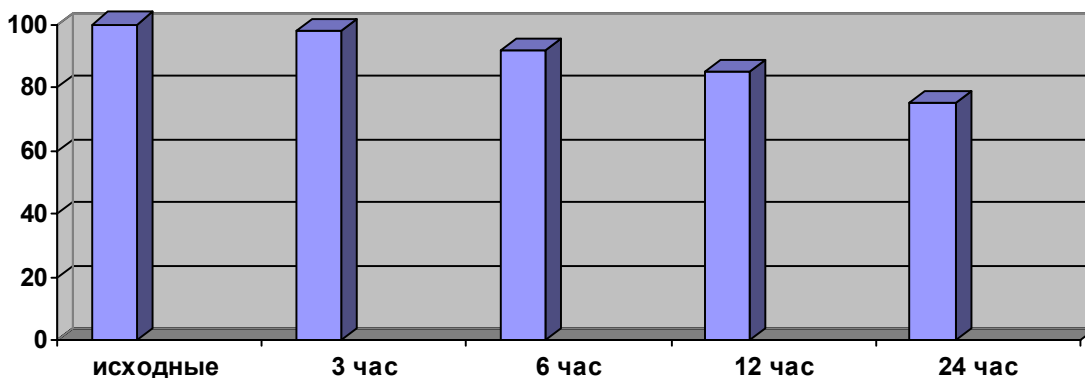
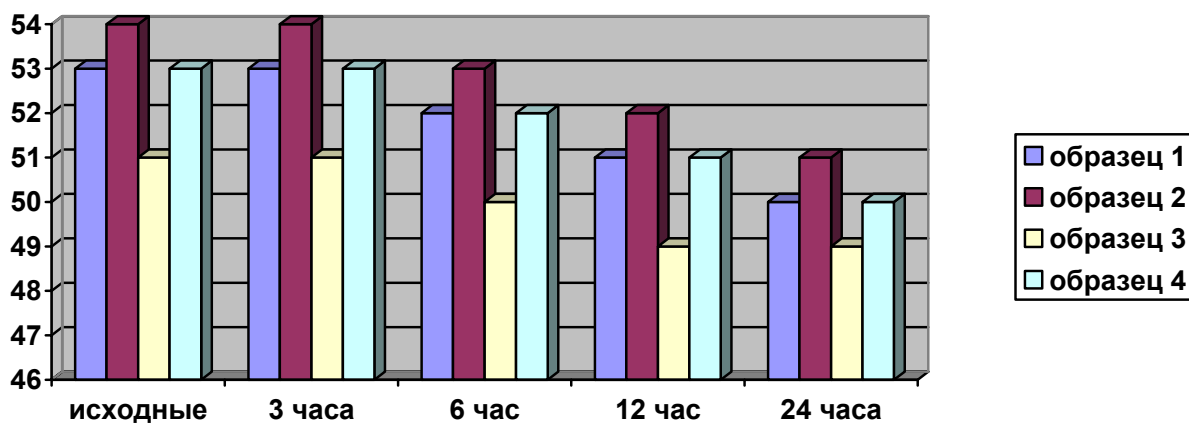


Рис.2. Изменение веса образцов в ходе исследования.

Список литературы

1. Нестеров А.П. Глаукома. М.:Медицина,1995. – 256 С.
2. Е.С. Либман Материалы съезда офтальмологов России. 2005. с. 23
3. Н.Д. Девятков // Успехи физических наук. 1973. Т.10. №3. С.453-454.

ДИНАМИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНЕЙРОСТИМУЛЯЦИЯ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ ГЛАЗА ПРИ ПЕРВИЧНОЙ ГЛАУКОМЕ

В.В. Бакуткин, И.В. Бакуткин
ООО «Центр коррекции зрения»

В статье представлены результаты применения динамической электронеуростимуляции у пациентов с открытоугольной глаукомой. Установлено наличие гипотезивного эффекта в пределах 3-5мм.рт.ст. Наиболее выраженный эффект снижения внутриглазного давления отмечен у пациентов с 1 стадией глаукомы. При 2 и 3 стадиях глаукомы гипотензивный эффект менее выражен. Общее количество -120 пациентов. ДЭНС терапия может использоваться в комплексной терапии глаукомы

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее важных показателей функционального состояния глаза является уровень внутриглазного давления. Повышение внутриглазного давления приводит к развитию наиболее распространенного заболевания - глаукоме. Количество пациентов с глаукомой постоянно возрастает, в России их количество достигает 3,5-4,0 % , в США-до 6,0-7,0% от общего числа населения [1]. Это заболевание характеризуется повышением внутриглазного давления, которое приводит к развитию атрофии зрительного нерва. Проблема лечения глаукомы разделяется на два важных раздела - нормализацию внутриглазного давления и лечение имеющейся атрофии зрительного нерва. Традиционно для снижения внутриглазного давления используются местные гипотензивные средства. Все эти препараты необходимо использовать непрерывно, что в свою очередь приводит к многочисленным побочным эффектам (ухудшение кровоснабжения, нарушение метаболизма тканей переднего сегмента глаза).

В связи с этим весьма перспективным представляется разработка методов немедикаментозного воздействия на структуры глаза с целью нормализации функционального состояния глаза при первичной глаукоме. Более 10 лет назад были разработаны методы чрескожной электростимуляции в том числе и у пациентов с глаукомой [2]. За это время произошли значительные изменения в методологии и особенно аппаратном оснащении данного направления. Наибольшее распространение получили приборы для электронеуростимуляции, имеющие специальные контактные электроды в виде специальных очков (VIDENS). Они обеспечивают постоянный контакт с кожей и позволяют использовать различные режимы воздействия.

Целью настоящей работы является изучение влияния динамической электронеуростимуляции на функциональное состояние глаз пациентов с первичной открытоугольной глаукомой.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Лечение проводилось с помощью аппарата VIDENS с выносным электродом -очки. Курс лечения составлял до 10 сеансов длительностью от 3 до 10 минут. Уровень воздействия -4-5, частота 77 герц.

Под наблюдением находилось 122 пациентов с первичной открытоугольной глаукомой в возрасте от 52 до 78 лет. Длительность заболевания глаукомой составляла от 1.5 лет до 16. Диагноз глаукомы был установлен на основании данных анамнеза, по результатам полного клинического обследования, которое включало исследование центральной остроты зрения, исследование периферического поля зрения и статической периметрии на оборудовании SYNIMED (USA), безконтактную тонометрию в динамике (ежедневно в течение курса лечения) на пневмотонометре REICHERT (USA), колориметрический анализ диска зрительного нерва на ретинофоте CARL ZEISS, биомикроскопию переднего отрезка глаза и глазного дна. Показаниями к проведению лечения считали компенсированный и субкомпенсированный уровень ВГД, отсутствие сопутствующих офтальмологических заболеваний.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Переносимость терапии методом динамической электростимуляции (ДЭНС) была хорошей. Жалоб пациенты не предъявляли. Влияние ДЭНС – терапии на уровень внутриглазного давления изучалась до и после проведения сеанса терапии в течение всего курса.

Выявлено существенное отличие в реакции на ДЭНС – терапию в течение курса лечения у пациентов с различными стадиями глаукомы. При первой стадии глаукомы (42 пациента) выявлено наибольшее снижение уровня внутриглазного давления (до 5 мм.рт.ст.) после первых 3 сеансов ДЭНС – терапии.

У пациентов с 2 стадией глаукомы (40 пациентов) снижение уровня ВГД отмечено у 34, у 6 пациентов уровень ВГД не изменился. Уровень ВГД после сеанса ДЭНС-терапии в среднем снизился на 2.5 мм. рт. ст. (разница статистически достоверна). При третьей стадии глаукомы отмечено снижение ВГД только у 20 из 40 пациентов. Отмечена определенная инерционность в отношении реакции на ДЭНС терапию. Средний уровень снижения давления составил 2.5 мм.рт.ст. После 5-6 сеанса уровень ВГД становился нормализованным с колебаниями в 1-2 мм.рт.ст. у всех категорий больных. Случаев декомпенсации уровня ВГД в течение курса лечения не было. У некоторых больных с первой стадией глаукомы отмечены колебания давления в пределах суточной физиологической нормы. Различия по уровню давления до и после лечения являются статистически достоверными (P менее 0.05). В результате нормализации внутриглазного давления 15 пациентам удалось отменить местную гипотензивную терапию.

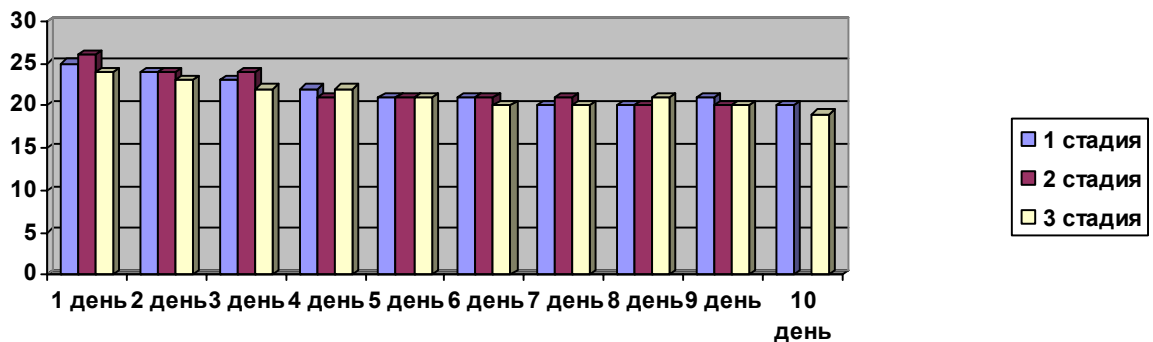


Рис.1. Диаграмма уровня внутриглазного давления у пациентов с 1,2,3 стадиями глаукомы при проведении курса ДЭНС –терапии.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной работе рассматривается только влияние ДЭНС-терапии на уровень ВГД как наиболее важного показателя в состоянии глаз у больных с глаукомой. Снижение ВГД при первой стадии на 5,0 мм.рт.ст. свидетельствует о том, что имеется резерв дренажной системы глаза. Практически аналогичный гипотензивный эффект можно получить применяя местные препараты из группы тимолола малеата. Такая степень снижения давления может вызвать предположение о механизме действия стимуляции на цилиарную мышцу (радиальную часть волокон мышцы Брюкке). При снижении резерва дренажной системы глаза при 2 и 3 стадиях глаукомы, при которых характерно органическое поражение путей оттока внутриглазной жидкости уровень ВГД менялся в меньшей степени. ДЭНС-терапия не вызывала

побочных эффектов, поэтому ее следует считать более предпочтительной, чем традиционная местная терапия в виде капель.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние ДЭНС-терапии на показатели ВГД у пациентов с первичной открытоугольной глаукомой. Наиболее высокий гипотензивный результат получен у больных с первой стадией глаукомы. ДЭНС-терапия может быть рекомендована как метод немедикаментозного гипотензивного средства у пациентов с компенсированным и субкомпенсированным уровнем внутриглазного давления.

Список литературы

1. Е.С. Либман Материалы 8 съезда офтальмологов России. 2005 г. С.3-5.
2. Е.В. Гилева «Чрескожная электростимуляция в лечении больных с глаукомной атрофией зрительного нерва». Дисс. Канд.мед. наук. 1997.

ЭЛЕКТРОСТИМУЛЯЦИЯ И АСТЕНОПИЯ

В. В. Бакуткин, В. Ф. Киричук, Э. В. Кузнецова
Саратовский государственный медицинский университет

Работа зрительного анализатора складывается из деятельности световоспринимающего, глазодвигательного и аккомодационного аппаратов. При воздействии неблагоприятных факторов на их деятельность может развиваться астинопия или зрительное утомление.

Астинопия обычно проявляется в следующих субъективных симптомах:

- ухудшение зрения вдаль,
- при чтении или рассматривании предметов на близком расстоянии мелкие детали начинают «расплываться», буквы и строчки по временам «затуманиваются»,
- ухудшается способность к быстрой адаптации зрения на различном расстоянии,
- в глазах ощущается резь и ломящая боль,
- боль в висках и между надбровными дугами,
- светобоязнь,
- может периодически возникать диплопия.

Различают аккомодативную, мышечную, нейрогенную, симптоматическую, смешанную и другие формы астинопии. Аккомодативная астинопия является наиболее широко распространенной формой зрительного утомления. Развивается она на фоне различных аметропий и нарушений аккомодации.

Аккомодацией глаза называют его способность к рефлекторной перефокусировке своей оптической системы применительно к меняющимся расстояниям до объекта зрительной фиксации. Стимулом к ней служит потеря четкости видения в зоне интереса из-за неадекватной сходимости лучей и возникновения хроматической аберрации.

Механизм аккомодации состоит из нескольких компонентов, основным из которых является хрусталиковый, поскольку аккомодация изменяется при изменении оптической силы хрусталика. Эластичность капсулы и вещества хрусталика является основным условием для работы аккомодации в молодом возрасте. В наиболее признанной теории аккомодации Германа фон Гельмгольца, настройка оптики глаза для зрения вблизи объясняется увеличением кривизны поверхности хрусталика. Так при активной аккомодации он становится более сферичным и, соответственно, более оптически сильным. Этот процесс осуществляется за счет деятельности цилиарной мышцы. Она представляет собой кольцо гладкомышечных волокон на внутренней поверхности склеры в ее переднем отделе. Имеет сложное строение и обладает двойной иннервацией.

Цилиарная мышца, к которой прикрепляется хрусталик, сокращаясь или, наоборот, расслабляясь, обеспечивает объем аккомодации. Но в случае длительной нагрузки зрения на близком расстоянии, нагрузка на цилиарную мышцу становится избыточной.

Изначально глаз человека установлен на бесконечно удаленные предметы, то есть на зрение «вдаль». Соответственно, чем ближе расположены предметы, тем больший объем аккомодации должен расходоваться. Поэтому возникает тесная связь между спазмом аккомодации и последующим развитием близорукости. Именно спазму аккомодации уделяют сейчас особое значение в развитии близорукости и ее прогрессированию.

В последние годы, особенно с развитием компьютерной техники и ее активным внедрением в повседневную жизнь, нагрузка на аккомодационный аппарат стала еще больше. Появился специальный термин, который используется во всем мире - компьютерный зрительный синдром. При работе с монитором гораздо быстрее развиваются все признаки зрительного утомления и появление спазма аккомодации. В свою очередь такая цепочка приводит к прогрессированию близорукости.

Более ранний период, когда дети начинают читать и особенно пользоваться компьютером приводит к тому, что зрительная нагрузка становится все менее переносимой. У детей имеется большой запас аккомодации, но избыточная зрительная нагрузка сразу формирует склонность к развитию близорукости.

Статистика последних лет показывает, что в промышленно развитых странах идет явный процесс увеличения количества близоруких людей. Так в Японии, где компьютеры давно стали предметом обихода, распространенность близорукости достигает 80% от общего числа населения. Поэтому можно говорить о том, что возникает огромная проблема во всем мире, связанная с увеличением объема информации, поступающей через зрительное восприятие. Это не только мониторы компьютеров, но и телевидение, а в последние годы – сотовая телефония, где тоже используются экраны.

В нашей стране происходят те же процессы и количество близоруких детей растет ежегодно. Только 40% школьников старших классов имеют нормальные показатели по остроте зрения.

Введен специальный термин – прирост количества близоруких в год. Он составляет около 5%. Статистика показывает, что прогрессирование близорукости неравномерно. Можно выделить «скачки», которые приходятся на 7-9 и 12-14 лет. Это связано с периодами роста ребенка, его гормональной перестройкой, высокими зрительными нагрузками на этом фоне.

Но аккомодация изменяется не только в детском возрасте. Постепенно ее объем снижается, в основном, за счет хрусталикового компонента. Происходящие в хрусталике изменения являются естественными и связаны с формированием в нем ядра. Наиболее заметно эти признаки проявляются после 45 лет и постепенно нарастают до 60-65 лет. В этом случае пациенты начинают пользоваться очками для близи.

Нашей задачей было исследование эффективности динамической электростимуляции в лечении нарушений аккомодации в различных возрастных группах.

Многочисленные исследования свидетельствуют, что в основе лечебного действия динамической электростимуляции (ДЭС) лежат многоуровневые рефлекторные и нейрохимические реакции, запускающие каскад регуляторных и адаптационных механизмов организма. В результате ликвидируются болевые синдромы, улучшается кровообращение, оказывается противовоспалительное действие, активируется образование биологически активных веществ, обменные процессы в тканях, нормализуется тонус мышц и сосудов.

Использование рефлекторных зон и точек для профилактики, лечения и восстановления функций организма является одним из наиболее древних и эффективных способов физио- и рефлексотерапии.

Разработка электростимулятора, имеющего различные режимы работы и укомплектованного выносным параорбитальным электродом (ДЭС-очки), позволило производить неинвазивную динамическую электростимуляцию цилиарной мышцы глаза, реагирующую на частоту 77 Гц.

За все время исследований лечение приборами ДЭС получили более 300 человек страдающих астенопией. Прежде чем проводить лечение всех пациентов обследовали. В амбулаторных условиях проводилось лечение курсом (ежедневно 10 сеансов).

Особое внимание уделили лечению детей, страдающих близорукостью и спазмом аккомодации. Задача лечения пациентов с нарушениями аккомодации комплексная, и не может происходить в отрыве от других, не менее эффективных методов. По современной схеме лечения рекомендовано назначение препарата Ирифрин 2,5% по схеме, с целью определения наличия спазма аккомодации и его снятия, после

чего проводится курс электростимуляции. Данная схема является целесообразной и показала хорошую совместимость методов. Оценку эффективности производили по многим показателям, в том числе и таких объективных, как исследование рефракции глаза. Среднее уменьшение рефракции достигало 1,5 диоптрии. Это значительная величина, которая обеспечивает комфорт зрения. Эффект держится 2 - 4 месяцев, после чего курс электростимуляции можно повторить. Мы использовали режим оптимального воздействия (уровень 3 – 5), при котором не возникает неприятных ощущений.

Отдельно мы провели исследование эффективности ДЭНС-терапии при компьютерном синдроме. В эту группу входили не только дети, но и взрослые пациенты, которые длительное время работают с мониторами компьютеров. Использование ДЭНС-очков оказалось очень эффективным. Через 7-10 минут воздействия снималась симптоматика зрительного утомления. Пациенты отмечали исчезновение неприятных ощущений, увеличивалась переносимость зрительной нагрузки. Это очень обнадеживающие результаты, которые позволят решить эту очень важную проблему.

Хорошие результаты мы получили и при применении данного метода лечения у пациентов с пресбиопией. Как правило, отмечается более комфортная работа на близком расстоянии в своих очках или уменьшается их оптическая сила. В комплексе с электростимуляцией мы назначали препараты с черникой, гинго билоба, которые улучшают состояние сетчатки.

Благодаря высокой безопасности и простоте можно рекомендовать методику динамической электростимуляции для лечения пациентов различных возрастных групп с различными нарушениями рефракции и предъявляющих астенопические жалобы.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ УДАЛЕНИЯ ТВЁРДЫХ ТКАНЕЙ ЗУБА ЧЕЛОВЕКА ИМПУЛЬСАМИ Er-ЛАЗЕРА РАЗЛИЧНОЙ ВРЕМЕННОЙ СТРУКТУРЫ

А.В. Беликов, Е.П. Жолобова, А.В. Скрипник

Санкт–Петербургский Государственный Университет Информационных Технологий,
Механики и Оптики,

кафедра Лазерной Технологии и Биомедицинской Оптики;

Кронверкский пр., д. 49, Санкт–Петербург, 197101, Россия

В настоящей работе впервые зарегистрированы и исследованы эффекты, сопровождающие взаимодействие с эмалью зуба человека излучения YAG: Er лазера при плотностях энергии ниже порога удаления. Проведено сравнительное исследование эффективности удаления твёрдых тканей зуба человека излучением YAG: Er и YSGG: Cr, Er лазеров. Исследовано влияние длительности и структуры импульса YSGG: Cr, Er лазера на эффективность лазерного удаления эмали и дентина зуба человека. Наиболее эффективным при разрушении твёрдых тканей зуба оказался импульс общей длительностью порядка 2 мс, состоящий из эквидистантной последовательности пиков, длительность каждого пика при этом составила величину порядка 500 нс.

ВВЕДЕНИЕ

Лазеры достаточно широко используются в стоматологии для обработки мягких биотканей [1–3]. В 90–ых годах XX века с помощью лазерного излучения стали обрабатывать твёрдые ткани зуба [4–15]. Прогресс в современной стоматологии связывают с использованием лазеров трёхмикронного диапазона длин волн. Наибольший интерес здесь вызывают лазеры на кристаллах YSGG: Cr, Er ($\lambda=2,79$ мкм), YLF: Er ($\lambda=2,81$ мкм) и YAG: Er ($\lambda=2,94$ мкм) [3–6]. Для деструкции эмали и дентина зуба используют режим свободной генерации [4–12]. В этом режиме лазерный импульс может иметь длительность от десятков микросекунд до единиц миллисекунд, а каждый такой импульс состоит из последовательности хаотично распределённых во времени пиков, длительность каждого такого пика при этом составляет величину порядка 1 мкс. Несмотря на существенный прогресс, современные лазеры по скорости удаления эмали практически вдвое уступают турбинам, а по стоимости значительно превосходят эти устройства [7].

Данные обстоятельства существенно затрудняют широкое проникновение лазеров в современную ресторативную стоматологию. В этой связи создание высокоэффективного и дешёвого лазера для стоматологии является вполне актуальным. Решение этой задачи невозможно без знания некоторых величин, характеризующих процесс лазерного разрушения зубных тканей, к числу которых следует отнести порог лазерного разрушения и эффективность удаления.

Настоящая работа содержит результаты исследования эффектов, наблюдаемых при облучении эмали импульсами свободной генерации YAG:Er лазера, имеющими плотность энергии ниже необходимой для удаления эмали. Исследование этих эффектов позволяет лучше понять состояние эмали, в котором она находится непосредственно перед разрушением и уточнить величину порога лазерного разрушения эмали. Эти знания очень важны при моделировании и, в конечном итоге, при оптимизации лазерной обработки твёрдых тканей зуба.

В данной работе мы также экспериментально исследовали эффективность удаления эмали и дентина зуба человека импульсами свободной генерации YAG:Er и YSGG:Cr,Er лазеров. Более подробно нами было рассмотрено взаимодействие с эмалью и дентином зуба человека излучения YSGG:Cr,Er лазера. В этой части исследования мы, зафиксировав плотность энергии и пространственное распределение излучения с длиной волны 2,79 мкм, изменили длительность и структуру лазерного импульса. Были использованы импульсы трёх типов: импульсы свободной генерации длительностью несколько сотен микросекунд, импульсы свободной генерации длительностью в единицы миллисекунд и импульсы длительностью в единицы миллисекунд, состоящие из эквидистантной последовательности пиков. В экспериментах мы измерили эффективность удаления эмали и дентина. Также для каждого из трёх типов лазерных импульсов мы исследовали зависимость эффективности удаления твёрдых тканей зуба от количества импульсов, падающих в одну точку на поверхности эмали и дентина.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объекта исследования *in vitro* в работе использовались свежеекстрагированные преимущественно однокоренные зубы, принадлежащие одной возрастной категории людей (25÷40 лет), удалённые по ортодонтическим показаниям. Для поддержания естественных свойств вплоть до начала эксперимента образцы хранились в 0,1%-ом водном растворе тимола не более двух недель при температуре порядка +4°C в защищённом от света месте. Все исследуемые зубы имели близкий друг к другу цветовой оттенок эмали, а именно: 3R_{1,5} по шкале "VITA Toothguide 3D-master". Перед лазерным воздействием поверхности эмали и дентина зуба очищались. Сначала зубы чистились с помощью электромеханической зубной щётки "Braun" (тип 4739) и пасты "Colgate Total 12 Whitening" в течение двух минут при комнатной температуре. Затем осуществлялась чистка микромотором при скорости 6 тыс. об/мин. со специальной насадкой ("KerrHawe Occlubrush Ass. # 2510") смесью, состоящей из воды и абразивных частиц порошка "Kerr Pumise # 3" в течение 30 с при комнатной температуре. Необходимо отметить, что значение микротвёрдости интактной эмали экспериментальных образцов после вышеописанной процедуры чистки составило величину $HV_0 = 415 \pm 20$.

В исследовании эффектов, наблюдаемых при облучении эмали лазерными импульсами, имеющими плотность энергии ниже необходимой для удаления эмали, мы использовали YAG:Er лазер с длиной волны излучения 2,94 мкм. Длительность лазерного импульса свободной генерации по FWHM была порядка 100 мкс, диаметр пучка излучения на поверхности эмали составлял $2,25 \pm 0,05$ мм, частота следования лазерных импульсов была 2 Гц. В эксперименте мы посылали на поверхность эмали различное количество лазерных импульсов с плотностью энергии из диапазона 1–6 Дж/см². В процессе облучения зуб находился при комнатной температуре и не охлаждался водой. Лазерная обработка производилась в неконтактном режиме. Состояние поверхности эмали (её внешний вид) до и после лазерного воздействия фиксировалось визуально или фотоаппаратом "Nikon Coolpix 5400" (Япония) через микроскоп "Leica GZ7" (США) или через оптический канал микротвердомера "ПМТ-3М" (Россия). Полученные фотографии могли быть использованы для оценки отражающей способности эмали в видимом свете до и после её лазерной обработки. Для изучения фотографий мы использовали программу "AM Lab Hesperus". Данная программа анализа цифровых изображений представляет любой цвет системы RGB в виде

величины, значение которой лежит в интервале от 0 до 255, где "0" – соответствует чёрному цвету, а "255" – белому. При анализе отражательной способности эмали на фотографии выделялся фрагмент, соответствующей области на поверхности зуба размером 2×2 мм. Далее в выделенном фрагменте фотографии интенсивность пикселей программно усреднялась. Таким образом получалась величина, характеризующая отражательную способность анализируемой области эмали (R_e). Для представления результатов мы использовали относительную отражающую способность эмали (R_{ae}), равную отношению R_e к R_0 , где $R_0=117$ соответствовало отражательной способности интактной эмали до облучения.

При сравнительном исследовании эффективности удаления эмали и дентина зуба человека мы использовали YAG: Er и YSGG: Cr, Er лазеры, работающие в режиме свободной генерации. YAG: Er лазер имел длину волны излучения 2,94 мкм, YSGG: Cr, Er – 2,79 мкм. Длительность импульса генерации по FWHM у обоих лазеров составляла величину порядка 200 мкс, плотность энергии 110 ± 10 Дж/см². В эксперименте принимало участие 10 зубов человека (по 5 для каждого лазерного источника). На эмали и дентине каждого зуба в результате действия лазерного излучения формировались кратеры. Они могли быть сформированы под действие 1, 5 или 10 лазерных импульсов. Для каждого такого количества лазерных импульсов на эмали и дентине каждого зуба формировалось по 5 кратеров. Лазерная обработка проводилась в неконтактном режиме, при комнатной температуре и в отсутствии внешнего водяного орошения. После лазерной обработки зуб распиливался перпендикулярно поверхности вдоль оси сформированных кратеров. Полученные шлифы кратеров в эмали или дентина фотографировались, а затем определялись диаметр, глубина и объём этих кратеров. На основании проведённых измерений вычислялась эффективность лазерного удаления эмали или дентина как отношение объёма кратера к суммарно затраченной на его формирование лазерной энергии.

Для исследования влияния длительности и структуры лазерного импульса на эффективность удаления твёрдых тканей зуба человека мы создали YSGG: Cr, Er лазер с длиной волны излучения 2,79 мкм и плотностью энергии в зоне обработки 110 ± 10 Дж/см². Изменение временных и энергетических параметров ламповой накачки, а также введение в резонатор лазера источника управляемых потерь позволило получить три типа лазерных импульсов (см. рис. 1.). Тип I – импульс свободной генерации длительностью по основанию 550 ± 50 мкс, состоящий из хаотически распределённых во времени пиков длительностью порядка 1 мкс. Тип II – импульс свободной генерации длительностью по основанию $1,8\pm 0,2$ мс, состоящий из хаотически расположенных во времени пиков длительностью порядка 1 мкс. Тип III – импульс длительностью по основанию $1,8\pm 0,2$ мс, состоящий из эквидистантной последовательности пиков длительностью порядка 500 нс.

В эксперименте принимало участие 15 зубов человека (по 5 для каждого типа лазерных импульсов). На эмали и на дентине каждого зуба в результате действия лазерного излучения формировались кратеры. Они могли быть сформированы под действие 1, 5 или 10 лазерных импульсов. Для каждого такого количества лазерных импульсов на эмали и дентине каждого зуба формировалось по 5 кратеров. Лазерная обработка проводилась в неконтактном режиме, при комнатной температуре и в отсутствии внешнего водяного орошения. После лазерной обработки зуб распиливался перпендикулярно поверхности вдоль оси сформированных кратеров. Полученные шлифы эмали или дентина фотографировались, а затем определялись диаметр, глубина и объём каждого кратера. На основании проведённых измерений вычислялась эффективность лазерного удаления эмали или дентина, как описано выше.

Статистическая обработка полученных в эксперименте данных проводилась в программном пакете "StatGraphics Plus 2.1" (США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение результатов обработки эмали YAG: Er лазерными импульсами, имеющими плотность энергии ниже необходимой для удаления эмали, мы установили, что после лазерного воздействия на поверхности данной ткани наблюдаются трещины, тёмные и белые пятна (см. рис. 2). Данные эффекты появляются друг за другом в порядке перечисления и по мере повышения плотности энергии лазерного излучения. При этом возможна трансформация белых пятен в тёмные. Каждый эффект имеет свой порог

возникновения. Пороги возникновения эффектов зависят от количества лазерных импульсов, с данной плотностью энергии падающих в одну точку поверхности зубной эмали. Так, первыми появляются трещины. Они становятся заметными после воздействия на поверхность эмали более чем 500 лазерных импульсов с плотностью энергии $2,2 \pm 0,1$ Дж/см². После воздействия одного YAG: Er лазерного импульса с плотностью энергии $3,2 \pm 0,1$ Дж/см² на поверхности эмали одновременно с трещинами можно наблюдать и тёмные пятна. После воздействия одного YAG: Er лазерного импульса с плотностью энергии $4,2 \pm 0,1$ Дж/см² на поверхности эмали одновременно с трещинами и тёмными пятнами можно наблюдать белые пятна. Возможна ситуация, когда одновременно с трещинами наблюдаются только белые пятна.

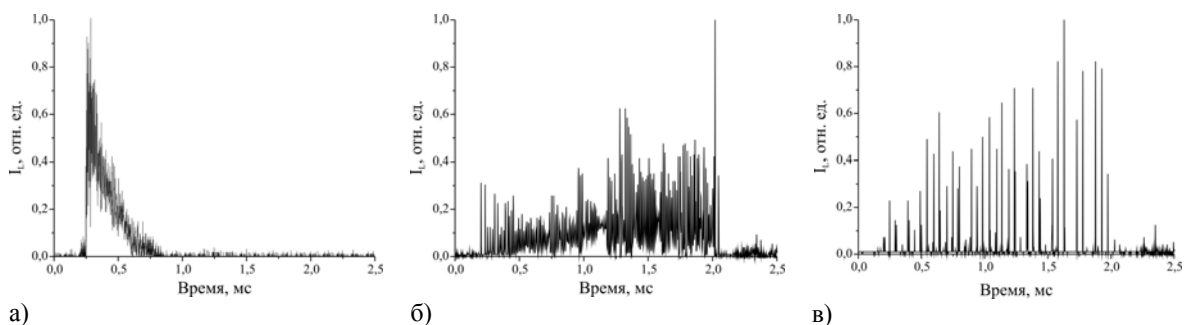


Рис. 1. Типичные осциллограммы, иллюстрирующие форму и временную структуру импульсов YSGG: Cr, Er лазера: (а) – тип I; (б) – тип II; (в) – тип III.

Появление тёмных и белых пятен и конкуренция между ними приводят к изменению отражательной способности эмали зуба человека. На рис. 3 приведена зависимость относительной отражающей способности эмали (R_{ac}) от количества импульсов YAG: Er лазерного излучения, падающих в одну точку поверхности зубной эмали, при различных плотностях энергии лазерного излучения.

Возникновение тёмных пятен может быть связано с поглощением света поверхностью трещин, т.к. трещины выступают своего рода "ловушками света" и чем больше их количество в единице площади, тем более тёмным выглядит их скопление. Альтернативная гипотеза возникновения тёмных пятен заключается в возможности образования углерода на поверхности эмали. Свободный углерод может являться продуктом фоторазрушения CO_3 -групп, входящих в состав основного структурного вещества эмали зуба – карбонат-гидроксилапатита $Ca_5(PO_4,CO_3)_3(OH)$. Постепенное уменьшение относительной отражающей способности эмали с ростом количества импульсов YAG: Er лазерного излучения, падающих в одну точку поверхности зубной эмали, может быть связано с увеличением числа трещин в единице площади или с увеличением количества углерода на поверхности эмали.

Возникновение белых пятен может быть связано с преобразованием карбонат-гидроксилапатита в чистый гидроксилапатит $Ca_5(PO_4)_3(OH)$. Чистый гидроксилапатит имеет белый цвет, в то время как карбонат-гидроксилапатит имеет жёлтый оттенок. Возникновение белых пятен может быть связано также и с образованием в приповерхностном слое эмали одной из аллотропных форм углерода – карбина. Карбин имеет белый цвет, высокую твёрдость и высокий коэффициент отражения [16–17]. Описанные в работе [18] способы получения карбина предполагают наличие высоких температур и давлений, что вполне может быть реализовано в поле интенсивного лазерного излучения.

Результаты исследования эффективности удаления твёрдых тканей зуба человека излучением импульсов свободной генерации YAG: Er и YSGG: Cr, Er лазеров представлены на рис. 4.

Видно, что для первого падающего на поверхность коронки зуба импульса эффективность удаления эмали излучением YAG: Er лазера практически в полтора раза превышает эффективность удаления эмали излучением YSGG: Cr, Er лазера. Это факт, скорее всего, связан с тем, что коэффициент поглощения эмали зуба для излучения с длиной волны 2,94 мкм превышает коэффициент поглощения эмали зуба для излучения с длиной волны 2,79 мкм.

В эксперименте мы также наблюдали, что с ростом количества лазерных импульсов, падающих в одну точку поверхности твёрдой ткани зуба, отмеченная выше разница в эффективности удаления эмали

между двумя лазерами практически исчезает (см. рис. 4а). Подобный эффект можно объяснить заполнением кратера продуктами лазерной абляции. Допустим, что продукты абляции поглощают излучение YAG: Er лазера в большей степени, чем излучение YSGG: Cr, Er лазера. Тогда до дна кратера, закрытого продуктами абляции, доходит меньше энергии YAG: Er лазера, чем YSGG: Cr, Er лазера. В результате эффективность удаления эмали для YAG: Er лазера с ростом количества лазерных импульсов, падающих в одну точку поверхности твёрдой ткани зуба, уменьшается быстрее, чем для YSGG: Cr, Er лазера.

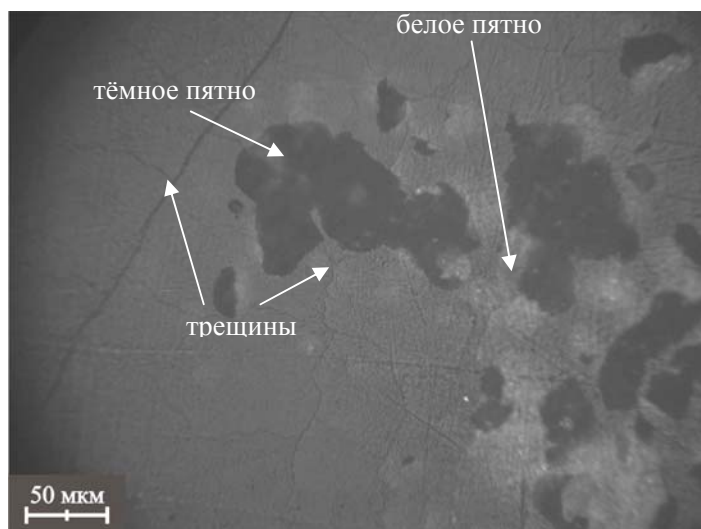


Рис. 2. Внешний вид поверхности эмали зуба человека после обработки одним импульсом излучения YAG: Er лазера с плотностью энергии $4,2 \pm 0,1$ Дж/см² и длительностью импульса FWHM порядка 100 мкс.

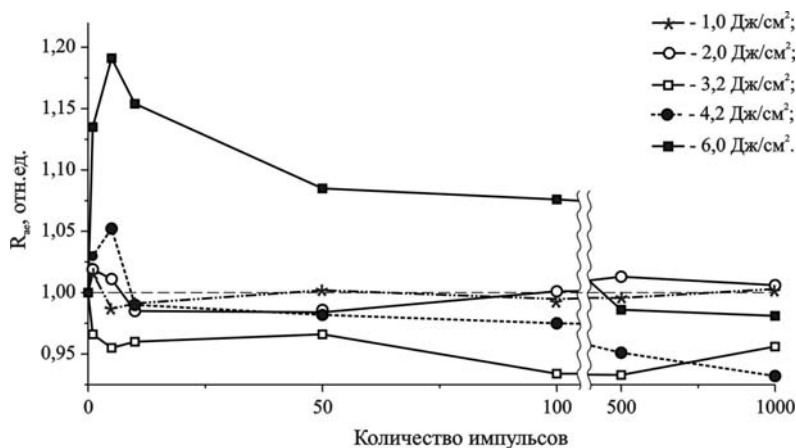
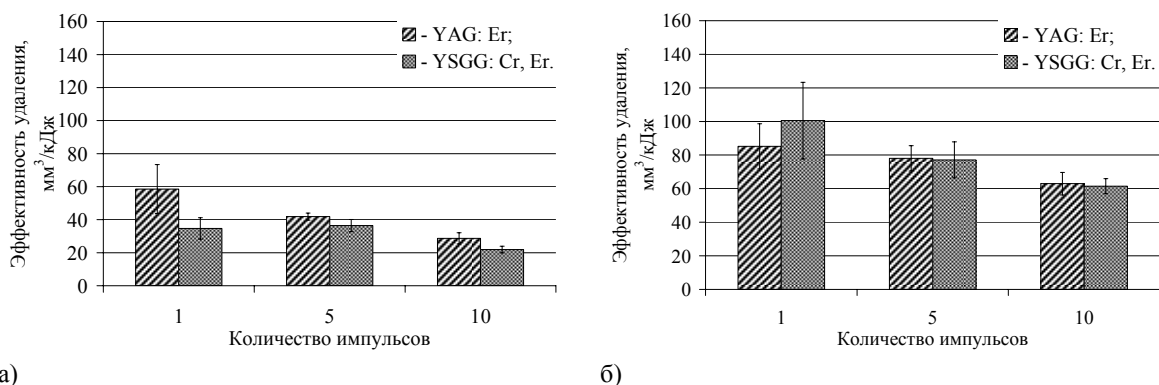


Рис. 3. Зависимость относительной отражающей способности эмали зуба человека ($R_{отн.ед.}$) от количества импульсов YAG: Er лазерного излучения, падающих в одну точку поверхности зубной эмали, при различных плотностях энергии лазерного излучения (горизонтальная пунктирная линия иллюстрирует уровень значения относительной отражающей способности эмали зуба человека до лазерного воздействия).

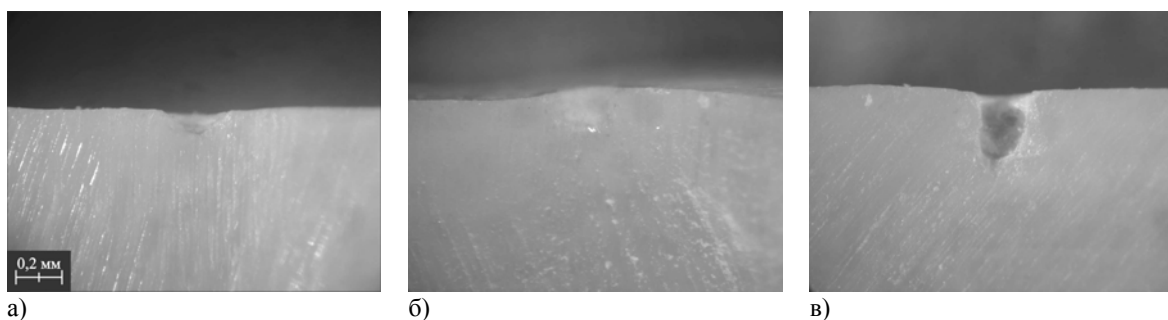


а) б)
 Рис. 4. Зависимость эффективности удаления эмали (а) и дентина (б) зуба человека излучением YAG: Er и YSGG: Cr, Er лазеров, работающих в режиме свободной генерации (плотность энергии 110 ± 10 Дж/см², длительность лазерного импульса по FWHM порядка 200 мкс).

Необходимо отметить, что различия в эффективности удаления дентина зуба излучением обоих лазеров крайне незначительны для всех количеств лазерных импульсов, падающих в одну точку поверхности твёрдой ткани зуба (см. рис. 4б), что объясняется близкими значениями коэффициента поглощения излучения дентином и продуктами его абляции на длинах волн обоих лазеров.

Результаты исследования влияния длительности и структуры лазерного импульса на эффективность удаления твёрдых тканей зуба человека излучением YSGG: Cr, Er лазера приведены на рис. 5 и 6. Так, на рис. 5 представлены фотографии шлифов кратеров, получаемых в результате лазерной обработки эмали импульсами различной длительности и структуры. На рис. 6 представлены фотографии шлифов кратеров, получаемых в результате лазерной обработки дентина импульсами различной длительности и структуры.

Видно, что форма кратеров, полученных в результате такой обработки, не зависит от длительности и структуры импульса YSGG: Cr, Er лазера и напоминает усечённый конус. Очевидно, коническая форма кратера объясняется постепенным снижением в процессе действия лазерного импульса плотности энергии излучения, достигающей дна лазерного кратера. Снижение плотности энергии происходит здесь в результате удаления по мере формирования кратера поверхности дна кратера от плоскости оптимальной фокусировки пучка лазера. Плоскость оптимальной фокусировки в наших экспериментах лежит на поверхности эмали. Следует обратить внимание на отсутствие следов карбонизации на стенках кратеров. Стенки кратеров имеют оттенок более белый, чем окружающая их эмаль. Подобный эффект может быть связан с преобразованием карбонат-гидроксилапатита эмали в гидроксилапатит, карбин или CaCO₃. Необходимо отметить, что белое вещество достаточно рыхлое и слабо связано с эмалью, прилегающей к стенкам лазерного кратера.



а) б) в)
 Рис. 5. Характерный внешний вид шлифов кратеров, сформированных в эмали под действием одного импульса YSGG: Cr, Er лазера: (а) – тип I; (б) – тип II; (в) – тип III.

На рис. 7. представлены зависимости эффективности удаления эмали и дентина зуба человека излучением импульсов YSGG: Cr, Er лазера различной длительности и структуры от количества этих импульсов, падающих в одну точку поверхности твёрдой зубной ткани.

Видно, что при однократном лазерном воздействии наибольшая эффективность удаления эмали и дентина реализуется при воздействии импульсов с длительностью по основанию $1,8 \pm 0,2$ мс, состоящих из эквидистантной последовательности пиков длительностью порядка 500 нс (тип III). Далее следует импульс свободной генерации длительностью по основанию $1,8 \pm 0,2$ мс, состоящий из хаотически расположенных во времени пиков длительностью порядка 1 мкс (тип II). Минимальная эффективность удаления эмали и дентина соответствует импульсу свободной генерации длительностью по основанию 550 ± 50 мкс, который состоит из хаотически расположенных во времени пиков длительностью порядка 1 мкс (тип I). Сравнивая результат воздействия на твёрдые ткани зуба излучения импульсов типа II и типа III, отметим, что наличие регулярных и более коротких пиков при одинаковой длительности лазерного импульса позволило поднять эффективность удаления эмали практически в два, а дентина в полтора раза. По-видимому, регуляризация пиков во времени позволяет упорядочить в пространстве процессы разрушения твёрдой ткани зуба и удаления продуктов этого разрушения, что приводит к росту эффективности удаления. Т.е. при регулярной последовательности в паузе между пиками разрушенный материал успевает "оторваться" от поверхности и освободить место для действия следующего пика. Если последовательность пиков нерегулярная, то хаотично следующие пикки могут частично перекрываться, при этом часть лазерной энергии воздействует на уже разрушенный предыдущим пикком и не успевший покинуть дно кратера материал, что и приводит к снижению эффективности удаления в целом. Не следует забывать, что в импульсах типа III пикки были в два раза короче, чем в других. Сокращение длительности пика приводит к росту пиковой мощности в зоне взаимодействия, что может привести к формированию плазмы, которая дополнительно очищает дно лазерного кратера от продуктов разрушения, снижая, тем самым, потери за счёт экранировки части излучения продуктами абляции.

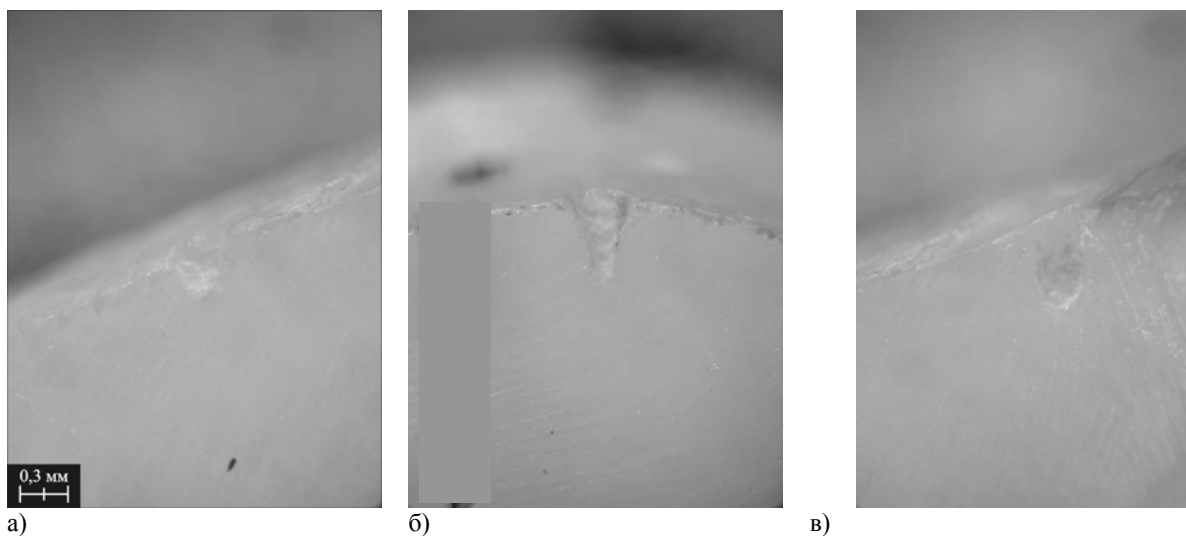
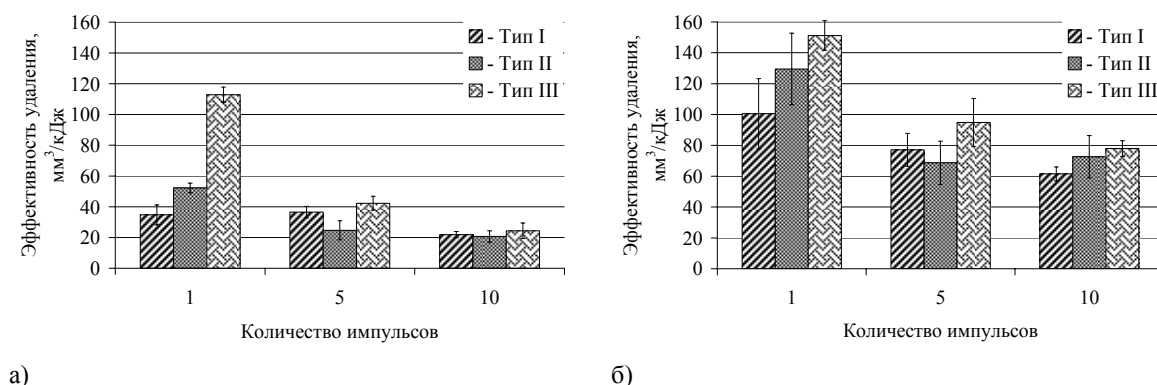


Рис. 6. Характерный внешний вид шлифов кратеров, сформированных в дентине под действием одного импульса YSGG: Cr, Er лазера: (а) – тип I; (б) – тип II; (в) – тип III.

В экспериментах мы обнаружили, что по мере роста количества лазерных импульсов, падающих в одну точку поверхности эмали или дентина, вышеописанная разница в эффективности удаления твёрдых тканей зуба исследованными типами лазерных импульсов уменьшается, а к десятому лазерному импульсу практически исчезает. Данный эффект можно объяснить заполнением дна лазерного кратера продуктами абляции, которые не могут быть эффективно удалены лазерным излучением и существенно ослабляют

плотность энергии на дне кратера. Необходимо отметить, что в результате взаимодействия лазерных импульсов типа I и типа II с дентином на дне и стенках кратеров наблюдался тёмный слой. Этот слой мог быть образован в результате карбонизации за счёт разрушения СН-связей в органической матрице дентина. Воздействие лазерных импульсов типа III на дентин не приводило к карбонизации, а само взаимодействие сопровождалось формированием низкотемпературной плазмы, которая, видимо, и удаляла возникающие в процессе разрушения дентина частицы углерода.



а) б)
Рис. 7. Зависимость эффективности удаления эмали (а) и дентина (б) зуба человека излучением импульсов YSGG: Cr, Er лазера различной длительности и структуры от количества этих импульсов, падающих в одну точку поверхности зубной ткани.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые описаны эффекты, сопровождающие обработку эмали зуба импульсами излучения YAG: Er лазера с плотностью энергии ниже необходимой для удаления эмали. Установлено, что до порога разрушения на поверхности эмали под действием лазерного излучения с $\lambda = 2,94$ мкм формируются трещины, тёмные и белые пятна. Трещины появляются при воздействии плотностей энергии $2,2 \pm 0,1$ Дж/см², тёмные пятна – при $3,2 \pm 0,1$ Дж/см², белые – при $4,2 \pm 0,1$ Дж/см².

Сравнительное исследование эффективности удаления эмали зуба человека излучением импульсов свободной генерации YAG: Er и YSGG: Cr, Er лазеров с плотностью энергии 110 ± 10 Дж/см² показало, что эффективность удаления эмали излучением YAG: Er лазера практически в полтора раза превышает эффективность удаления эмали излучением YSGG: Cr, Er лазера. Дентин же при данной плотности энергии обоими лазерами удаляется практически одинаково.

Исследование влияния длительности и структуры импульса YSGG: Cr, Er лазера на эффективность удаления эмали и дентина позволило заключить, что наибольшей эффективностью удаления эмали и дентина обладают импульсы, представляющие собой регулярную последовательность пиков длительностью порядка 500 нс.

Список литературы

1. D.J. Coluzzi, R.A. Convisar, "Atlas of Laser Applications in Dentistry". Quintessence Publishing Co. Inc. 2007. 220 P.
2. H. Watanabe, I. Ishikawa, M. Suzuki, K. Hasegawa // Journal of Clinical Laser Medicine & Surgery. 1996. Vol. 14. № 2. pp. 67–75.
3. C.E. Baraldi, E. Puricelli, S. Kulkes, G.L. Martins // J.Oral Apple.. 2001. Vol. 1. P. 24.
4. C. Apel, J. Meister, H. Götz, H. Duschner, N. Gutknecht // Caries Research. 2005. Vol. 39. pp. 65–70.
5. C. Apel, C. Schäfer, N. Gutknecht // Caries Research. 2003. Vol. 37. pp. 34–37.
6. A.V. Belikov, A.V. Erofeev, V.V. Shumilin, A.M. Tkachuk // Proc. SPIE. 1993. Vol. 2080. pp. 60–67.
7. T. Dostalova, H. Jelikova, M. Nemeč, J. Sulk, M. Myiagi // Proc. SPIE. 2005. Vol. 5687. pp. 63–68.
8. U. Keller, R. Hibst // Lasers in Dentistry. Pick Quintessence Publishing Co. Inc. 1995. pp. 161–172.
9. A.H. Coulter // Journal of Clinical Laser Medicine & Surgery. 1995. Vol. 13. № 2. pp. 109–110.

10. J.A. Hoke, J. Burkes, E.D. Gomes, M.L. Wolbarsht // Journal of Laser Applications. 1990. pp. 61–65.
11. K. Matsumoto, Y. Nakamura, K. Mazeki, Y. Kimura // Journal of Clinical Laser Medicine & Surgery. 1996. Vol. 14 № 3. pp. 123–127.
12. U. Keller, R. Hibst // Proc. SPIE. 1991. Vol. 1424. pp. 127–133.
13. A. Aoki, Y. Ando, H. Watanabe, I. Ishikawa // J. Periodontol. 1994. Vol. 65 № 12. pp. 1097–1106.
14. A.F. Paghdwala // Journal of Endodontics. 1993. Vol. 19 № 2. pp. 91–94.
15. J.B. Featherstone, D. Fried // Med. Laser Appl. 2001. Vol. 16. pp. 181–194.
16. А.М. Сладков "Карбин – третья аллотропная форма углерода" М.:Наука. 2003. 151С.
17. Yu.P. Kudryavtsev, S.E. Evsyukov, B. Guseva, G. Babaev, V.V. Khvostov // Russian Chemical Bulletin. 1993. Vol. 42 № 3. pp. 399–413.
18. А.З. Жук, Т.И. Бородина, В.В. Милявский, В.Е. Фортгов // Доклады академии наук. 2000. Т. 370. № 3. с. 328–331.

РЕГИСТРАЦИЯ ПОТОКОВ ЭРИТРОЦИТОВ И ЭРИТРОЦИТАРНЫХ КОМПЛЕКСОВ “IN VITRO”МЕТОДОМ КРОСС–КОРРЕЛЯЦИОННОГО АНАЛИЗА

Ю.А. Ганилова*, В.А. Дубровский*, С.С. Ульянов**

*Саратовский государственный медицинский университет, Россия

** Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

В работе осуществлена экспериментальная регистрация потока эритроцитов “*in vitro*” методом корреляционного анализа. Выявлены пределы концентраций эритроцитов в потоке раствора цельной крови, в рамках которых возможна их регистрация используемым физическим методом.

Экспериментально показана принципиальная возможность применения метода корреляционного анализа для регистрации эритроцитарных комплексов, оценки их размеров, а также скорости движения в потоке. Регистрация эритроцитарных комплексов может явиться основанием для применения метода кросс–корреляционного анализа при разработке агрегометров, медицинских диагностических приборов, например, автоматов для определения группы крови.

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].

Следует отметить, что среди классических методов спекл–метрологии, есть по крайней мере четыре метода, позволяющих измерить некоторые характеристики потока крови [7, 8, 9]. К таким методам относятся кросс–корреляционный анализ [10, 11, 12], цифровая спекл фотография [13], электронная спекл–интерферометрия [14, 15] и электронная интерферометрия фазового сдвига [16, 17]. Применение кросс–корреляционной техники в биомедицинской диагностике *in vivo* описывается в работах [18, 19] Однако, эти методы не нашли широкого применения для диагностики потоков крови в капиллярах *in vitro*. В то же время, такие исследования принципиально могут привести к созданию новых типов диагностических приборов для решения задач лабораторной диагностики.

Цель настоящей работы осуществить регистрацию потока эритроцитов и их комплексов в капилляре *in vitro* на основе методов кросс–корреляционной техники

ПРИНЦИПЫ КРОСС–КОРРЕЛЯЦИОННОГО АНАЛИЗА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что рассеяние когерентного излучения неподвижными эритроцитами, формирует случайное статическое оптическое поле [20, 21], как результат суперпозиции парциальных полей от отдельных частиц, что формирует спекл–картину. Движущиеся в потоке эритроциты образует изменяющуюся во времени спекл–структуру, т.е. динамическое спекл–поле [22]. В данной работе спекл–картина образовывалась эритроцитами, движущимися в потоке вдоль капилляра *in vitro*. Принимая во внимание сложный характер движения элементарных рассеивателей (эритроцитов) по капилляру,

закрывающийся в широком разбросе значений скорости и направлений их движения, в работе использовался метод динамической спекл-фотографии.

Полученные в эксперименте фотокадры потока эритроцитов в капилляре *in vitro* вводились в РС, их пространственная и временная (покадровая) обработка проводилась на основе кросс-корреляционного анализа. Рассчитывались значения кросс-корреляционной функции от времени и координаты, вдоль которой перемещались эритроциты (ось капилляра).

Функция пространственно-временной корреляции флуктуаций интенсивности для спеклов, участвующих в трансляционном движении, определяется как [23]:

$$g(r, \tau) \propto \exp\left[-\frac{|r|^2}{r_s^2} + \frac{\tau_d^2}{\tau_c^2}\right] \cdot \exp\left[-\frac{(\tau - \tau_d)^2}{\tau_c^2}\right] \quad (1a)$$

где τ_c – время корреляции флуктуаций интенсивности [23]:

$$\frac{1}{\tau_c} = |v| \cdot \left[\frac{\left(1 + \frac{1}{\rho}\right)^2}{r_s^2} + \frac{1}{w^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1б)$$

τ_d – величина, характеризующая временную задержку колебаний интенсивности [23]:

$$\tau_d = \frac{\tau_c^2}{r_s} \cdot \left(1 + \frac{l}{\rho}\right) \cdot v \cdot r \quad (1в)$$

В формулах (1б) и (1в) w и ρ – соответственно радиус перетяжки гауссового пучка и кривизна волнового фронта. Величина l является расстоянием между плоскостью объекта и плоскостью наблюдения.

При перемещении объекта с постоянной скоростью v , средний размер спеклов определяется [23, 24, 25]

$$r_s \approx \frac{l\lambda}{2w} \quad (1г)$$

где λ – длина волны излучения. Время τ_d характеризует временную задержку, необходимую для перемещения спеклов на расстояние r .

Другая важная характеристика динамики спеклов характеризует величину смещения спекл-полей. Расстояние смещения r_t динамических спеклов определяется как расстояние, при котором появляется пик кросс-корреляционной функции. В работе [23] также показано, что длина корреляции колебаний интенсивности может быть представлена как

$$r_c^2 = r_t^2 + r_s^2 \quad (2)$$

Параметр η , который ответственный за трансляционную динамику спеклов определяется следующим образом:

$$\eta = \frac{r_t}{r_s} \equiv \frac{\tau_d(r=r_c)}{\tau_c} \quad (3)$$

Результаты расчета кросс–корреляционной функции представлялись в виде серии кривых зависимости значений кросс–корреляционной функции от координаты частицы в капилляре для различных моментов времени.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ.



Рис.1 Экспериментальная установка

Экспериментальная установка (рис.1) состояла из: микроскопа с 10–кратным коэффициентом увеличения объектива; цифровой фотокамеры (Panasonic PS – 1280 USB digital camera), подключенной к PC., способной производить серию из 150 фотокадров за время 10 сек. Поток раствора донорской крови создавался с помощью перистальтического насоса, работавшего в импульсном режиме на частоте порядка 1 Гц. Исследуемый раствор прокачивался через капиллярную стеклянную трубку прямоугольного сечения с размерами порядка 1.5x0.3 мм². Исследуемый объем порядка 0.5 мм³ освещался либо белым светом, либо лазерным источником. При этом имелась соответствующая возможность наблюдать на экране монитора либо движение частиц в потоке в реальном времени, либо регистрировать спекл картины, создаваемые объектом наблюдения.

Цельная донорская кровь растворялась физиологическим раствором; в эксперименте разведение крови физ. раствором варьировалось в пределах от 400 до 200000 раз. Заметим, что в последнем случае концентрация эритроцитов была настолько мала, что количество эритроцитов в исследуемом объеме составляло величину от нескольких единиц до десятка. Для образования эритроцитарных комплексов использовалась стандартная методика, принятая в медицинской лабораторной диагностике при определении группы крови: реакция агглютинации – эритроциты +изогемаглютинирующая сыворотка.

За время одного опыта 10с в PC загружалось 150 фотографий, которые затем обрабатывались кросс–корреляционным методом. (раздел 2). С целью повышения чувствительности устройства созданная компьютерная программа позволяла вычитать статические помехи, связанные клетками, прилипающими к стенкам стеклянного капилляра, неоднородностями стекла самого капилляра, инородные микротела в потоке эритроцитов и др. Для этого предварительно производилось фотографирование стеклянного капилляра с потоком физиологического раствора, а затем программным образом осуществлялось вычитание этой фотографии из фото потока реального раствора крови.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Регистрация потока эритроцитов.

Как отмечалось выше, эксперименты с раствором крови предварялись регистрацией потока физиологического раствора, не содержащего форменные элементы. Пример такой фотографии спекл–поля приведен на рис 2а, а соответствующий расчет кросс–корреляционной функции отображен на рис 2б. Из рис. 2а видно, что структура спекл–поля достаточно однородна, что свидетельствует о повторяемости практически идентичных кадров – фотографий потока физ.раствора. В то же время это не свидетельствует об отсутствии соответствующих статических неоднородностей как на стенках стеклянного капилляра, так и в потоке физ.раствора (такие неоднородности можно наблюдать на рис 3). Изменения значений кросс–

корреляционной функции на рис 2б лежат в пределах статистического шума, обусловленного высокой чувствительностью фотокамеры и ее собственными шумами.

На рисунках 3 можно последовательно по кадрам видеть движение эритроцитов в потоке (фотокадры получены в белом свете). Поле зрения, которое регистрирует камера составляет 8 мм. На фотографиях эритроциты отмечены цифрой 1 (указано только на рис 3 а, б). Данная реализация представлена для разведения цельной крови в 400 раз. К полученному изображению не применялась компьютерная обработка, т.е не проводилось вычитание шумов от статических неоднородностей, поэтому отмеченные эритроциты показаны на фоне этих шумов. Рис. 3 а–г показывают динамику движения эритроцитов по капилляру.

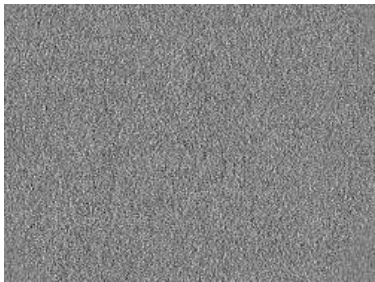


Рис. 2а. Фотография спекл поля при регистрации потока физиологического раствора.

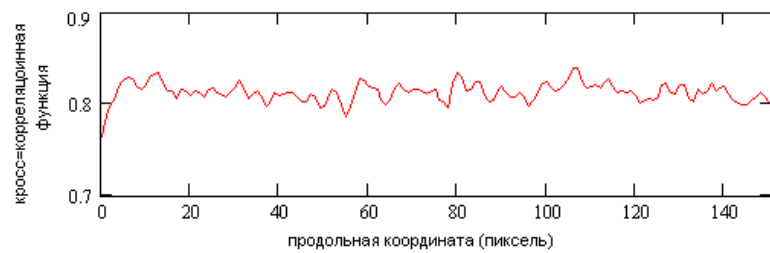


Рис. 2б. Корреляционная функция для потока физиологического раствора. Продольная координата ориентирована вдоль движения регистрируемого потока.

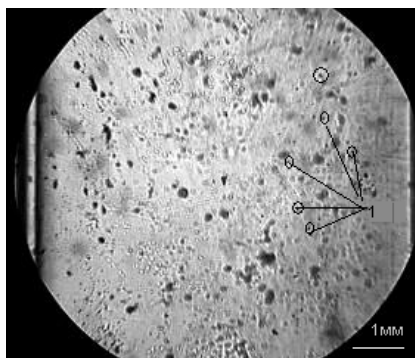


Рис. 3а. Регистрация отдельных эритроцитов в потоке раствора крови (фотокадр 1) полученный при освещении некогерентным пучком.

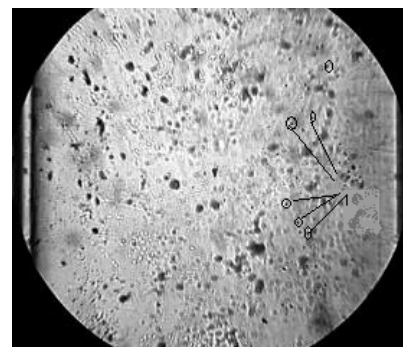


Рис. 3б. Регистрация отдельных эритроцитов в потоке раствора крови (фотокадр через 0,0714 с. относительно первого) полученный при освещении некогерентным пучком.

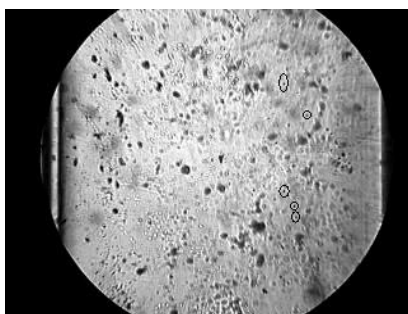


Рис. 3в. Регистрация отдельных эритроцитов в потоке раствора крови (фотокадр через 0,1428 с. относительно первого) полученный при освещении некогерентным пучком.

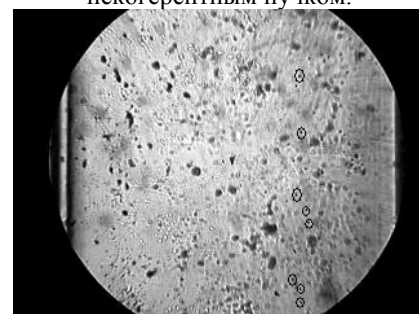


Рис. 3г. Регистрация отдельных эритроцитов в потоке раствора крови (фотокадр через 0,2142 с. относительно первого) полученный при освещении некогерентным пучком.

На рис. 4 приведены зависимости значений кросс-корреляционной функции от времени движения эритроцита в капилляре за один период работы перистальтического насоса (его частота 1 Гц) для различных концентраций эритроцитов в растворе. Алгоритм расчета значений кросс-корреляционной функции – последующий спекл-кадр сравнивался с предыдущим.

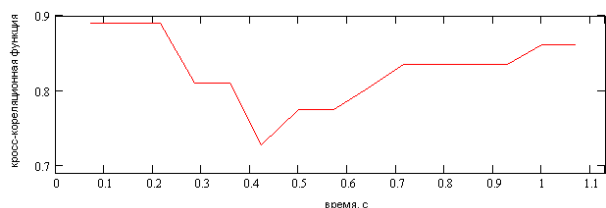


Рис. 4а. Зависимость кросс-корреляционной функции от времени для потока эритроцитов с концентрацией порядка 10^4 мм^3 (время между двумя экспозициями $1/14 \text{ с}$)

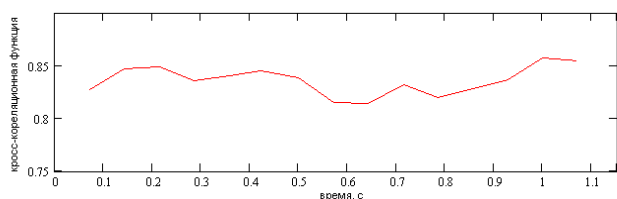


Рис. 4б. Зависимость кросс-корреляционной функции от времени для потока эритроцитов с концентрацией $5 \cdot 10^2 \text{ мм}^3$ (время между двумя экспозициями $1/14 \text{ с}$)

Рис 4а можно интерпретировать следующим образом. В начальный момент («плато» на рис 4а) поток практически отсутствует – время паузы в работе насоса. При этом серия спекл-фотографий остаются идентичными, что приводит к постоянству значений кросс-корреляционной функции. Далее, при включении насоса создается поток раствора крови, каждая последующая спекл-фотографий отличается от предыдущей, что приводит к изменению значений функции корреляции. Следует отметить, что импульсный режим работы насоса создает неравномерный поток эритроцитов – их скорость сначала нарастает, а затем падает. Ускоренное движение эритроцитов приводит к тому, что отличие в структуре соседних спекл-кадров увеличивается, а значение кросс-корреляционной функции при этом уменьшается. Затем, при остановке насоса поток эритроцитов замедляется, соседние спекл-кадры становятся вновь ближе друг к другу по структуре, поэтому значения функции корреляции вновь возвращаются на «плато». Заметим, что, как видно из рис 4а, время движения потока оказывается порядка 1 с, что соответствует реальной частоте работы насоса около 1 Гц.

При уменьшении концентрации эритроцитов в растворе (рис.4б) количество эритроцитов в поле наблюдения настолько мало, что даже соседние спекл-кадры за счет движения эритроцитов отличаются сильно, поэтому значения кросс-корреляционной функции в среднем снижаются до 0.8 и эта величина весьма слабо зависит от скорости движения эритроцитов за период работы перистальтического насоса.

Результаты, отображенные на рис. 4а,б, а также аналогичные для других концентраций эритроцитов, позволили получить зависимость значений кросс-корреляционной функции от концентрации эритроцитов в исследуемых растворах (Рис. 5).

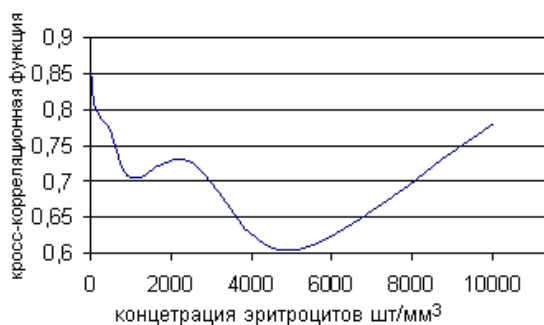


Рис. 5. Зависимость значений кросс-корреляционной функции от концентрации эритроцитов в растворе.

Из рис. 5 видно, что значения кросс-корреляционной функции возрастают либо при слабом разведении цельной крови, либо, наоборот, при низких концентрациях эритроцитов. В первом случае концентрация эритроцитов настолько велика, что спекл поле становится квазиоднородным, а кросс-корреляционная функция максимальна. При сильных разведениях количество эритроцитов настолько мало, что спекл поля в разные моменты времени движения потока раствора крови практически идентичны, что также увеличивает значения кросс-корреляционной функции. При «средних» разведениях крови спекл картины существенно зависят от концентрации эритроцитов и времени, поэтому наблюдается снижение уровня значений кросс-корреляционной функции.

Итак, экспериментально показано, что корреляционный анализ позволяет регистрировать движение эритроцитов в растворах крови

Регистрация потока эритроцитарных комплексов

Эритроцитарные комплексы образовывались искусственно, путем агглютинации («специфического склеивания») эритроцитов с помощью изогемагглютинирующей сыворотки. Методика формирования комплексов полностью соответствовала технике проведения анализа группы крови. Затем, исследуемая кровь, содержащая комплексы (агглютинаты) разводилась в физрастворе, причем делалось это максимально аккуратно с тем, чтобы минимизировать разрушение сформированных комплексов. Полученный раствор прокачивался через капилляр, а спекл фотографии анализировались кросс-корреляционным методом, так же как и эритроцитарные потоки, кроме одного – все последующие спекл-кадры сравнивались не с предыдущими, а с первым, на котором комплекс отсутствовал. На рис. 6 изображены попарно фото спекл-картины и соответствующая зависимость кросс-корреляционной функции от продольной координаты движения потока крови в различные моменты времени (время между кадрами 0,0714с). Шкала на спекл-кадре совпадает с направлением движения потока крови, а ее масштаб измеряется в пикселях. Стрелками на рисунках указаны положения эритроцитарного комплекса в разные моменты времени.

Из полученных результатов видно:

- рис. 6а – спекл-кадр в отсутствии комплекса,
- рис. 6 б–г последовательно отражают динамику движения эритроцитарного комплекса,
- рис 6е – эритроцитарный комплекс вышел из поля зрения.

Движение комплекса видно и из соответствующих графиков значений кросс-корреляционной функции от «продольной координаты» его движения (перемещение «провалов» значений корреляционной функции от кадра к кадру.. Более того, из фотокадров и соответствующих графиков рисунков 6 можно оценить размеры комплексов (в пикселях), а также скорость движения комплекса, а, следовательно, и потока раствора крови. Заметим, что скорость движения эритроцитарного комплекса, вычисленного с помощью графиков на рисунках 6, оказалась адекватной скорости движения потока раствора крови, реально создаваемой перистальтическим насосом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Экспериментально показана возможность регистрации потока эритроцитов раствора крови *in vitro* с помощью корреляционного анализа.
2. Продемонстрирована принципиальная возможность регистрации эритроцитарных комплексов (агглютинатов) в потоке крови, оценки их размеров, а также скорости их движения.

Список литературы

1. С. Е. Riva, B. Ross and G.B. Benedek // Invest. Ophthalmol. 1972. Vol. 11. P. 936–94.
2. Н. Mishina, Т. Asakura and S. Nagai // Optics Communication. 1974. Vol. 11. P. 99–10.
3. Т. Eiju, M. Nagai, K. Matsuda, J. Ohtsubo, K. Homma and K. Shimizu // Optical Engineering. 1993. Vol. 32. pp 15–20.
4. S. S. Ulyanov // Optical Engineering. 1995. Vol. 34. P. 2850–285.
5. Laser Doppler Blood Flowmetry, eds., Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London. 1989.
6. А. Р. Shepherd, Р. А. Oberg “Bioengineering of the Skin: Cutaneous Blood Flow and Erythema” CRC Press, New York. 1995.

7. R.K. Erf "Speckle Metrology" Academic Press, New York .1978.
8. A. E. Ennos "Speckle interferometry, in: Laser Speckle and Related Phenomena" Springer, Berlin. 1975.
9. R. Jones and C. Wykes "Holographic and Speckle Interferometry" Cambridge University Press, New York. 1989.
10. T.W. Ng and W. B. Yong, // Meas. Sci. Technol. 2002. Vol. 13. P. 803–806.
11. I. Yamaguchi, // J. Phys. E: Sci. Instrum. 1986. Vol. 19. P. 944–949.
12. A. Kumar and K. Singh, // J. Optics (Paris). 1996. Vol. 27. № 2. P. 53–59
13. T. Iwai and K. Shigeta, // Jpn. J. Appl. Phys. 1990. Vol. 29. P. 1099–1102.
14. P. Rastogi "Digital Speckle Pattern Interferometry and Related Techniques" Chichester, Wiley Interscience Publication. 2001.
15. B. Juan Hurtado–Ramos, J. Blanco–Garcia, A. Fernandez and F. Ribas // Meas. Sci. Technol. 2001. Vol. 12. P. 644–651.
16. J. E. Greivenkamp and J.H. Bruning "Phase shifting interferometers in: Optical Shop Testing" Interscience Publication, New York. 1991. P. 501–598.
17. Bing Zhao // Meas. Sci. Technol. 1997. Vol. 8. P. 147–153.
18. S. J. Kirkpatrick, M. J. Cipolla // Journal of Biomedical Optics. 2000. Vol. 5. № 1. P. 62–71.
19. D. D. Duncan, S. J. Kirkpatrick // Journal of Biomedical Optics. 2001. Vol. 6. № 4. P. 418–426.
20. В. П. Рябухо // Соросовский образовательный журнал. 2001. № 5. С. 102–1095.
21. С. С. Ульянов // Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 94. № 1. С. 88–92
22. С. С. Ульянов // Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 94. № 1. С. 88–92
23. С. С. Ульянов // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 5. С. 1–6.
24. T. Yoshimura // J. Opt. Soc. Am. 1986. Vol. 3. P. 1032–1054.
25. J.C. Dainty // Topics in Applied Physic. 1975. Vol. 9. P. 45 – 54.
26. J. W. Goodman "Statistical Optics" A Wiley–Interscience Publication, New York. 1985.

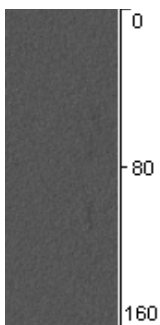


Рис. 6а. Фотокадр, соответствующий движению потока раствора крови в отсутствии эритроцитарного комплекса («стартовый» фотокадр 1).

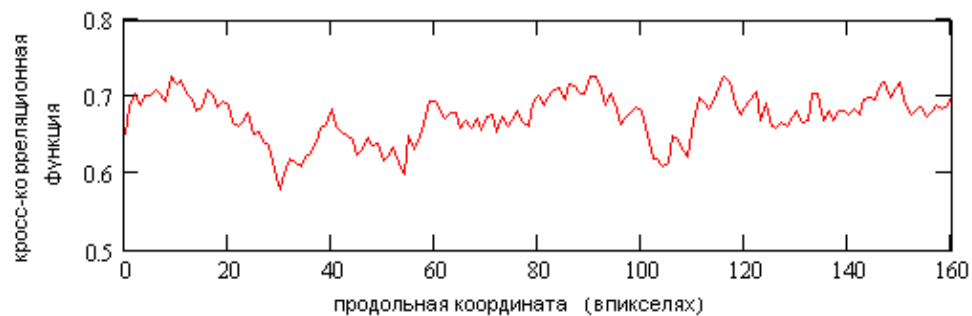
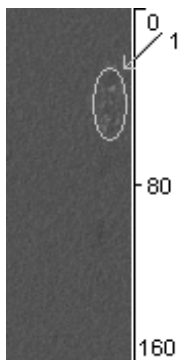


Рис. 6б. Фотокадр, с эритроцитатным комплексом (цифрой 1 отмечен комплекс) и распределение кросс–корреляционной функции от продольной координаты.

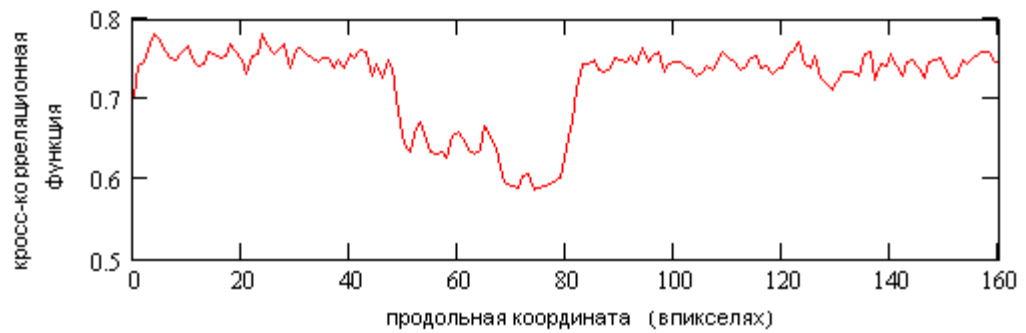
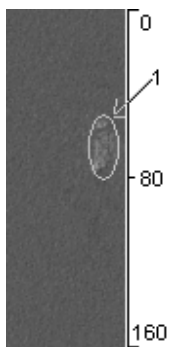


Рис. 6в. Фотокадр, с эритроцитатным комплексом (цифрой 1 отмечен комплекс) и распределение кросс-корреляционной функции от продольной координаты

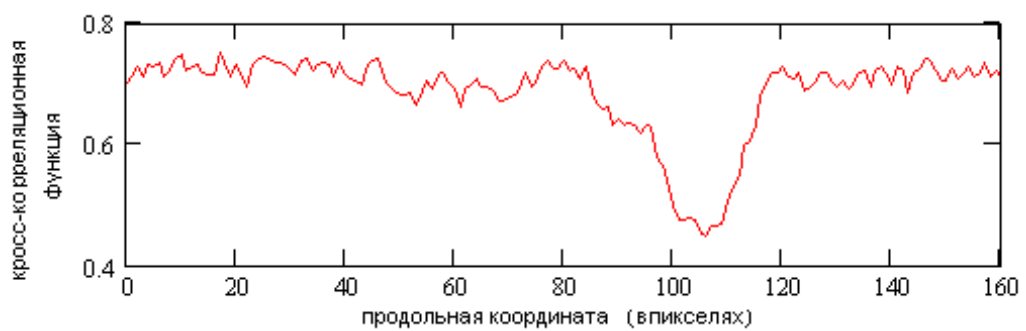
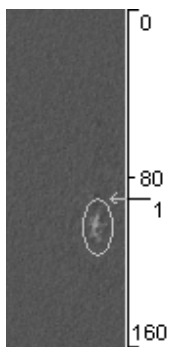


Рис. 6г. Фотокадр, с эритроцитатным комплексом (цифрой 1 отмечен комплекс) и распределение кросс-корреляционной функции от продольной координаты

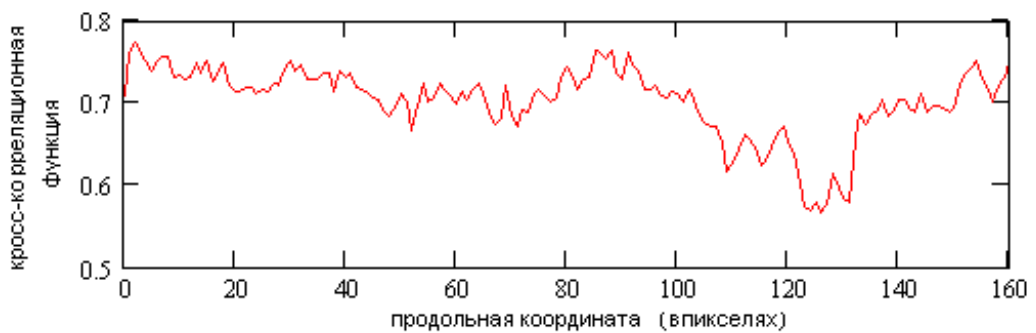
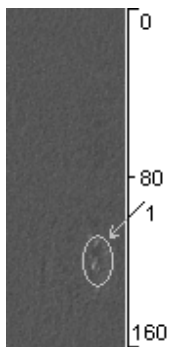


Рис. 6д. Фотокадр, с эритроцитатным комплексом (цифрой 1 отмечен комплекс) и распределение кросс-корреляционной функции от продольной координаты

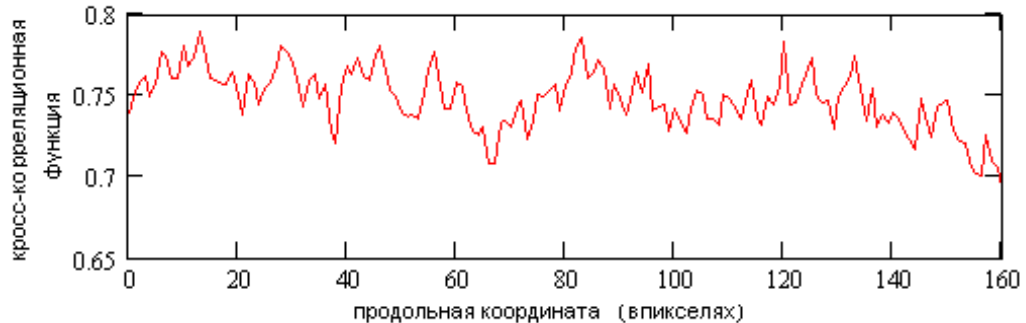
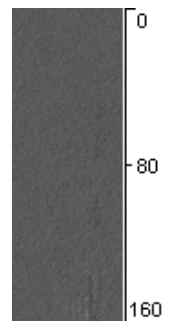


Рис. 6е. Фотокадр, с эритроцитатным комплексом (цифрой 1 отмечен комплекс) и распределение кросс-корреляционной функции от продольной координаты

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ МАТРИЦЫ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ В ЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

О. А. Дячук, А. В. Ткаченко
Саратовский государственный технический университет,
410054, Саратов, ул. Политехническая 77

Изучена возможность люминесцентного определения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) на целлюлозной матрице при сорбции анализируемого вещества из водно-мицеллярных растворов. В качестве солюбилизирующего агента использовались анионное поверхностно-активное вещество (ПАВ) – додецилсульфат натрия (ДДС) и катионное - цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ). Установлено, что максимальный сигнал люминесценции ПАУ на целлюлозной матрице наблюдается при концентрациях ПАВ в растворах, соответствующих критическим концентрациям мицеллообразования.

ВВЕДЕНИЕ

Определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) является важной задачей экологического мониторинга, так как многие ПАУ обладают канцерогенной и мутагенной активностью и даже при следовых концентрациях в окружающей среде представляют опасность для здоровья человека [1]. Поэтому одной из главных задач современной науки является разработка эффективных экспрессных методов контроля содержания этих веществ в окружающей среде.

Существующие методы анализа ПАУ отличаются длительной пробоподготовкой, требуют высококвалифицированного персонала и дорогостоящего оборудования. Надежным и высокочувствительным методом определения ПАУ является люминесцентный метод анализа, позволяющий определять как суммарное содержание загрязнителей, так и отдельные вещества [2].

Значительно улучшить характеристики известных методов разделения, концентрирования и определения многих неорганических и органических соединений позволяет применение водных мицеллярных растворов ПАВ в качестве организованных сред. [3-5]. Для улучшения аналитических характеристик люминесцентного определения веществ в растворах также часто используют мицеллярные среды [3, 6]. При этом снижается скорость процессов безызлучательной дезактивации возбужденных состояний молекул, повышается квантовый выход люминесценции люминофора в результате увеличения жесткости среды [7]. Кроме того, в водно-мицеллярных растворах улучшается растворимость гидрофобных веществ за счет эффекта солюбилизации [8].

Для определения ПАУ наиболее перспективным является метод, основанный на люминесценции ПАУ, сорбированных твердой матрицей. Поскольку наряду с простотой подготовки пробы и возможностью проведения анализа при комнатной температуре он обладает высокой чувствительностью и информативностью. При сорбции на твердую матрицу люминофоров резко снижается скорость безызлучательных процессов дезактивации энергии электронного возбуждения молекул, что ведет к повышению квантового выхода люминесценции. Кроме того, данный метод позволяет сочетать сорбционное концентрирование вещества (твердофазную экстракцию) с последующим анализом непосредственно в фазе сорбента, минуя этап десорбции вещества органическим растворителем, что позволяет повысить достоверность и воспроизводимость анализа [9]. В люминесцентном методе сорбцию осуществляют на различные матрицы: силикагель [10], ацетат натрия [11], β -циклодекстрины [12], пенополиуретан [13], фильтровальную бумагу [9].

Широкое распространение для определения ПАУ люминесцентным методом получила целлюлозная матрица - фильтровальная бумага [9, 14-15], которая характеризуется высоким квантовым выходом люминесценции (как флуоресценции, так и фосфоресценции) сорбированных ПАУ, доступностью для анализа, но эффективность сорбции гидрофобных ПАУ данной гидрофильной матрицей невысока. В связи с этим актуальными являются исследования процессов, связанных с модифицированием ее поверхности, с целью увеличения эффективности сорбции и квантового выхода

люминесценции сорбированных ПАУ. Известно применение гидрофобизированной силиконовым маслом фильтровальной бумаги для стимулирования твердофазной экстракции и люминесценции ПАУ. Также фильтровальную бумагу модифицируют ПАВ [16-17], солями и кислотами с целью улучшения аналитических характеристик определения веществ, снижения пределов определения.

В связи с этим целью работы являлось улучшение аналитических характеристик люминесцентного метода определения ПАУ на целлюлозной матрице при ее модифицировании ПАВ.

РЕАГЕНТЫ И АППАРАТУРА

В работе использовали полициклический ароматический углеводород - пирен фирмы «Fluka» марки “rigum”. Для приготовления водно-мицеллярных растворов применяли анионный ПАВ - додецилсульфат натрия (ДДС) и катионный ПАВ - цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ). Спектры флуоресценции регистрировали на оригинальном спектрофлуориметре [18], со спектральным разрешением 0.5 нм и фотовозбуждением при длине волны 336 нм. Для твердофазной экстракции и люминесцентных исследований применяли целлюлозную матрицу - фильтровальную бумагу марки «красная лента». ПАУ сорбировали в динамическом режиме. Для этого раствор пропускали через слой сорбента, находящийся в пластиковом шприце (время контакта фаз 30 мин). Затем целлюлозный сорбент сушили 15 мин при температуре 80°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектральные характеристики молекул ПАУ в растворе и на твердой матрице. Известно, что иммобилизация на твердой подложке позволяет значительно увеличить интенсивность люминесценции за счет уменьшения вероятности процессов безызлучательной дезактивации энергии возбужденных состояний сорбированных молекул.

В электронно-колебательном спектре флуоресценции мономера пирена в растворе наблюдается пять колебательных полос, интенсивность которых зависит от природы растворителя. В качестве меры полярности микроокружения пирена используют отношение интенсивностей первой и третьей полос в спектре излучения (I_1 / I_3), называемое индексом полярности. Эмпирически установлено, что индекс полярности возрастает с увеличением полярности растворителя [19].

Из рисунка видно, что сорбция пирена на твердую матрицу приводит к увеличению интенсивности сигнала флуоресценции. Понижение индекса полярности указывает на уменьшение полярности микроокружения молекул пирена при сорбции его из воды на целлюлозу. При высушивании целлюлозы наблюдается еще более значительное снижение индекса полярности, связанное с испарением молекул воды с поверхности сорбента. Индекс полярности в воде – 1,67, на высушенной целлюлозной матрице – 1,33. Для наблюдения люминесценции необходимо тщательно высушивать матрицу поскольку возбужденные состояния молекул люминофоров в значительной степени подвержены воздействию различных тушителей в том числе и кислорода.

Спектральные характеристики молекул ПАУ в растворах анионных и катионных ПАВ. Перед разработкой способа модифицирования целлюлозной матрицы ПАВ необходимо было исследовать характеристики используемого нами люминесцентного зонда пирена в растворах ПАВ различной природы.

Установлено, что при добавлении к водному раствору пирена поверхностно-активных веществ в концентрациях, выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) (для ДДС ККМ $8 \cdot 10^{-3}$ М [20, 21], для ЦТАБ – $9,5 \cdot 10^{-4}$ М [7]), наблюдается увеличение интенсивности его флуоресценции. Значения индекса полярности пирена свидетельствует об уменьшении полярности (рис.2, спектр 2, 3), что связано с солюбилизацией молекул пирена в гидрофобном ядре мицелл ПАВ.

Ниже приведены зависимости интенсивности флуоресценции и индекса полярности пирена от концентрации ПАВ в растворе ДДС (рис.3) и ЦТАБ (рис.4).

Полученные нами значения индекса полярности пирена в мицеллах ДДС - 1,19, а ЦТАБ - 1,30, соответствуют литературными данными [7]. В случае солюбилизации пирена в мицеллах ЦТАБ полярность микроокружения его молекул несколько выше, чем в мицеллах ДДС. Данный факт, вероятно,

может быть обусловлен особенностями дифильных молекул используемых ПАВ и образованных ими мицелл, а также местом преимущественной сольubilизации молекул пирена в мицеллах данного типа, т. е. увеличение полярности может быть результатом локализации молекул пирена в приповерхностной внутренней гидрофобной части мицеллы.

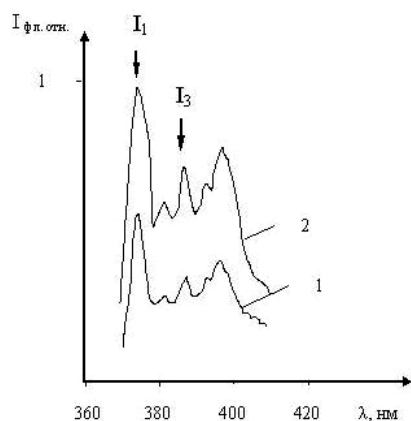


Рис. 1. Спектры люминесценции пирена ($C = 10^{-7}$ M) в воде (1) и сорбированного на целлюлозную матрицу из водного раствора (2)

Влияние на интенсивность люминесценции ПАУ модифицирования матрицы анионным и катионным ПАВ. Сорбция люминофора твердой матрицей является эффективной защитой возбужденных состояний молекул от тушения кислородом. Кроме того, сорбция ПАУ из водно-мицеллярных растворов ПАВ, вероятно, будет способствовать концентрированию ПАУ в поверхностном слое сорбента. Поэтому изучение сольubilизации в мицеллах молекул люминофоров на твердых матрицах представляет значительный интерес.

Водно-мицеллярные растворы для наблюдения люминесценции достаточно широко применяются в аналитической практике [22-23]. Что касается использования ПАВ для модифицирования твердых матриц в люминесценции, то имеются лишь единичные работы по данной проблеме [24-25]. В работе [26] при добавлении ПАВ отмечается увеличение выхода люминесценции ПАУ на силикагелевых и окисноалюминиевых пластинах для тонкослойной хроматографии. Использование анионного ПАВ способствует увеличению сигнала фосфоресценции при комнатной температуре на целлюлозной матрице [17]. Авторы работы [24] утверждают, что использование анионного ПАВ с длинными алкилированными цепями позволяет защитить люминофор от фотодеградации.

Нами изучена люминесценция пирена в фазе сорбента с предварительным концентрированием его в мицеллярной микрофазе. Установлено, что максимальный сигнал флуоресценции сорбированного целлюлозной матрицей пирена наблюдается при концентрациях ПАВ вблизи ККМ. Вероятно, это объясняется максимальной сорбцией пирена целлюлозой при данных концентрациях ПАВ. Дальнейшее увеличение концентраций анионного и катионного ПАВ по-разному влияет на интенсивность люминесценции пирена в фазе целлюлозной матрицы: при использовании ДДС наблюдается снижение интенсивности люминесценции, а при ЦТАБ интенсивность значительно не изменяется. В первом случае уменьшение интенсивности флуоресценции пирена, вероятно, связано с тем, что в растворе начинает реализовываться более энергетически выгодный процесс мицеллообразования ДДС [27] по сравнению с сорбцией анионного ПАВ на гидрофильную матрицу, что уменьшает эффективность концентрирования люминофора на поверхности сорбента. Известно [27], что сорбция катионных ПАВ на отрицательно заряженную матрицу более эффективна по сравнению с анионными ПАВ. Возможно, это связано с тем,

что катионное ПАВ лучше взаимодействует с гидрофильной матрицей, в структуру которой входит гидроксильные группы ОН. Нами подтверждено данное предположение экспериментально. При сорбции пирена из водного раствора ЦТАБ на целлюлозную матрицу наблюдается резкое возрастание интенсивности флуоресценции пирена при увеличении концентрации катионного ПАВ в растворе.

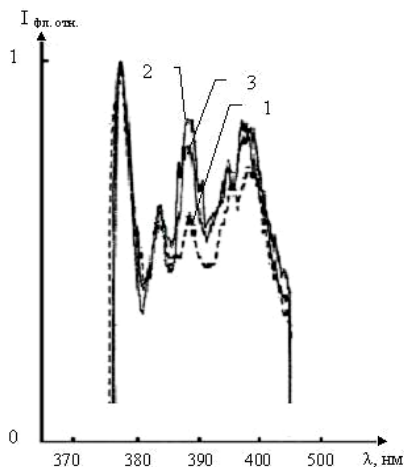


Рис.2. Спектры флуоресценции пирена в водном (1) и в водно-мицеллярных растворах ПАВ: ДДС (C = 0,01M) (2), ЦТАБ (C = 0,005M) (3)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментально установлено, что сорбция люминофоров на модифицированную ПАВ целлюлозную матрицу позволяет значительно увеличить интенсивность сигнала люминесценции. При этом максимальная относительная интенсивность флуоресценции пирена на целлюлозе при сорбции пирена из ЦТАБ больше, чем при сорбции из ДДС. Однако при использовании ЦТАБ ни в растворе, ни на целлюлозной матрице не наблюдалась фосфоресценция пирена. Вероятно, это связано с электростатическим отталкиванием одноименно заряженных катионов тяжелого атома, добавление которого необходимо для наблюдения фосфоресценции ПАУ, и катионного ПАВ. Поэтому в случае наблюдения фосфоресценции на целлюлозной матрице целесообразно в качестве концентрирующего и модифицирующего реагента использовать ДДС.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 06-04-81006- Бел_a

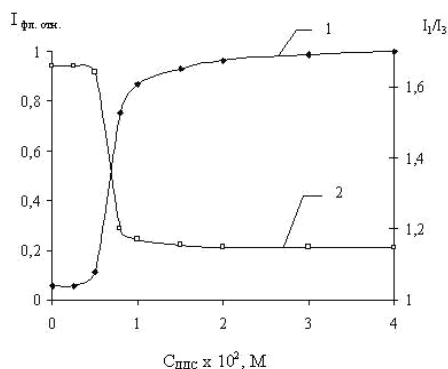


Рис.3. Кривые зависимостей интенсивности флуоресценции (1) и индекса поляризации (2) пирена от концентрации ДДС в водных растворах. Концентрация пирена - $5 \cdot 10^{-7}$ М

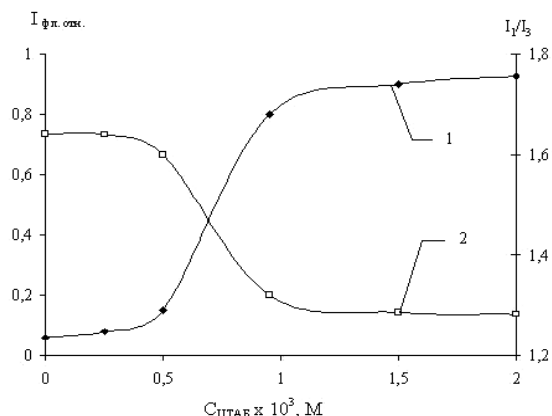


Рис.4. Кривые зависимостей интенсивности флуоресценции (1) и индекса полярности (2) пирена от концентрации ЦТАБ в водных растворах. Концентрация пирена - $5 \cdot 10^{-7} M$

Список литературы

1. Ф. Я. Ровинский, Т.А. Теплицкая “Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов” Л.: Гидрометеоздат/ 1988. 224с.
2. В. Н. Майстренко “Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей” М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. 323 с.
3. С.Н. Штыков // Ж. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1018-1028
4. Е. Фендлер, Дж. Фендлер Дж. “Методы и достижения в физико-органической химии” М.: Мир. 1973. 222 с.
5. А. И.Русанов “Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ” СПб.: Химия. 1992. 280 с.
6. G. Melnikov, S. Shtykov and I. Goryacheva // Anal. Chim. Acta. 2001. Vol.439. № 1. P. 81-86.
7. R. Kalyanasundaram and J.K. Thomas // J. Amer. Chem. Soc. 1977. Vol. 99. № 7. P. 2039-2044.
8. Д. А. Фридрихсберг “Курс коллоидной химии” СПб: Химия. 1995. 400 с.
9. J. Chen and R.J. Hurtubise // Talanta. 1998. Vol. 45. №.6. P. 1081-1087.
10. R.K. Bauer, R. Borenstein, P. De Mayo et al. // J. Am. Chem. Soc. 1982. Vol.104. № 17. P. 4635-4644.
11. R.T. Parker, R.S. Freelancer, E.M. Schulman and R.B. Dunlap // Anal. Chem. 1979. Vol. 51. № 12. P. 1921-1926.
12. M.T. Butterfield, R.A. Agbaria, I.M. Warner // Anal. Chem. 1996. Vol. 68. № 7. P. 1187.
13. S.G. Dmitrienko, E.Ya. Gurariy, R.E. Nosov and Yu.A. Zolotov // Anal. Lett. 2001. Vol. 34. № 3. P. 425-438.
14. D. Campiglia, J.P. Marie and T. Vo-Dinh // Anal. Chem. 1996. Vol. 68. № 9. P.1599-1604.
15. T. Vo-Dinh, G.L. Walden and J.D. Winefordner // Anal. Chem. 1977. Vol. 49. № 8. P.1126-1130.
16. G.R. Ramos, M.C.G. Alvarez-Coque, A.M. O'Reilly, et al. // Anal. Chem. 1988. Vol. 60. № 5. P. 416-420.
17. L.M. Perry, A.D. Campiglia and J.D. Winefordner // Anal. Chem. 1989. Vol. 61. № 20. P. 2328-2330.
18. Г.В. Мельников, Т.И. Губина, О.А. Дячук О.А. // Ж. физ. химии. 2006. Т. 80. № 7. С. 1319-1323.
19. Е.Я. Гурарий, С.Г. Дмитриенко, В.К. Рунов // Ж. Хим. физика. 1999. Т. 18. № 2. С. 30-35.
20. М. Ю. Плетнев “Косметико-гигиенические моющие средства” М.: Химия. 1990.
21. М.Ю. Плетнев, П.А. Перов, Л.Д. Еремина // Коллоид. Ж. 1980. Т. 42. № 3. С. 517-520.
22. P. Bilski, R. Dabestani and C.F. Chignell // J. Phys. Chem. 1991. Vol. 95. № 15. P. 5781-5784.
23. J. Weijun and L. Changsong // Anal. Chem. 1993. Vol. 65. P. 1273-1288.
24. R.M.A. Von Wandruszka and R.J. Hurtubise // Anal. Chem. 1976. Vol. 48. № 12. P. 1784-1785.
25. C.G. De Lima, M.M. Andino and J.D. Winefordner // Anal. Chem. 1986. Vol. 58. № 13. P. 2867-2869.
26. Alak, E. Heilwei, W.L. Hinze, H. Oh and D.W. Armstrong // J. Liquid. Chromatogr. 1984. Vol.7. № 7. P. 1273-1288.
27. А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Г. М. Девченко, И. Г. Реда “Адсорбция органических веществ из воды” Л.: Химия. 1990. 256 с.

ИЗМЕНЕНИЕ СПЕКТРОВ ВКР ЦЕРУЛОПЛАЗМИНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МОЩНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Е.А. Ильина, С.А. Куценко, И.Н. Ульченко
Волгоградский государственный университет, кафедра лазерной физики
400062, г. Волгоград, Университетский проспект 100

Выявлено изменение характера спектров вынужденного комбинационного рассеяния белка церулоплазмينا под воздействием мощного лазерного излучения. Это изменение связывается с разрушением пептидных связей в молекуле. Показано, что зависимость интегральной интенсивности первой стоксовой линии спектра ВКР церулоплазмينا от его концентрации в растворах линейна. Это может быть использовано для определения концентрации белка в физиологических растворах.

ВВЕДЕНИЕ

Белковые соединения составляют огромный класс органических (углеродисто-азотистых) соединений, присутствующих в каждом организме. Каждая клетка растений содержит белковые вещества, а клетки животных организмов почти полностью состоят из этих веществ, и все жизненно важные процессы протекают в тканях, содержащих белки.

Одно из центральных мест в диагностике некоторых патологических состояний занимают исследования спектров церулоплазмينا, изменения которых позволяют судить о характере и степени нарушения процессов метаболизма как в отдельных органах, так и в целом организме.

Церулоплазмин – медьсодержащий белок плазмы крови человека. Относительное содержание церулоплазмينا в сыворотке крови здорового человека около 200 – 400 мг/л. До 95 % всего количества меди в плазме крови входит в состав этого белка и лишь около 5 % меди соединяется с аминокислотами и альбумином [1].

Церулоплазмин (ЦП) – это высокомолекулярный белок, молекулярный вес которого 132000 г/моль, представлен одной полипептидной цепью, состоящей из 1046 аминокислотных остатков, их молекулярный вес 120085 г/моль (рис.1). ЦП, по сравнению с другими медьсодержащими белками, характеризуется необычно большим содержанием триптофановых, тирозиновых и фенилаланиновых остатков [2]. Четыре аминокислотных остатка связаны с полисахаридами (GlcN); именно с их учетом молекулярный вес ЦП составляет 132000 г/моль. В молекуле ЦП имеется, по крайней мере, 5 пептидных связей, особенно чувствительных к протеолитическому расщеплению. В результате разрыва этих связей из молекулы ЦП могут освобождаться несколько пептидных фрагментов [3].

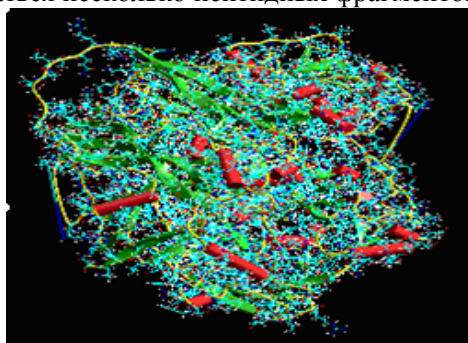


Рис.1 Общий вид молекулы церулоплазмينا

Известно, что при наличии в организме очагов воспаления, инфекционного и аллергического процессов, повреждения тканей (инфаркт миокарда, ишемия), уровень церулоплазмينا в плазме крови значительно возрастает. Поэтому его относят к белкам острой фазы крови. Заболевания печени и почек приводят к снижению содержания этого фермента [4].

Предполагается, что при различных патологических состояниях возникает изменение не только уровня церулоплазмينا, но и его качественного состава.

В данной работе предпринята попытка с помощью нелинейной лазерной спектроскопии вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) экспериментально определить функционально значимые конформационные изменения, которые претерпевает молекула белка. Эти изменения проявляются в трансформации состояния микроокружения ароматических аминокислотных остатков, вторичной структуры и пространственной конфигурации дисульфидных (пептидных) связей, стабилизирующих третичную структуру молекулы.

В данной работе для исследования спектров церулоплазмينا использовался метод спектроскопии вынужденного комбинационного рассеяния. Поскольку при регистрации спектров на белок воздействует мощное лазерное излучение, интенсивность которого достигает 10^9 Вт/см², то необходимо было выяснить степень воздействия излучения на исследуемое белковое вещество.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

С целью изучения влияния мощного лазерного излучения на структуру церулоплазмينا при регистрации ВКР спектров использовались три идентичных раствора церулоплазмينا в фосфатном буфере (рН = 7,5) концентрацией 3 мкмоль/л (0,8 мг/мл), находящихся в одинаковых условиях (толщина кюветы 5 мм, хранение при температуре 5⁰С, все кюветы герметично закрыты).

Исследования для каждой пробы проводились через разные промежутки времени (проба первого дня – первый день исследований после получения растворов, проба третьего дня – третий день после получения растворов, проба шестого дня – шестой день после получения растворов).

Исследования проводились на установке, созданной на базе КАРС спектрометра и представленной на рис.2.

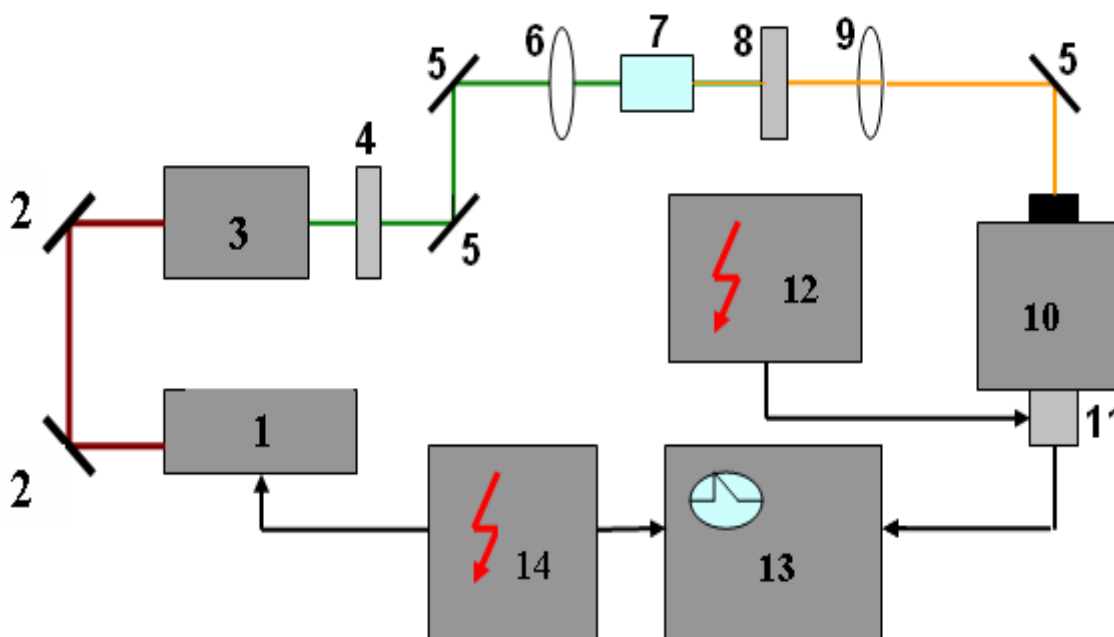


Рис. 2. Схема экспериментальной установки. 1 – задающий генератор ($\lambda = 1.06$ мкм, $\tau \approx 50$ нс, $E = 100$ мДж); 2 – поворотное зеркало для излучения с длиной волны 1,06 мкм; 3 – генератор второй гармоники; 4 – светофильтр СЗС – 24; 5 – поворотное зеркало (металлическое); 6 – линза ($f = 10$ см); 7 – кювета с исследуемым веществом; 8 – светофильтр ОС – 11; 9 – линза ($f = 15$ см); 10 – монохроматор МДР-6; 11 – фотоэлектронный умножитель (ФЭУ-100); 12 – источник высокого напряжения (2,5кВ); 13 – запоминающий осциллограф С8 – 14; 14 – блок накачки задающего генератора

Излучение задающего генератора (1) (на основе кристалла YAG:Nd³⁺), работающего в режиме модуляции добротности на длине волны $\lambda = 1.06 \text{ мкм}$, при помощи системы зеркал (2) попадает в генератор второй гармоники (3), выполненный на термостатированном кристалле LiNbO₃. Излучение второй гармоники ($\lambda = 532 \text{ нм}$), пройдя через светофильтр (4), при помощи системы зеркал (5) и линзы (6) фокусируется в кювету (7), заполненную исследуемым веществом (толщина кюветы 5 мм). Рассеянное излучение, содержащее в своем спектральном составе первую стоксовую компоненту ВКР-спектра, отделяется от излучения накачки светофильтром (8) и при помощи линзы (9) и поворотного зеркала (5) фокусируется на входную щель монохроматора (10). Выделенная монохроматором стоксовая линия регистрируется с помощью фотоэлектронного умножителя (11) и запоминающего осциллографа (13). Источник высокого напряжения (12) обеспечивает питание ФЭУ.

В данной работе при регистрации спектров комбинационного рассеяния измерялось напряжение сигнала, поступающего с ФЭУ на запоминающий осциллограф. Интенсивность излучения, регистрируемого ФЭУ, прямо пропорциональна значению напряжения, измеряемого с помощью запоминающего осциллографа. Зарегистрированный спектр возбуждающего излучения представлен на рисунке 3. Как видно из представленного рисунка, ширина линии возбуждающего излучения на полувысоте не больше чем 2 нм.

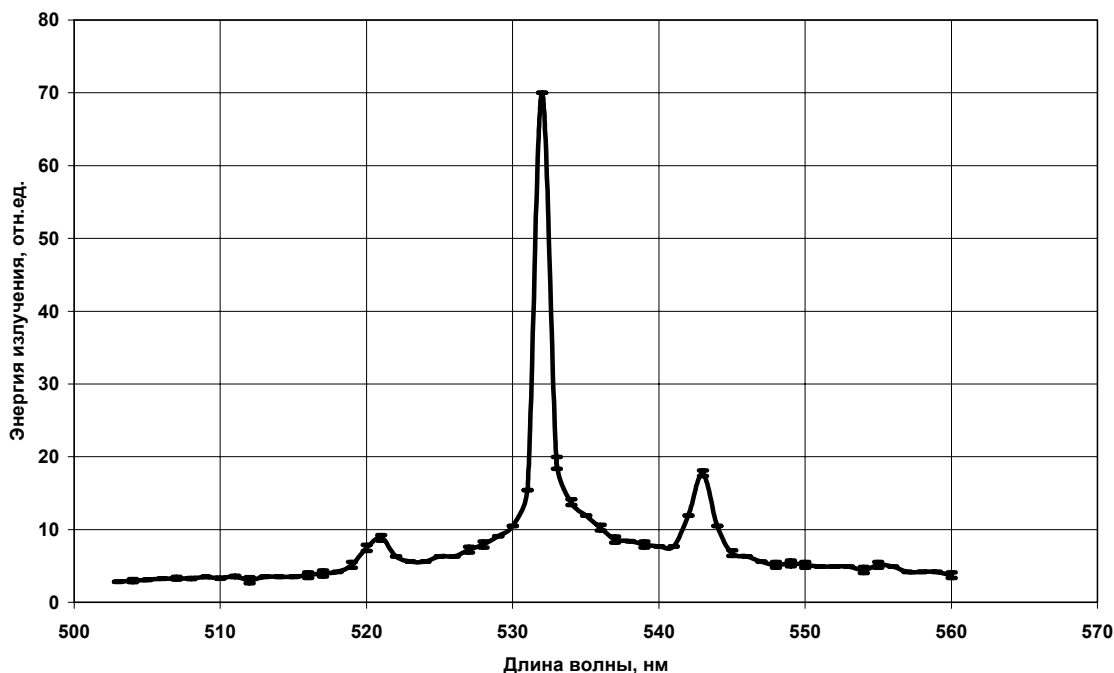


Рис. 3. Спектральная зависимость энергии возбуждающего излучения

РЕЗУЛЬТАТЫ

В процессе исследования были зарегистрированы ВКР спектры трех проб церулоплазмينا, растворенного в фосфатном буфере, через разные промежутки времени. Так как спектры ВКР несут информацию о структуре исследуемого вещества, которая может изменяться под воздействием возбуждающего рассеяние излучения, то для каждой пробы через полтора часа после регистрации ВКР спектров были дополнительно зарегистрированы ВКР спектры. Спектры ВКР церулоплазмينا получались вычитанием из спектров ВКР церулоплазмينا, растворенного в фосфатном буфере, спектров ВКР фосфатного буфера.

На рисунке 4 представлены спектры ВКР первой пробы церулоплазмينا. Из рисунка 4 видно, что для пробы первого дня относительная интенсивность в первом спектре ВКР на длине волны 561,5 нм максимальна (эта линия соответствует частоте $935,7 \text{ см}^{-1}$ нормальной колебательной моды молекулы церулоплазмينا), а в повторно зарегистрированном спектре относительная интенсивность пробы первого дня резко уменьшилась. Заметен сдвиг максимума в спектре ВКР пробы первого дня на длину волны 559,5 нм, причем форма спектра при повторной регистрации ВКР значительно расплывается.

На рисунке 5 представлены спектры ВКР второй пробы церулоплазмينا. Видно, что максимум в первом спектре ВКР наблюдается на длине волны 559,5 нм. Форма стоксовой линии повторно зарегистрированного спектра ВКР пробы третьего дня практически не изменилась, но произошел сдвиг максимума на длину волны 557,5 нм без заметного изменения значения относительной интенсивности.

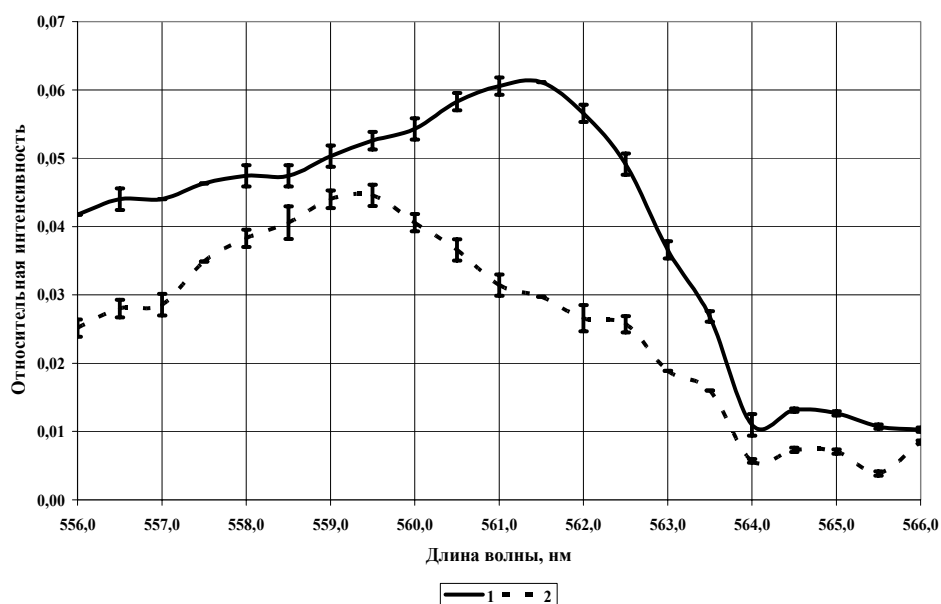


Рис.4 Форма первой стоксовой линии спектра ВКР церулоплазмينا в первый день после получения растворов: 1 – первый спектр ВКР; 2 – повторно зарегистрированный спектр ВКР

На рисунке 6 представлены спектры ВКР третьей пробы церулоплазмينا. Из рис.6 видно, что заметных изменений формы спектров ВКР в пределах погрешности измерений не наблюдается.

Данные результаты можно объяснить следующим образом. В результате разрушения слабых пептидных связей под воздействием мощного лазерного излучения освобождается все большее число ароматических аминокислотных остатков, активных в колебательном спектре, что приводит к изменению формы спектра ВКР.

На рисунке 7 представлен спектр ВКР церулоплазмينا при трех его концентрациях в фосфатном буфере.

По этим данным построены зависимость интенсивности максимума первой стоксовой компоненты спектра ВКР церулоплазмينا от его концентрации в фосфатном буфере (рис.8) и зависимость интегральной интенсивности (в диапазоне длин волн 560...564 нм) от его концентрации (рис.9).

Из рисунка 8 видно, что зависимость спектральной интенсивности первой стоксовой компоненты спектра ВКР церулоплазмينا от его концентрации в фосфатном буфере является нелинейной. Это связано с конкуренцией различных колебательных мод в сложной молекуле белка и, следовательно, с неконтролируемой перекачкой энергии между различными стоксовыми компонентами.

Тогда как зависимость, представленная на рисунке 9, практически линейна и может быть использована в качестве градуировочной при определении содержания церулоплазмينا в крови, так как

многие физиологические растворы, в том числе и кровь, являются буферными растворами и не изменяют характеристики вещества.

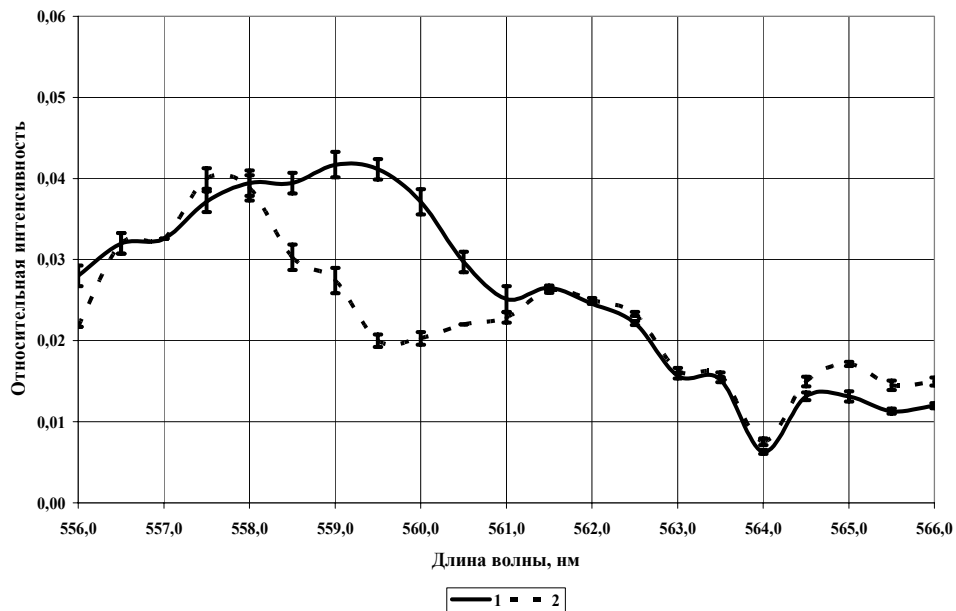


Рис.5 Форма первой стоксовой линии спектра ВКР церулоплазмينا в третий день после получения растворов: 1 – первый спектр ВКР; 2 – повторно зарегистрированный спектр ВКР

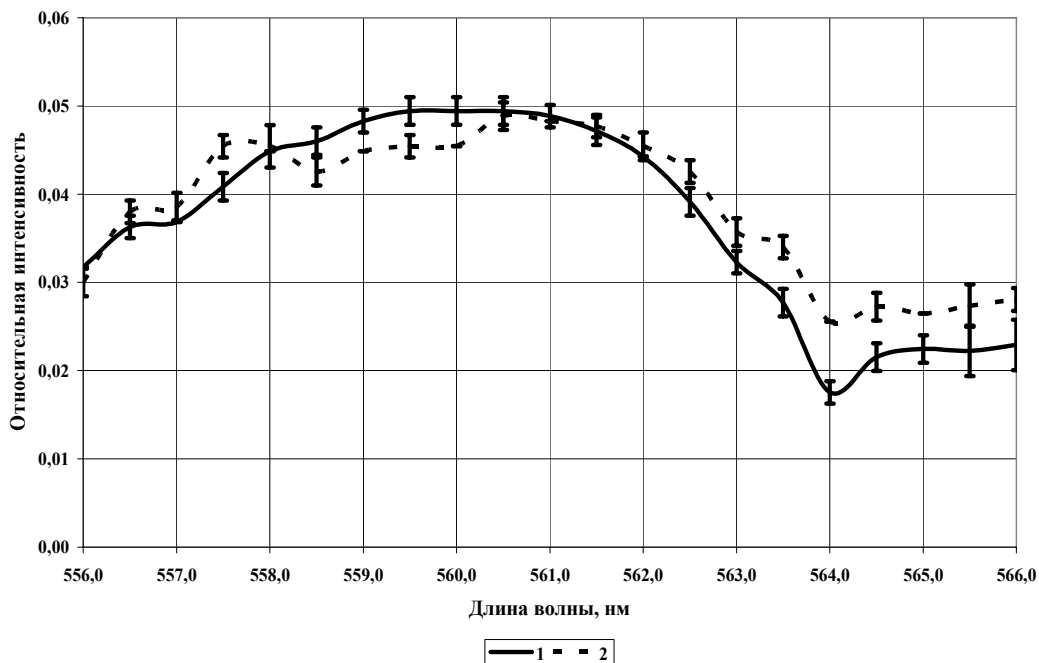


Рис.6 Форма первой стоксовой линии спектра ВКР церулоплазмينا на шестой день после получения растворов: 1 – первый спектр ВКР; 2 – повторно зарегистрированный спектр ВКР

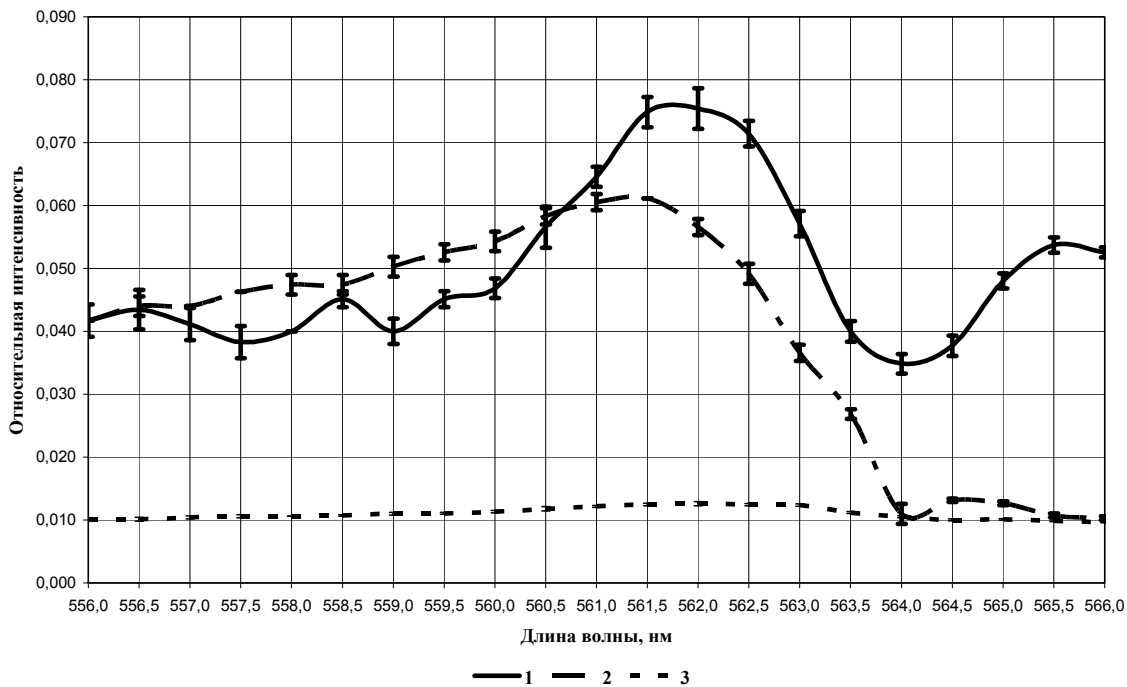


Рис.7 Форма первой стоксовой линии спектра ВКР церулоплазмينا при различных концентрациях в фосфатном буфере: 1 – 1 мг/мл; 2 – 0,8 мг/мл; 3 – 0,25 мг/мл

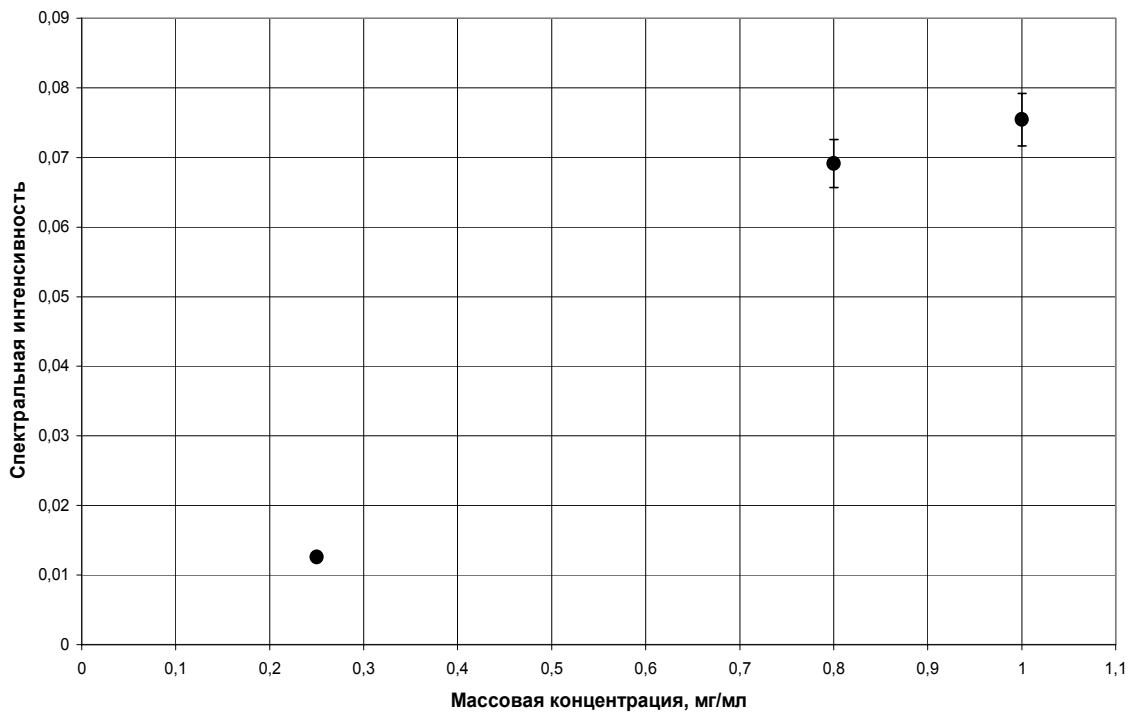


Рис.8 Зависимость спектральной интенсивности первой стоксовой линии спектра ВКР церулоплазмينا от его концентрации в фосфатном буфере

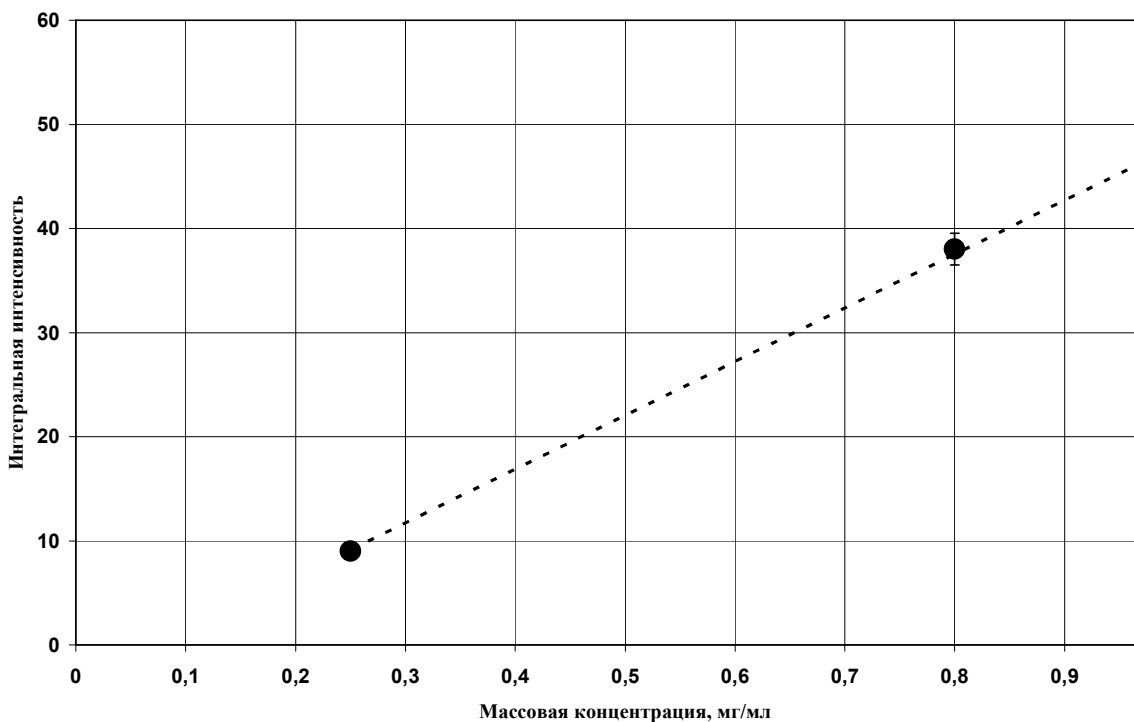


Рис.9 Зависимость интегральной интенсивности первой стоксовой линии спектра ВКР церулоплазмينا от его концентрации в фосфатном буфере

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методы нелинейной лазерной спектроскопии позволяют наблюдать изменения спектров ВКР церулоплазмينا в результате воздействия на него мощного лазерного излучения. Выяснено, что при регистрации спектров ВКР белковых соединений (в том числе и церулоплазмينا) необходимо учитывать разрушающее действие мощного лазерного излучения и при анализе первичной структуры белка использовать только результаты первых измерений за достаточно короткий промежуток времени.

Кроме того, зависимость интегральной интенсивности первой стоксовой компоненты спектра ВКР церулоплазмينا можно использовать для определения его уровня в крови при диагностике ряда заболеваний.

Таким образом, спектроскопия ВКР может быть успешно применена для определения концентрации белковых соединений в физиологических растворах, исследования их структуры и ее изменений при воздействии мощного лазерного излучения.

Список литературы

1. Т.А. Крайнова, Л.М. Ефремова "Церулоплазмин – биологические свойства и клиническое применение" Нижний Новгород: Изд-во Нижегородской государственной медицинской академии. 2000.
2. Т.Ю. Яковлева Спектроскопические исследования физико-химических свойств церулоплазмينا. // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. – Санкт-Петербург, 1999 г.
3. S.H. Lee, R. Lancey, A. Montaser et all // Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine. 1993. Vol. 203. P.428 – 439.
4. О.Л. Санина, Н.К. Бердинских // Вопросы медицинской химии. 1986. Том 32. № 5. с. 25 - 29.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ОТБЕЛИВАНИЯ ЗУБОВ, ИСПОЛЬЗУЯ ОТВЕРСТИЯ В ЭМАЛИ

А.Л. Кальянов, В.В. Лычагов, Н.А. Трунина, И.В. Федосов, Н.А. Лакодина, В.В. Тучин,
А.В. Беликов*, Г.Б. Альтшулер*

Саратовский государственный университет, Саратов, Россия

* Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики,
Санкт-Петербург, Россия

Исследована возможность отбеливания зубов, используя перекись водорода, помещенную в механически просверленные отверстия в эмали. Разработана установка, позволяющая в ходе эксперимента сохранять зуб в условиях, близких к естественным, а также регистрировать и анализировать изменения в цвете эмали, в том числе быстрые изменения. Разработана технология анализа и работы с полученными данными, позволившая в реальном времени отслеживать изменения в эмали. В результате исследования показано, что данная технология позволяет эффективно отбеливать ткани зубов, получая результаты на уровне существующих коммерческих отбеливателей.

Перекись водорода давно известна как отбеливающий агент [1-7]. Она разлагается на активные ионы (в первую очередь свободный кислород), которые взаимодействуют с органическими молекулами, обесцвечивая их. Вместе с тем эти ионы слабо взаимодействуют с неорганическими молекулами, содержащимися в эмали зубов. Таким образом, в малых концентрациях перекись водорода безопасна для зубов [2,3].

Во многих случаях применение внутреннего отбеливания пероксидом – наиболее предпочтительная техника коррекции цвета. При отбеливании дентина зубов перекись водорода диффундирует в органической матрице эмали и дентина (эмаль – 96% неорганических солей и 4% воды и органических веществ; дентин – 70% неорганического вещества и 30% воды и органических веществ) [8-12]. Радикалы нестабильны и имеют сильный отрицательный заряд. Они могут реагировать с большинством ненасыщенных связей, в результате чего разрушаются электронные соединения и меняется энергия поглощения органических молекул зубной эмали. Формируются простые молекулы, которые не поглощают свет в видимой области, что приводит к эффективному отбеливанию [12-21].

В данном случае предполагалось поместить перекись в механически просверленный канал и закрыть пломбой. В случае необходимости эту операцию можно повторить.

Задачей данного исследования было определить эффективность методики отбеливания, когда перекись водорода помещается внутрь дентина. При этом необходимо поместить образец в условия, близкие к естественным. То есть температура, близкая к температуре человеческого тела, приток воды от корня зуба. Для этого была специально разработана установка, в которой зуб был размещен в термостатированной кювете с водой при температуре 37°C. Схема установки показана на рис. 1.

На первом этапе перекись прокачивалась через сквозной канал диаметром 0.6 мм, просверленный в зубе. Часть зуба была срезана так, что плоскость среза проходила вдоль канала на расстоянии 0.5-1 мм. Для обеспечения постоянной прокачки перекиси через канал, к торцам канала были присоединены металлические трубки, которые состыковывались с гибкими шлангами, в свою очередь подведенными к емкостям с перекисью водорода (рис. 1, слева), обеспечивавшим необходимую прокачку. Регистрация проводилась при помощи фотокамеры Nikon D80 с макрообъективом, установленной на штативе на постоянном расстоянии от образца (около 20 см), при постоянном освещении, через равные промежутки времени.

В кадре выделялись зоны, в которых и проводились замеры. Для этого из полученного кадра в RGB выделялась синяя компонента и усреднялась по каждой из зон. Для корректировки измерений в кадре выделялись области белого и черного, по которым проводилась нормировка в каждом кадре по формуле $\frac{\text{белая} - \text{текущее значение}}{\text{белая} - \text{черная}}$. Таким образом, значения в каждой зоне попадали в область от 0 до

1, возможные отклонения в освещенности, вызванные колебанием напряжения в сети, были скорректированы.

Как видно из графика (рис. 2, с) основной эффект от отбеливания проявляется в первые 3 часа, после чего интенсивность процесса отбеливания заметно снижается. В среднем эффективность отбеливания составила 0.05-0.06 относительных единиц. Наиболее высокий результат виден в зоне 3 (0.25 относительных единиц). Такой результат объясняется тем, что в этой области была нарушена ткань зуба, и диффузия перекиси водорода проходила значительно быстрее, чем в других областях.

Следующим этапом исследования стало использование той же технологии, только для целого (без среза) зуба. Учитывая резкое увеличение характерного расстояния от канала до отбеливаемой поверхности (1-2 мм) применялся электрофорез для ускоренного и направленного отбеливания. Так как отбеливающими агентами являются ионы кислорода, на них действует электрическое поле, определяя их преимущественное направление движения. Положительный катод прикреплялся к верхней части зуба, а отрицательный помещался в воду, в которой находился корень зуба. Таким образом, преимущественно ионы двигались вверх, а основная область отбеливания располагалась выше канал. Результаты представлены на рис. 3. Как видно из графиков, максимальное отбеливание составило около 0.12 относительных единиц. Причем, как и ожидалось, в основном эффект отбеливания наблюдается в зоне вокруг и выше канала.

В результате проведенного исследования была продемонстрирована эффективность данной методики при отбеливании зубов. Так же показано, что большое влияние на скорость и направленность отбеливания оказывает целостность эмали, так как перекись водорода намного быстрее и в больших объемах диффундирует в области эмали с пониженной плотностью (трещины, кариозные образования).

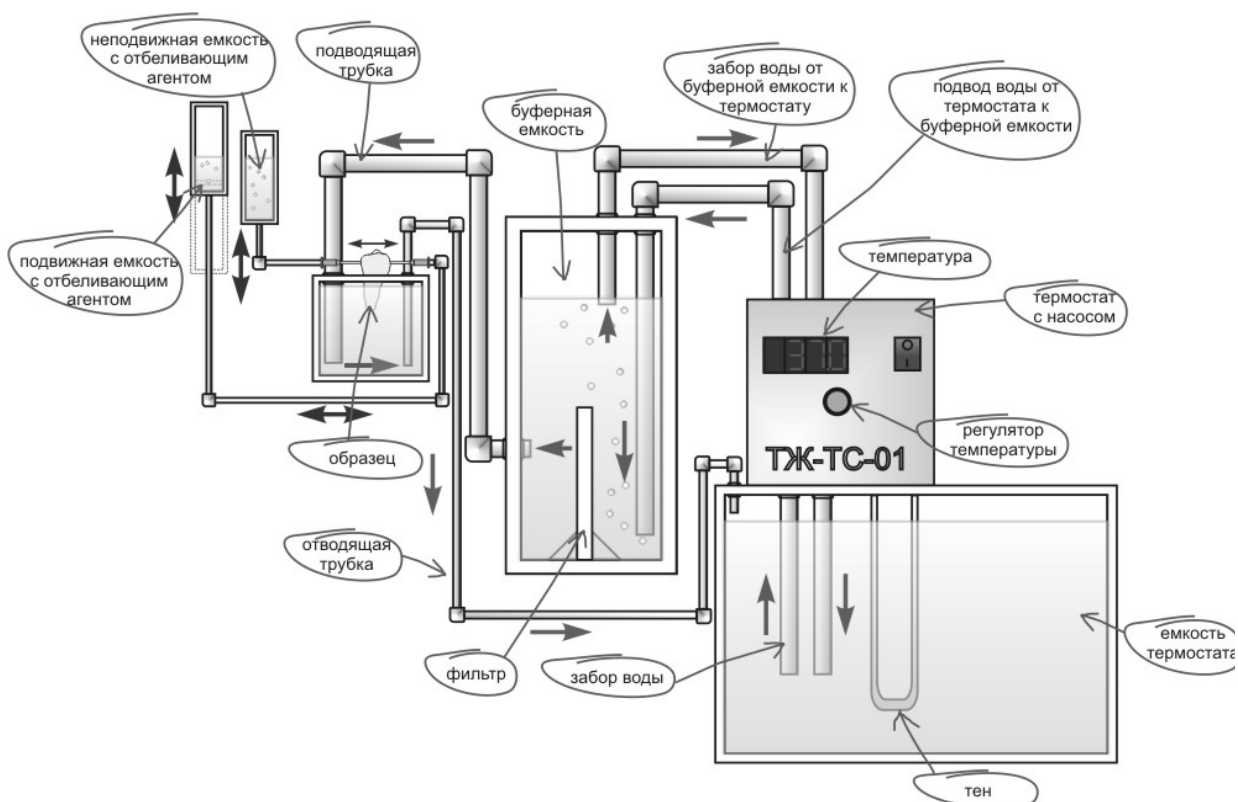


Рис. 1. Схема установки.

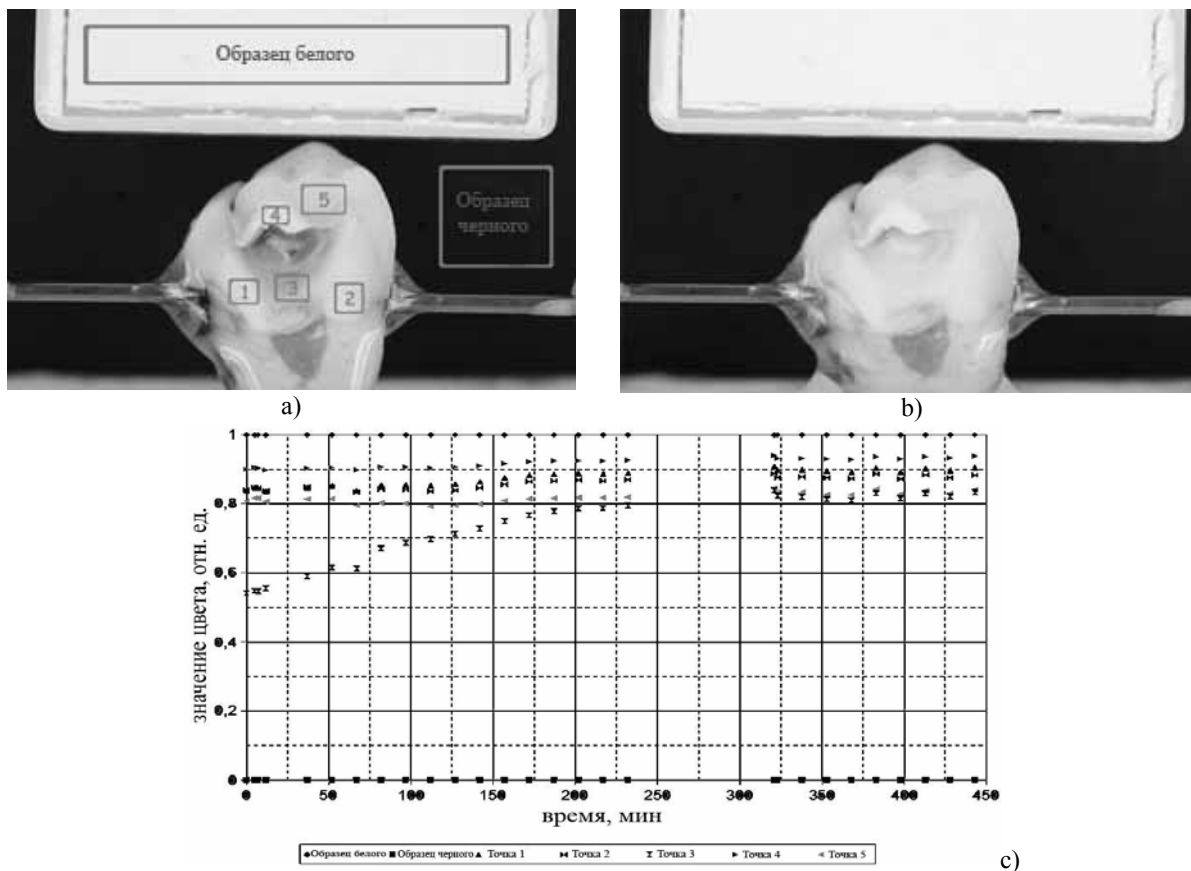


Рис. 2. Отбеливание образца:
 а) до начала эксперимента,
 б) после 7.5 часов с начала эксперимента.
 На рис. а) показаны зоны, по которым проводился анализ и строились графики с).

Список литературы

1. V.V. Tuchin, G.B. Altshuler "Dental and oral tissue optics," Chapter 9 in Photonics in Dentistry, Series of Biomaterials and Bioengineering, Imperial College Press, UK. 2006. P. 245-300
2. L.L. Odioso, R.D. Gibb, and R.W. Gerlach // Compendium/Supplement. 2000. Vol. 21. № 29. P. S35-S43.
3. A. Joiner // J. of Dentistry. 2004. Vol. 32. P. 3 - 12.
4. A.K. Hassan, // Eastern Mediterranean Health J. 2000. Vol. 6. P. 511-513.
5. A. Hasegawa, A. Motonomi, I. Ikeda, and S. Kawaguchi // Color Research and Application. 2000. Vol. 25. P. 43-48.
6. J. Morly, // Current Opinion in Cosmetic Dentistry. 1997. Vol. 4. P. 35-39.
7. V.M. Monnier, G.T. Mustata, K.L. Biemel, O. Reihl, M.O. Lederer, D.Zhenyu, and D.R. Sell // Ann. N.Y. Acad. Sci. 2005. Vol. 1043. P. 533-544.
8. V.M. Monnier and A. Cerami // Science 1981. Vol. 211. P. 491-493.
9. S.E. Hormel and D.E. Eyre // Biochim. Biophys. Acta. 1991. Vol. 1078. P. 243-250.
10. A. Bennick // Crit. Rev. Oral. Biol. Med. 2002. Vol. 13. P. 184-196.
11. G.B. Proctor, R. Pramanik, G.H. Carpenter, and G.D. Rees // J. Dent. Res. 2005. Vol. 84. P. 73-78.
12. A. Watts and M. Addy // British Dental J. 2001. Vol. 190. № 6. P. 309-316.
13. W.R. DeBrucque "Discoloration of teeth: causes and effects" 97th Annual Meeting-April 16-19. 1967. Houston
14. L. Bachmann, E.T. Sena, S.F. Stolf, and D.M. Zzell // Archives of Oral Biology. 2004. Vol. 49. P. 233-238.
15. D. Tantbirojn, W.H. Douglas, C.-C. Ko, and P.L. McSwiggen // Eur. J. Oral. Sci. 1998. Vol. 106. P. 971-976.
16. H. Frysh "Chemistry of bleaching" Chapter 2 in Complete Dental Bleaching, Eds. R.E. Goldstein and D.A. Garber, Quintessence books. 1995. pp. 25-33
17. T. Attin, F. Paque, F. Ajam, and A.M. Lennon // Intern. Endotonic J. 2003. Vol. 36. P. 313-329.
18. J.D. Pecora, A. Brugnera-Junior, A.L. Cussioli, F. Zanin, and R. Silva // Lasers Surg. Med. 2000. Vol. 26. P. 277-281.

19. L.J. Walsh // Australian Dental J. 2000. Vol. 45. P. 257-269.
 20. L.S. Cooper, T.J. Bokmeyer, W.H. Bowles // J. Endod. 1992. Vol. 18. P. 315-317.
 21. M. Bizhang, A. Heiden, U. Blunck, S. Zimmer, R. Seeman, and J.F. Roulet // Operative Dentistry. 2003. Vol. 28. P. 334-340.

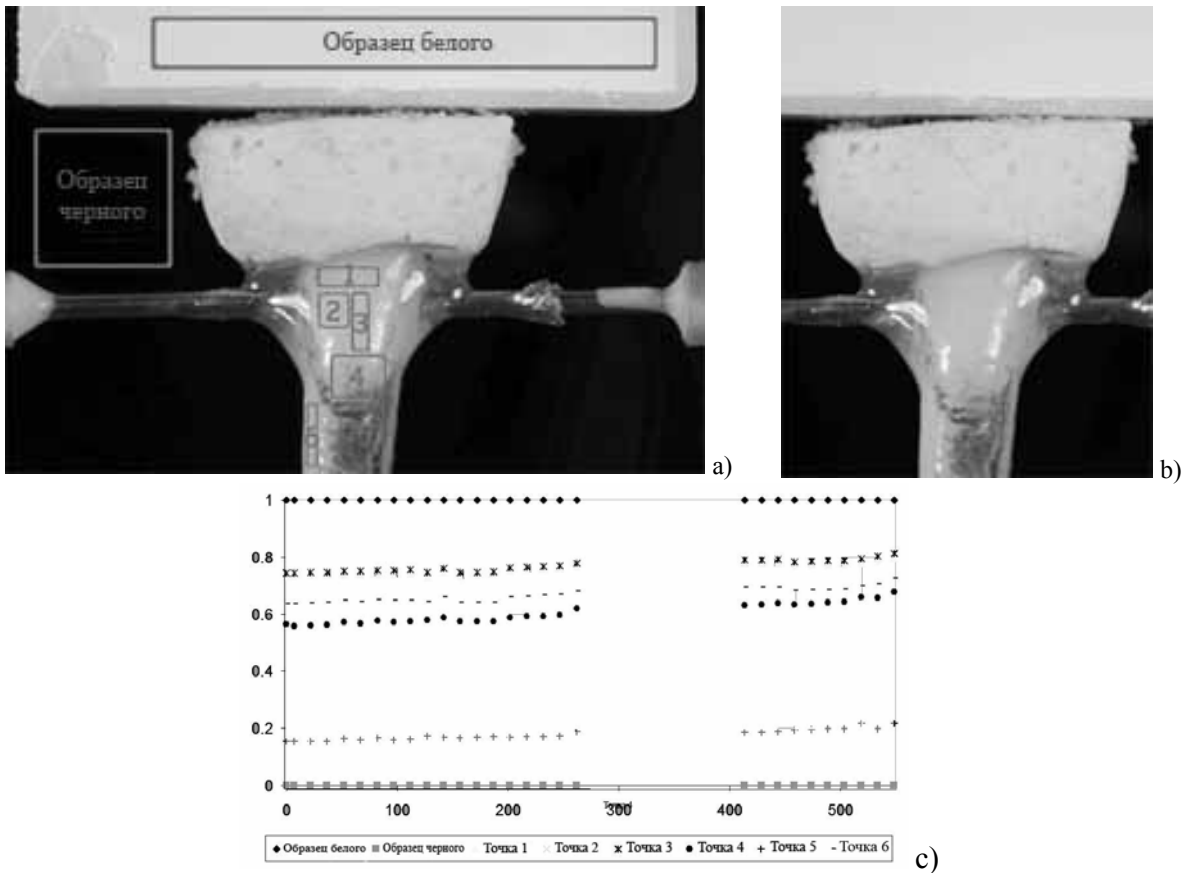


Рис. 3. Отбеливание образца (на зубе расположен электрод):
 с) до начала эксперимента, после 10 часов с начала эксперимента.
 На рис. а) показаны зоны, по которым проводился анализ и строились графики с).

МЕТОД ОЦЕНКИ СОДЕРЖАНИЯ МЕЛАНИНА В РАДУЖНОЙ ОБОЛОЧКЕ ГЛАЗА

Е.В. Коблова*, А.Н. Башкатов**, Е.А. Генина**, Т.Г. Каменских*, В.В. Тучин**

*Саратовский государственный медицинский университет

**Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

ВВЕДЕНИЕ

Первичная глаукома характеризуется постоянным или периодическим повышением внутриглазного давления с развитием трофических расстройств в передних путях оттока водянистой влаги, сетчатке и зрительном нерве. Около 67 млн. человек во всем мире болеют глаукомой и, по прогнозам, до 2030 г. это число увеличится вдвое. В индустриально развитых странах среди лиц старше

40 лет распространенность глаукомы достигает 1,7%. Глаукома является причиной слепоты у 5,2 млн. человек в мире.

Несмотря на большие достижения в изучении патогенетических механизмов глаукомного процесса, большой прогресс в диагностике, хирургии и фармакотерапии, среди причин слепоты и слабовидения во всем мире глаукома занимает второе место. Пожалуй, главная проблема глаукомы – это ее ранняя диагностика. Известно, что чем раньше от момента возникновения заболевания начато лечение, тем больше шансов сохранить зрительные функции. Поэтому понятен интерес офтальмологов к вопросам раннего выявления глаукомы.

Проведенные с помощью биомикроскопии исследования показали, что дистрофические изменения в радужной оболочке часто сочетались с транзиторными расстройствами ВГД, но нередко предшествовали им. Количественная оценка содержания пигмента в радужной оболочке глаза и путях оттока водянистой влаги интересна не только в наблюдении динамики дистрофического процесса при глаукоме, но и при выполнении лазерных противоглаукоматозных операций, для выбора параметров лазерного излучения.

Целью работы является: разработка методики оценки содержания и пространственного распределения меланина и крови в радужной оболочке глаза человека как в норме, так и при первичной открытоугольной глаукоме.

СТРОЕНИЕ РАДУЖНОЙ ОБОЛОЧКИ ГЛАЗА

Радужная оболочка является передней частью сосудистой оболочки глаза. Горизонтальный диаметр радужной оболочки составляет 12,5 мм, вертикальный – 12 мм. Радужная оболочка не создает плоскости, перпендикулярной анатомической оси глаза. Это связано с тем, что зрачковый край несколько наклонен вперед, поэтому оболочка в целом имеет вид усеченного и очень уплощенного конуса. Толщина радужки не везде одинакова. Больше всего она выражена в области брыжжи радужки: до 480-550 мкм, а самая тонкая часть – в цилиарной зоне – до 350 мкм [13-15].

В структуру радужной оболочки входят два мезодермальных листка (поверхностный и глубокий), находящихся спереди и формирующих ее строму, и два эпителиальных пигментных слоя, относящихся к мозговой эктодерме и выстилающих радужку сзади [1,2,4].

Мезодермальная часть радужки включает передний эпителий, образованный плоскими клетками, передний пограничный слой, представленный узкой лентой из коллагеновых волокон, васкулярный слой, образованный соединительной тканью, которая сгущается в волокна вокруг радиальных сосудов. Этот слой содержит пигментные, плазматические клетки и макрофаги [1,2,4,13].

Передняя мезодермальная часть содержит пигментные отростчатые клетки сосудистого слоя – меланоциты, вырабатывающие меланин. Их число, форма и интенсивность окраски регулируются генетически. По данным электронной микроскопии в этом слое выделяют два основных типа клеточных элементов – фибробласты и меланоциты и сеть коллагеновых волокон [1,2,15-17]. Кроме того, в этом слое содержится также сеть капиллярных сосудов. При этом пигментсодержащие меланоциты наряду с фибробластами располагаются в виде одного слоя. В этом же слое встречаются скопления меланоцитов, возвышающиеся над поверхностью переднего пограничного слоя, с формированием пигментных пятен, так называемых невусов [18-21].

По данным М. Зальцманна [1], в этом слое отсутствуют крупные сосуды, а между пигментными клетками находятся коллагеновые фибриллы и множество нервных окончаний. Толщина переднего пограничного слоя неоднозначна в различных участках радужной оболочки и, видимо, несколько больше глубины крипт [1,2,4,13].

Синтез меланинов осуществляется на специальных органоидах – меланосомах, затем происходит превращение в энзиматически инертные пигментные гранулы. По своему химическому составу пигмент является комбинацией серосодержащего феомеланина и серонесодержащего эумеланина, причем содержание феомеланина, вырабатываемого меланоцитами, в раннем и зрелом возрасте является доминирующим (до 99%). При старении клеток доминирующим становится содержание эумеланина [19,22-24].

Меланины откладываются в виде гранул, в которых меланин связан с белком (меланопротеиды). Предшественником меланина в организме является аминокислота тирозин, окисление которого в диоксифенил-аланин (ДОФА), а затем – в ДОФА-хинон катализирует фермент тирозиназа. Дальнейшие превращения протекают без участия ферментов и приводят к образованию меланина, химическая структура которого не установлена (валовая формула $C_{77}H_{98}O_{33}N_{14}S$). На рис. 2 представлены коэффициенты поглощения феомеланина и эумеланина.

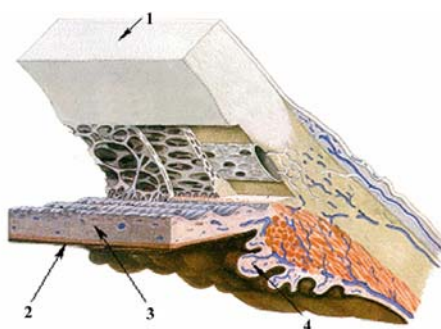


Рис. 1. Строение угла передней камеры глаза: 1 - роговица; 2 – пигментный эпителий радужной оболочки; 3 – строма радужной оболочки; 4 – цилиарное тело

Таким образом, цвет радужной оболочки определяется структурой переднего пограничного слоя, а точнее – концентрацией пигментных клеток, их типом. Так, для голубых радужек характерен более тонкий пограничный слой, насыщенный пигментными клетками в небольшой концентрации, и их слабая степень пигментирования. Коричневые радужки отличаются более толстым пограничным слоем и более сильно пигментированными клетками [25-27].

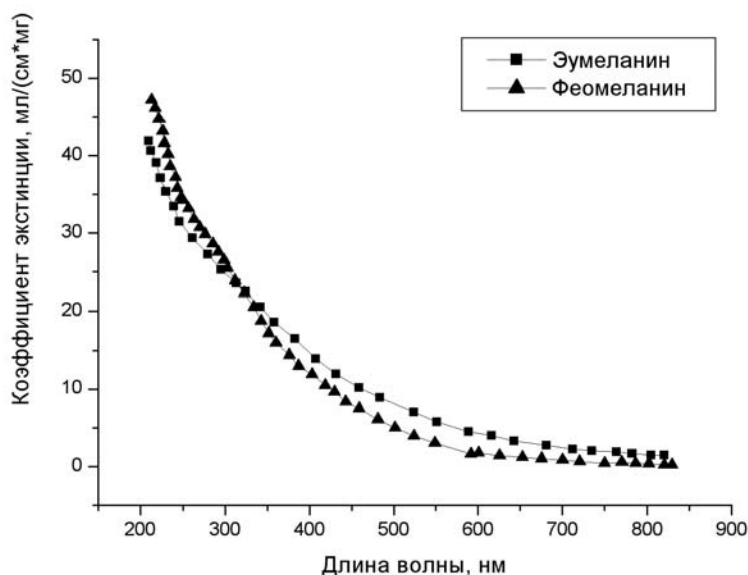


Рис. 2. Коэффициент поглощения меланинов [24]

Намгер и др.[25] исследовали оптические свойства ретинального пигментного эпителия. Рис. 3 и Рис. 4 показывают оптические свойства ретинального пигментного эпителия.

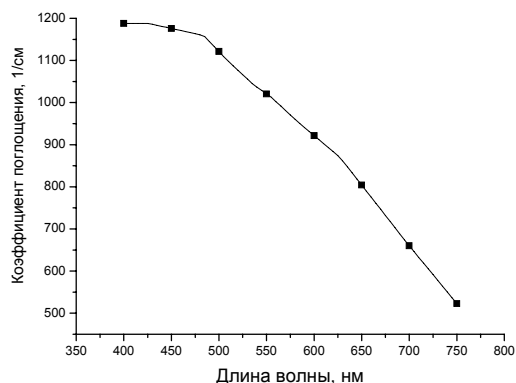


Рис. 3. Спектр поглощения ретинального пигментного эпителия[25]

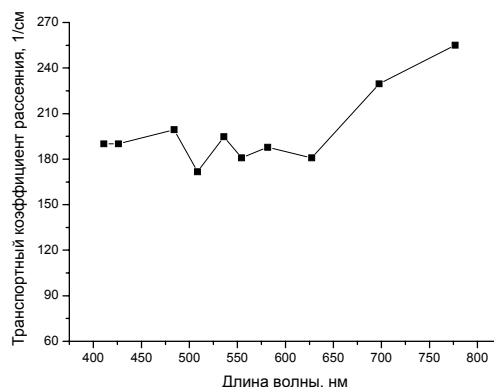


Рис. 4. Спектр рассеяния ретинального пигментного эпителия[25]

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследование проводилось на базе Клиники глазных болезней СГМУ и кафедры оптики и биомедицинской физики СГУ. In vitro содержание меланина оценивалось путем регистрации спектров отражения, полученных при помощи оптического многоканального анализатора ЛЕСА-5 (“БиоСпек”, Россия) с помощью волоконно-оптического зонда в спектральной области 450-1000 нм (см. рис. 5,6). Диаметр осветительного и приемных волокон составляет 200 мкм, расстояние между центрами волокон – 290 мкм. Средняя глубина зондирования порядка 150 мкм. Материалом для исследований послужила радужная оболочка 2 трупных глаз человека и 10 трупных глаз быка. Время от момента смерти до энуклеации не превышало 24 часов. После энуклеации все образцы помещались в физиологический раствор (0,9% NaCl), где они хранились до проведения исследований. Все измерения выполнялись при комнатной температуре, порядка 20 градусов Цельсия.

Глазные яблоки препарировались следующим образом: по лимбу отрезали роговицу, далее отделяли радужку от сосудистой оболочки глаза. Окраска бычьих радужек в основном была темно-коричневой, или черной. Цвет радужной оболочки человека был более разнообразен. Окраска радужной оболочки колебалась от светло-голубой до темно-коричневой. Толщина и ширина радужных оболочек не измерялись, так как они имеют постоянные величины.

Для исследования степени гидратации радужной оболочки было взято тридцать кроличьих радужных оболочек. Образцы были помещены в сушильный шкаф и были высушены на силикагеле при комнатной температуре. Постоянный сухой вес был получен через 2 недели. Гидратация тканей (H) может быть вычислена из [26]

$$H = \frac{\text{wet weight} - \text{dry weight}}{\text{dry weight}}.$$

Для проведения измерений образцы радужной оболочки помещались в специальную кварцевую кювету, имеющую углубление диаметром 12.8 мм, что соответствует диаметру радужной оболочки глаза человека. Схематичное изображение кюветы представлено на рис.7. Регистрация спектров осуществлялась при смещении кюветы с образцом радужной оболочки по меридиану 9 – 3 часа с шагом 1 мм. В качестве элемента сравнения во всех опытах использовался сигнал, отраженный от пластины BaSO₄. Освещение объекта проводилось через оптическое волокно, соединенное с источником света – галогеновой лампой. Расстояние между поверхностью исследуемого объекта (бычьей радужкой) и

оптическим волокном составляло порядка 3 мм. Схема спектрометра представлена на рис 5, и схема экспериментальной установки – на рис. 6.

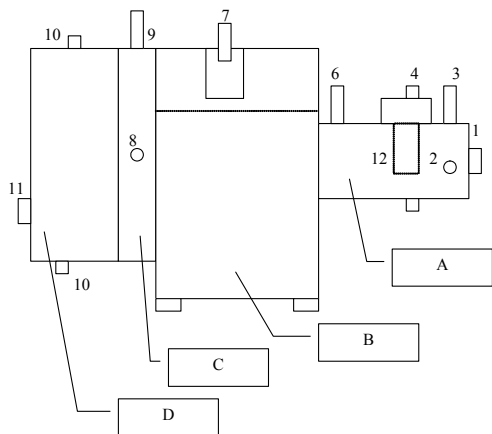


Рис. 5. Схема спектрометра (1 – разъем для волокна; 2, 3, 6, 7, 9 – винты; 4 – крышка; 5 – кювета для фильтра; 8 – окно; 10 – настройка положения винтов; 11 – интерфейс; А – отделение для кюветы и фильтра; В – полихроматор; С – фильтрационный блок; D - детектор).

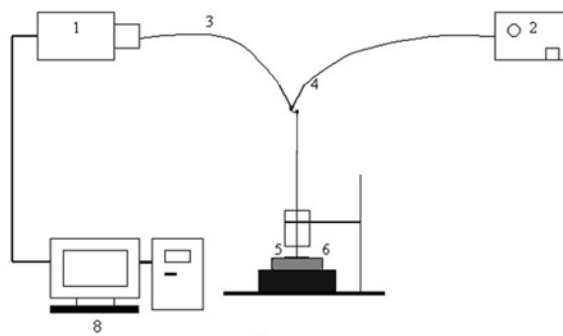


Рис. 6. Схема экспериментальной установки: 1 – спектрометр; 2 – источник излучения (галогеновая лампа); 3 – оптическое волокно; 4 – разветвитель оптического волокна; 5 – образец биоткани; 6 – кювета с раствором; 7 – подставка; 8 – персональный компьютер.

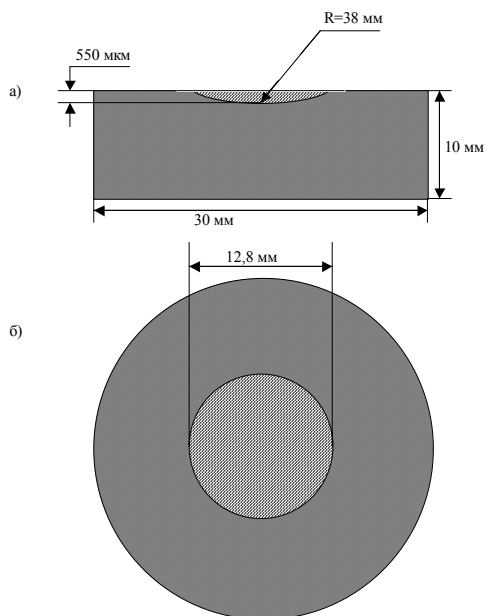


Рис. 7. Схема кюветы для измерений радужной оболочки (а – вид сбоку, б – вид сверху)

Цветовые характеристики радужной оболочки определялись по цветным изображениям глаза человека, полученным *in vivo* с помощью цифрового фотоаппарата Olympus C-5060. Для регистрации цифровых изображений радужных оболочек глаза человека была создана установка (представлена на рис.

8), которая позволяла фиксировать голову пациента, обеспечивала постоянные условия освещенности и делала возможной ручную фокусировку. За основу был взят штативный столик от щелевой лампы.

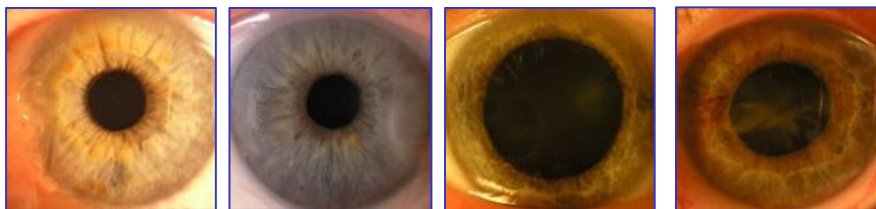


Рис. 8. Экспериментальная установка для регистрации *in vivo* цифровых изображений радужной оболочки

Освещающие элементы были закреплены на подвижном основании, которое позволяло регулировать интенсивность освещения в процессе съемки. Цифровая камера была присоединена к вертикальному держателю, фиксированному к подвижному основанию, которое позволяло перемещать камеру в трех плоскостях. Это позволило использовать макросъемку в режиме ручной фокусировки. На рис. 9 представлены цифровые изображения радужной оболочки здорового человека и пациентов с первичной открытоугольной глаукомой.



а)



б)

Рис. 9. Цифровые изображения радужных оболочек *in vivo* (а) здоровых людей и (б) пациентов с первичной открытоугольной глаукомой

Для обработки цифровых изображений радужной оболочки была создана специальная компьютерная программа. Количественная (яркость) и качественная (цветность) характеристики цвета исследуемого объекта определялись с использованием колориметрических систем МКО1931(Уху) и

МКО1976($L^*a^*b^*$). Для этого попиксельно определялись три цветовые координаты (R, G, B) изображения радужной оболочки в колориметрической системе МКО1931(RGB) для измерения коэффициента отражения, 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($L^*a^*b^*$). Яркость изучаемых изображений и тест-объектов выражалась в единицах от 0 до 256.

С помощью специальных маркеров из изображения выделялась сферическая область, содержащая радужную оболочку. Затем с помощью маркеров выделялась и удалялась область зрачка. Рис. 10 показывает главные этапы в обработке изображений.

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.

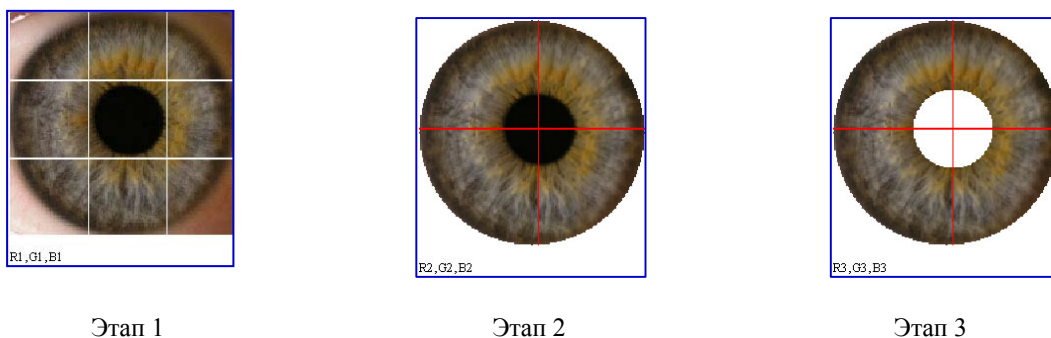


Рис. 10. Главные этапы в процессе обработки цифровых изображений радужной оболочки

Для оценки содержания меланина в радужной оболочке глаза человека был разработан алгоритм, основанный на инверсном методе Монте Карло. Создана модель радужной оболочки:

- 1) Радужная оболочка представлена как двухслойная плоскопараллельная пластина толщиной 460 мкм. Глубокий слой – пигментный эпителий (10 мкм - тонкий слой), и верхний слой - строма (450 мкм толстый слой).
- 2) Пигментного эпителий и меланин имеют определенные оптические свойства, которые рассмотрены выше.
- 3) Оптические свойства стромы (для образцов витилиго) были оценены, используя инверсный метод Монте Карло, и результат будет представлен ниже.
- 4) Концентрация меланина – различна для радужных оболочек разного цвета и строения стромы.

Основываясь на представленной двухслойной модели радужной оболочки общий коэффициент отражения был вычислен с помощью метода Монте Карло в спектральном диапазоне 400-780 нанометров. Затем спектр был повторно вычислен в системе цветовых координат согласно

$$R = \int \bar{r}(\lambda) P_0(\lambda) R(\lambda) d\lambda$$

$$G = \int \bar{g}(\lambda) P_0(\lambda) R(\lambda) d\lambda,$$

$$B = \int \bar{b}(\lambda) P_0(\lambda) R(\lambda) d\lambda$$

где $R(\lambda)$ - коэффициент отражения радужной оболочки, и $r(\lambda), g(\lambda), b(\lambda)$ - удельные цветовые координаты, $P_0(\lambda)$ - спектр источника света. Вычисления были выполнены для каждого пикселя. Концентрация меланина изменяется для цветовых координат, полученных путем вычислений, и цветовое разложение не

было подобрано для экспериментально полученных изображений радужной оболочки. Из-за сложной структуры исследованной ткани и простоты представленной модели, концентрация меланина, полученная для каждой пространственной координаты была усреднена по всей площади радужной оболочки.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Количественная оценка содержания хромофоров в рассеивающей среде основывалась на анализе спектров оптической плотности $D(\lambda) = -\lg(R(\lambda))$, получаемых из спектров отражения исследуемых образцов биотканей, в выделенном спектральном диапазоне. Здесь $R(\lambda)$ – коэффициент отражения на длине волны λ .

Зависимость оптической плотности от длины волны в спектральном диапазоне выше 600 нм близка к линейной. Такую зависимость можно использовать для оценки концентрации меланина в радужной оболочке глаза по аналогии с оценкой содержания меланина в коже человека. В диапазоне 620-1000 нм была получена линейная аппроксимация измеренных значений оптической плотности растворов ДОРА-меланина различных концентраций: $A(\lambda) = -\ln(T) = C_1 - C_2 \times 10^{-3} \lambda$, где A – величина, пропорциональная оптической плотности раствора ДОРА-меланина, T – коэффициент пропускания раствора, λ – длина волны, нм [27]. Коэффициенты C_1 и C_2 определяются соотношениями: $C_1 = 0.0688 + 0.103C$ и $C_2 = 0.0794 + 0.124C$, где C – концентрация раствора ДОРА-меланина, мг/мл. Отсюда следует: $C = (C_1 - 0.0688)/0.103$ или $C = (C_2 - 0.0794)/0.124$.

Исходя из данной методики, основанной на измерении коэффициентов отражения, можно оценить содержание меланина в радужной оболочке глаза.

На рис. 11-13 представлены спектры отражения радужных оболочек глаза человека и быка.

В таблице 1 приведены значения средней концентрации меланина, полученные из анализа спектральной зависимости оптической плотности радужной оболочки глаза.

На основании данного исследования была получена средняя концентрация меланина в радужной оболочке глаза быка, равная $39,499 \pm 6,23$ мг/см³.

При исследовании образцов радужной оболочки глаза человека получены средние концентрации меланина, равные $44,918 \pm 2,049$ и $46,661 \pm 2,192$.

Результаты исследования гидратации радужной оболочки представлены в таблице 2. Показаны степень гидратации радужной оболочки, плотности радужки и объемной доли рассеивателей радужной оболочки. Для оценки объемной доли рассеивателей использовалось следующее соотношение - $\varphi = V_c/V$, где V_c – объем рассеивателей в радужной оболочке (волокна коллагена и меланоциты), и V – объем образца ткани. В свою очередь объем может быть вычислен как $V = V_c + V_{H_2O}$, где V_{H_2O} – объем воды в образце. Объем рассеивающих субстанций в радужной оболочке рассчитывается как $V_c = M_a/\rho_c$, где M_a – вес радужной оболочки после высушивания, а $\rho_c = 1.41$ г/мл – плотность сухого коллагена²⁶. $V_{H_2O} = (M_b - M_a)/\rho_{H_2O}$, где M_b – вес радужной оболочки до высушивания, $\rho_{H_2O} = 1$ г/мл – плотность воды. Плотность радужной оболочки была вычислена как отношение веса радужной оболочки до высушивания к объему радужной оболочки.

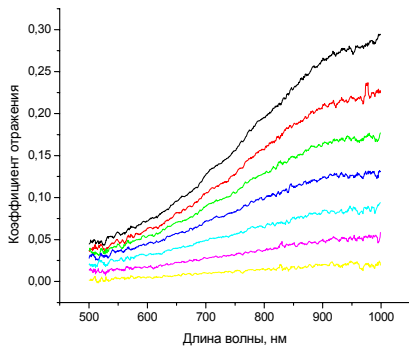


Рис. 11. Спектры отражения радужной оболочки глаза быка

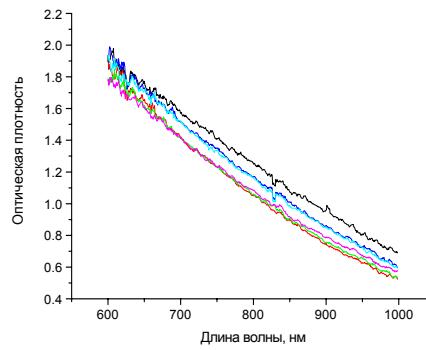


Рис. 12. Спектры оптической плотности радужной оболочки глаза быка

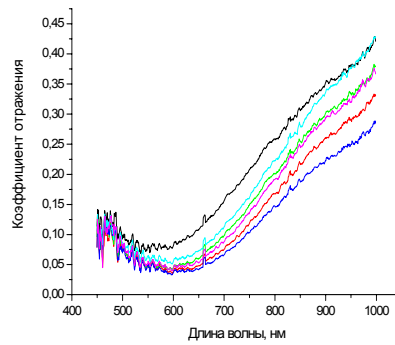


Рис. 13. Спектры отражения радужной оболочки глаза человека (субатрофия глазного яблока)

Таблица 1.
Концентрация меланина в радужной оболочке глаза быка

№ образца	C_1	C_2	Средняя концентрация меланина в радужной оболочке, мг/мл
1	3,196	3,844	30,36
2	3,280	3,945	31,18
3	3,345	4,023	31,81
4	6,815	8,201	65,50
5	5,879	7,074	56,41
6	6,514	7,839	62,57
7	1,724	2,073	16,07
8	1,981	2,381	18,56
9	6,364	7,658	61,12
10	2,275	2,736	21,42

Таблица 2.

Гидратация радужной оболочки, плотность радужной оболочки и объемная доля рассеивающих субстанций в радужной оболочке

Номер образца	Вес радужной оболочки до высушивания, мг	Вес радужной оболочки после высушивания, мг	Сухой остаток, %	Гидратация	Плотность радужной оболочки, г/мл	Объемная доля рассеивателей
1	61	8	13.1	6.625	1.04	0.097
2	128	12	14.1	9.967	1.028	0.068
3	85	12	14.1	6.083	1.043	0.104
4	83	12	14.5	5.917	1.044	0.107
5	105	11	10.5	8.545	1.031	0.077
6	126	10	8.0	11.6	1.026	0.058
7	106	9	8.5	10.778	1.025	0.062
8	93	8	8.6	10.625	1.026	0.063
9	125	9	7.2	12.889	1.021	0.052
10	140	14	10.0	9	1.03	0.073
11	109	9	8.3	11.111	1.025	0.06
12	155	13	8.4	10.923	1.025	0.061
13	113	9	8.0	11.556	1.024	0.058
14	115	9	7.8	11.778	1.023	0.057
15	104	8	7.7	12	1.023	0.056
16	117	10	8.5	10.7	1.025	0.062
17	121	11	9.0	10	1.027	0.066
18	124	9	7.3	12.778	1.022	0.053
19	130	10	7.7	12	1.023	0.056
20	98	7	7.1	13	1.021	0.052
21	101	9	8.9	10.222	1.027	0.065
22	112	10	8.9	10.2	1.024	0.065
23	105	9	8.6	10.667	1.026	0.062
24	90	8	8.9	10.25	1.027	0.065
25	112	11	9.8	9.182	1.029	0.072
26	91	9	9.9	9.111	1.03	0.072
27	91	8	8.8	10.375	1.026	0.064
28	110	9	8.2	11.222	1.022	0.059
29	109	9	8.3	11.111	1.025	0.06
30	112	9	8.0	11.444	1.024	0.058
Среднее значение			9.22±2.06	10.389±1.798	1.027±0.006	0.066±0.014

Рис. 14 показывает спектр отражения радужной оболочки кролика.

Используя инверсный метод Монте-Карло, были исследованы оптические свойства радужной оболочки, лишенной пигмента (в медицине данное состояние называется витилиго). Результат представлен на рис. 15 и 16. Следуя данной методике, основанной на измерении коэффициента отражения, возможно оценить содержание меланина в радужной оболочке глаза.

На рис. 17 показаны спектры отражения пигментированной радужной оболочки, полученные *in vitro*.

В таблице 3 и 4 представлены результаты анализа цифровых изображений радужных оболочек здоровых людей и пациентов с первичной открытоугольной глаукомой с помощью компьютерной программы.

В таблицах 5 и 6 вышеперечисленные данные усреднены в зависимости от цвета радужной оболочки. Исходя из значений таблицы 5, максимальная концентрация меланина получена для карих радужных оболочек. При голубой и зеленой окраске радужной оболочки концентрация меланина меньше.

Из таблиц 5 и 6 видно, что максимальная концентрация меланина при первичной открытоугольной глаукоме наблюдалась при голубом цвете радужной оболочки.

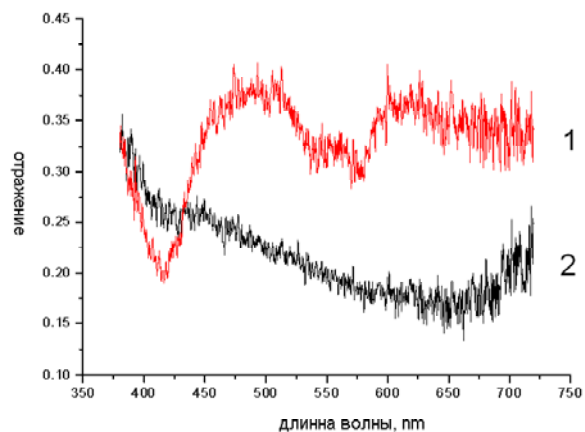


Рис. 14. Спектр отражения радужной оболочки кролика. 1 – спектр отражения радужной оболочки, лишенной пигмента; 2 – спектр отражения радужной оболочки, имеющей коричневую окраску.

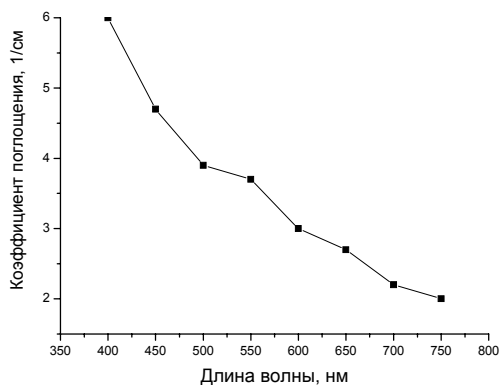


Рис. 15. Спектр поглощения стромы радужной оболочки, лишенной меланина

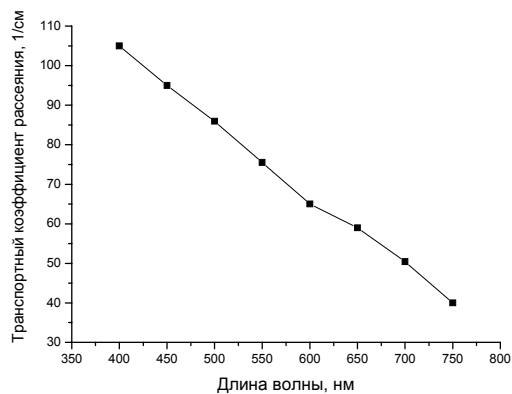


Рис. 16. Спектр рассеяния радужной оболочки, лишенной меланина

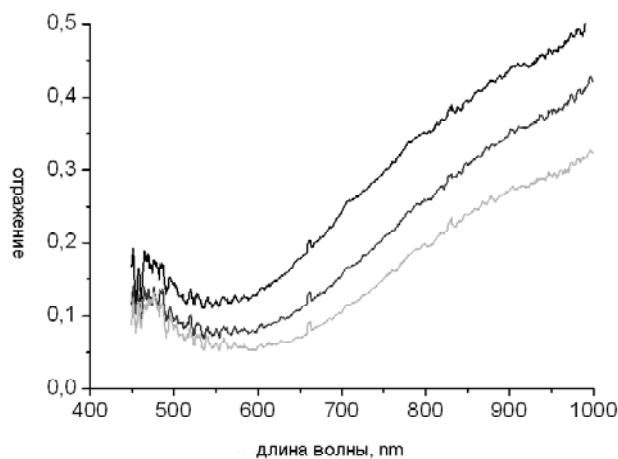


Рис. 17. Спектры отражения пигментированной радужной оболочки, измеренные *in vitro* в разных точках образца

Таблица 3.
Результаты анализа цифровых изображений радужных оболочек здоровых людей

Доброволец (цвет радужной оболочки)	R _{RGB}	G _{RGB}	B _{RGB}	Концентрация меланина, мг/мл
0 (голубой)	136 (40.8)	112.6 (31)	84.3 (22.3)	21.9 (10.1)
1 (карий)	126.6 (39.3)	62.6 (18.8)	15.5 (2.7)	24.7 (10.9)
2 (голубой)	121.4 (14.9)	84.4 (8.7)	44.6 (2.9)	24.7 (4.3)
3 (зеленый)	106.1 (26.5)	74.2 (20)	30.9 (17.9)	30 (8.5)
4 (голубой)	114 (5.1)	102.3 (3.8)	90.3 (4.1)	26.7 (1.5)
5 (голубой)	99.8 (5.6)	81.3 (6)	67.2 (7.8)	31.3 (1.9)
6 (зеленый)	88.7 (3.7)	76.8 (4.3)	65.8 (8.8)	35.2 (1.4)
7 (карий)	71 (4.9)	43.9 (1.7)	19.4 (1.4)	42.8 (2.4)
8 (карий)	177.7 (7.1)	101.1 (3.4)	26.1 (7.8)	11.6 (1.3)
9 (голубой)	112.9 (34.1)	85.4 (25.3)	53.5 (17.8)	28.2 (10.4)
10 (зеленый)	118.8 (24.6)	83.5 (15.6)	30.4 (10.9)	25.8 (6.3)
11 (карий)	116.3 (8.3)	71.3 (7.3)	12.8 (5.4)	26.1 (2.4)
12 (голубой)	105.4 (17.4)	84.6 (12.9)	58.3 (10.7)	29.8 (6)
13 (зеленый)	110.8 (5.7)	70.7 (3.6)	20.3 (4)	27.7 (1.7)
14 (карий)	77.6 (6.4)	39.7 (3.1)	8.6 (2.6)	39.8 (2.7)
15 (голубой)	124.4 (17.7)	105.6 (17.5)	86.2 (18)	24 (5.4)
16 (голубой)	128.9 (16.1)	111.8 (12.9)	95.8 (9.1)	22.7 (4.4)
17 (карий)	87 (24.4)	47.7 (10.6)	8.4 (1.4)	36.6 (9.6)
18 (зеленый)	146.8 (28.1)	88.7 (18.4)	22 (9.8)	18.6 (6.6)
19 (зеленый)	112.7 (16.2)	71.6 (5.7)	22 (3.7)	27.3 (4.9)

Таблица 4.
Результаты анализа цифровых изображений радужных оболочек пациентов с первичной открытоугольной глаукомой

Пациент (цвет радужной оболочки)	R _{RGB}	G _{RGB}	B _{RGB}	Концентрация меланина, мг/мл
1 (карий)	129 (11.2)	59 (6.1)	6 (1.4)	22.6 (2.9)
2 (голубой)	116.3 (7.6)	71.5 (5.9)	20.4 (9)	26.1 (2.2)
3 (голубой)	122.9 (16.2)	76.3 (10.7)	14.9 (5.8)	24.4 (4.8)
4 (карий)	130.5 (14.5)	59.8 (8.6)	6 (2.3)	22.3 (3.9)
5 (голубой)	119.6 (7.6)	74 (10.1)	26.9 (23.9)	25.1 (2.2)
6 (голубой)	128.6 (10.7)	81.7 (7.3)	30.4 (12.7)	22.7 (2.8)
7 (голубой)	136.4 (8.5)	115.4 (8.1)	98.6 (9.3)	20.7 (2.1)
8 (зеленый)	137.2 (18.5)	83 (6.9)	24.4 (9.6)	20.6 (4.3)
9 (зеленый)	181.7 (39.4)	117.7 (36.9)	48.7 (34.8)	11.5 (7.5)
10 (голубой)	98.3 (15.3)	81.5 (14.4)	66.5 (14.9)	32.1 (5.4)
11 (голубой)	113.3 (14.2)	97.6 (11.8)	85.3 (13.2)	27.1 (4.2)
12 (карий)	128.8 (11.8)	58.3 (6.5)	9.5 (3)	22.7 (3.2)

Таблица 5.
Средняя концентрация меланина в радужных оболочках здоровых людей.

Цвет радужной оболочки	Концентрация меланина, мг/мл
голубая	26.2±3.4
коричневая	30.3±11.7
зеленая	27.4±5.4

Таблица 6.
Средняя концентрация меланина в радужных оболочках пациентов с первичной открытоугольной глаукомой.

Цвет радужной оболочки	Концентрация меланина, мг/мл
голубая	25.5±3.6
коричневая	22.5±0.2
зеленая	16.1±6.4

Список литературы:

1. М. Зальцманн “Анатомия и гистология человеческого глаза в нормальном состоянии, его развитие и увядание” Москва. 1913.
2. Е.С. Вельховер “Иридология” Москва. 1992.
3. Е.С. Вельховер, В.Ф. Ананин “Клиническая иридология” Москва.1992.
4. А.М. Водовозов, А.А. Рыбников “Исследование радужной оболочки глаза в трансформированном свете” Москва. 1992.
5. Н.Б. Шульпина “Биомикроскопия глаза” Москва. 1972.
6. В.В. Коновалов, А.А. Антонов “Практическая иридология” Москва. 1990.
7. А.Я. Самойлов “Радужная оболочка” БМЭ. 1962. Т. 27. С. 842-849.
8. А.Я. Самойлов “Сосудистая оболочка глаза” БМЭ. 1963. Т. 30. С. 953-956.
9. M.L. Berliner “Biomicroscopy of the eye, Slit,-lamp. Microscopy of the living eye” New York. 1949. P. 9-14.
10. R.I. Bourdiol “Le guide de la sante par la nature”. Cercle Europeen du Livre, Paris. 1974. P. 157-174.
11. K. Hammer, D. Schweitzer, E. Thamm, A. Kolb // Int Ophthalmol. 2001. Vol. 23. № 4 - 6. P.279 - 289.
12. P. Peters, U. Schraermeyer // Ophthalmologie. 2001. Vol. 98. № 12. P. 1181-1185.
13. Д.А. Еникеев, С.А. Лобанов “Иридоаллопластика” Уфа.1996.
14. Е.В. Боброва “Ультраструктура дилатора зрачка радужной оболочки глаза человека” Некоторые вопросы экспериментальной и клинической медицины. Воронеж. 1977.
15. Е.В. Боброва, А.В. Петров // Вестник офтальмологии,1978.№4.
16. С.О. Майзель “Свет и зрение” АН СССР. 1932.
17. И.И. Меркулов // Вопросы нейроофтальмологии. 1961 № 7. С. 5-86.
18. M. Braun, A. Kage, K. Heimann, U. Schraermeyer // Graefes Arch Clin Exp Ophthalmol. 1999. Vol. 237. № 1. P. 67-71.
19. .T.P. Dryja, M. O’Neil-Dryja and. D.M. Albert // Invest. Ophthalmol. Visual Sci. 1979 Vol. 18 P. 231–236.
20. E. Buszman, R. Rozanska // Acta Pol Pharm. 2003. Vol. 60. № 4. P.257-61.
21. M.J. Hogan, J.A. Alvarado, J.E. Weddel “Histology of the Human eye, An Atlas and textbook” Philadelphia-London, Toronto. 1971.
22. P. Donatien, G. Jeffery // Invest Ophthalmol Vis Sci. 2002. Vol.43. № 4. P. 1198-1203.
23. R. D. Glickman, S. L. Jacques, R. T. Hall, and N. Kumar // Proc. SPIE. 2001. Vol. 4257. P. 134–141.
24. S. Jacques // Published on the personal web-site: www.omlc.ogi.edu.
25. M. Hammer, A. Roggan, D. Schweitzer, G. Muller // Phys. Med. Biol. 1995. Vol. 40. P. 963-978.
26. Y. Huang, K.M. Meek // Biophysical J.1999. Vol. 77. P. 1655-1665.
27. A. Magitot “Physiologie oculaire clinigue” Paris. 1946. p. 163.
28. C. Ono, M. Yamada, M. Tanaka // J Pharm Pharmacol. 2003 Vol. 55. № 12. P.1647-1654.
29. T. Sarna // J. Photochem. Photobiol. 1991 № 12. P. 215–25.
30. N. Kollias, A. Baqer // Photochem. and Photobiol. 1986. Vol. 43. № 1. P. 49-54.

КЛАССИФИКАЦИЯ ГИСТОЛОГИЧЕСКИХ СРЕЗОВ, ОСНОВАННАЯ НА ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДА ИНВАРИАНТНЫХ МОМЕНТОВ ЦЕРНИКЕ

И.Л. Максимова, А.С. Ульянов

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Бактериальное заражение может являться достаточно большой угрозой для общества. Традиционные биологические и химические методы патогенного определения для получения удовлетворительных результатов требуют проведения сложных методов изучения, занимающих много времени. Не менее сложным является классификация доброкачественных и злокачественных опухолей. Для обнаружения клеток бактерий в растворе [1] или классификации доброкачественных и злокачественных опухолей можно применить метод оптического рассеяния.

Исследование проводится путем анализа дифракционной картины, образующейся при облучении изучаемого объекта, с использованием инвариантных моментов Цернике различного порядка. При облучении исследуемого объекта, расположенного в плоскости, перпендикулярной главной оптической оси светового пучка, образуется уникальное для каждой структуры спекл-распределение.

Инвариантные моменты Цернике

$$V_{n,m}(x, y) = V_{n,m}(\rho, \theta) = R_{n,m}(\rho)e^{jm\theta}, \quad (1)$$

где ρ – расстояние от начала координат до (x, y) ;

θ – угол между вектором ρ и осью x , n неотрицательное целое число;

$|m|$ меньше или равно n число, удовлетворяющее условию $(n-|m|) - \text{четное}$;

$R_{n,m}(\rho)$ – радиальный полином:

$$R_{n,m}(\rho) = \sum_{s=0}^{\frac{n-|m|}{2}} (-1)^s \frac{(n-s)! \rho^{n-2s}}{s!((n+|m|-2s)/2)!((n-|m|-2s)/2)!} \quad (2)$$

$$R_{n,m}(\rho) = R_{n,-m}(\rho). \quad (3)$$

Эти полиномы ортогональны:

$$\iint_{x^2+y^2 \leq 1} R_{n,m}^*(\rho, \theta) R_{p,q}(\rho, \theta) dx dy = (\pi / (n+1)) \delta_{n,p} \delta_{m,q}, \quad (4)$$

где δ – символ Кронекера:

$$\delta_{a,b} = \begin{cases} 1, & a = b \\ 0, & a \neq b \end{cases} \quad (5)$$

Для дискретного изображения, можно перейти от интегралов (4) к суммам:

$$A_{n,m} = \frac{n+1}{m} \sum_x \sum_y f(x, y) V_{n,m}^*(\rho, \theta), \quad (6)$$

$f(x,y)$ – распределение интенсивности. Полином $A_{n,m}$ может зависеть как от (x,y) так и от вектора ρ , так как $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$. Формулой (6) определяются моменты Цернике для дискретного изображения. Получаемые моменты инвариантны относительно поворота, что является несомненным преимуществом. Инвариантность не сложно доказать. Введем поворот на угол α . Полученное изображение будет связано с оригинальным следующим образом:

$$f'(\rho, \theta) = f(\rho, \theta - \alpha) \quad (7)$$

При переходе в полярную систему координат формула, определяющая моменты, изменится и примет вид (8).

$$\iint f(x,y) dx dy = \iint f[p(\rho, \theta), q(\rho, \theta)] \frac{\partial(x,y)}{\partial(\rho, \theta)} d\rho d\theta, \text{ где} \quad (8)$$

$\frac{\partial(x,y)}{\partial(\rho, \theta)}$ является Якобианом преобразования и представляет собой матрицу (9):

$$\frac{\partial(x,y)}{\partial(\rho, \theta)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \rho} & \frac{\partial x}{\partial \theta} \\ \frac{\partial y}{\partial \rho} & \frac{\partial y}{\partial \theta} \end{vmatrix} \quad (9)$$

С учетом $x = \rho \cos \theta$ и $y = \rho \sin \theta$ получаем Якобиан равным ρ . Таким образом получим следующее преобразование (10):

$$A_{n,m} = \frac{n+1}{\pi} \int_0^1 \int_0^{2\pi} f(\rho, \theta) V^*(\rho, \theta) \rho d\rho d\theta = \frac{n+1}{\pi} \int_0^1 \int_0^{2\pi} f(\rho, \theta) R_{n,m}(\rho) e^{-jm\theta} \rho d\rho d\theta. \quad (10)$$

С учетом поворота на угол α моменты Цернике в той же системе координат определяются следующим образом:

$$A'_{n,m} = \frac{n+1}{\pi} \int_0^1 \int_0^{2\pi} f(\rho, \theta - \alpha) R_{n,m}(\rho) e^{-jm\theta} \rho d\rho d\theta. \quad (11)$$

При введении новой переменной $\theta_1 = \theta - \alpha$ можно преобразовать (11) в выражение (12):

$$\begin{aligned} A'_{n,m} &= \frac{n+1}{\pi} \int_0^1 \int_0^{2\pi} f(\rho, \theta_1) R_{n,m}(\rho) e^{-jm(\theta_1 + \alpha)} \rho d\rho d\theta_1 = \\ &= \left[\frac{n+1}{\pi} \int_0^1 \int_0^{2\pi} f(\rho, \theta_1) R_{n,m}(\rho) e^{-jm\theta_1} \rho d\rho d\theta_1 \right] e^{-jm\alpha} = A_{n,m} e^{-jm\alpha}. \end{aligned} \quad (12)$$

Таким образом, происходит изменение аргумента моментов, но их величина остается неизменной. Полученные моменты дают количественную характеристику дифракционной картины. Спекл-распределения (рис.1) получены при облучении образцов светом с длиной волн 658 нм. Расстояния между источником света и объектом, между объектом и камерой 20 см и 14 см соответственно. Изучаемый объект фотографировался через сорокакратный микрообъектив. Фотографии получены с использованием монохромной цифровой камеры Phoenix USB Digital camera 1298-M (MuTech, USA) с разрешением 1280*1024 пикселей. Хорошо видна разница (ср. (б) и (г)) в интенсивностях дифракционных картин доброкачественных и злокачественных опухолей. Однако, полученные для них системы моментов Цернике, приведенные на рис. 2, визуально не дают почти никакой информации, полезной для классификации. Тем не менее, этот метод является действенным, если рассматривать не в целом получающиеся моменты, а только их максимальные абсолютные значения. На рис. 3 приведены статистические данные по доброкачественным и злокачественным опухолям величин моментов Цернике порядков $n=2$ и $n=6$. Центр области, для которой рассчитываются моменты, совпадает с центром изображения дифракционной картины.

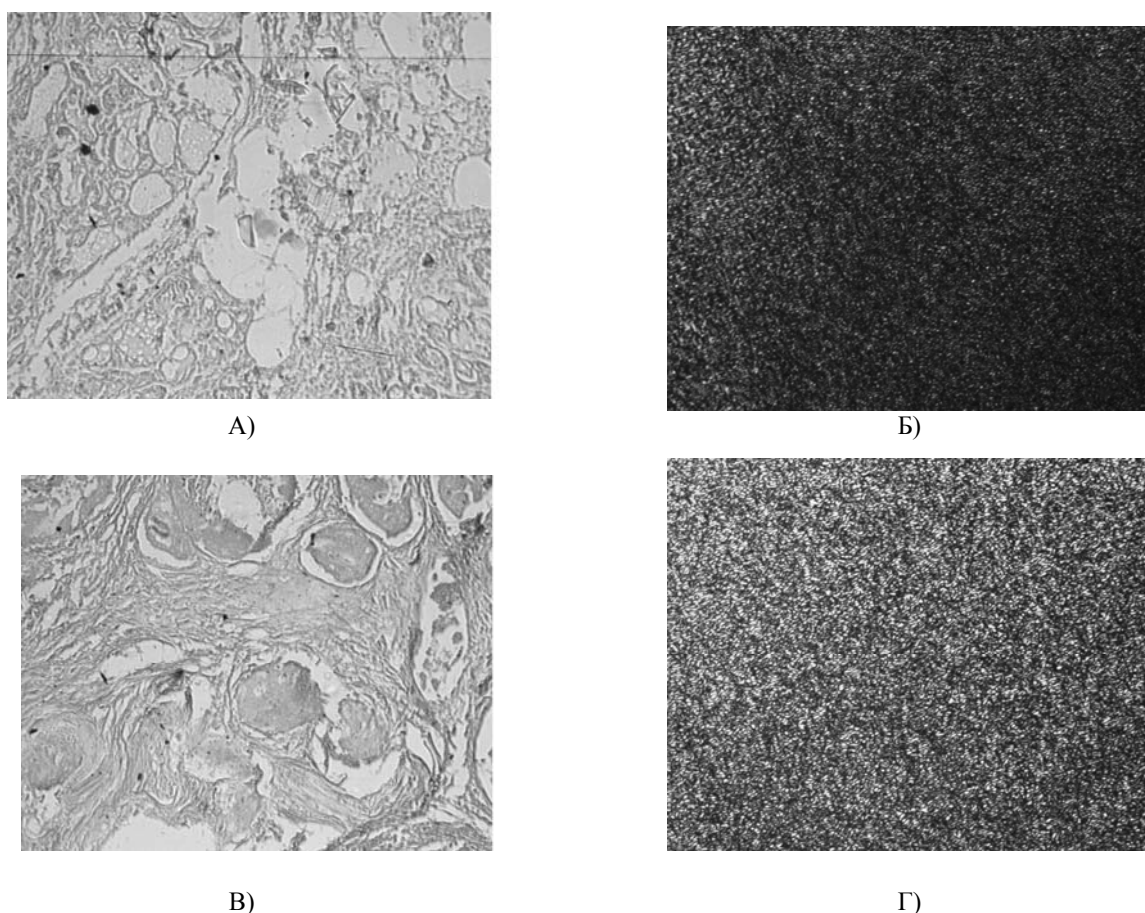


Рис.1: а – доброкачественная опухоль; б – спекл-распределение, соответствующее (а);
в – злокачественная опухоль; г – спекл-распределение, соответствующее (в);

На графиках (Рис.3) первые четыре точки соответствуют доброкачественным опухолям, остальные – злокачественным. Как видно можно выделить некую величину, которая является критерием, позволяющим с определенной степенью уверенности отнести опухоль либо к доброкачественным, либо к

злокачественным. Выше пунктирной линии располагается большинство величин, соответствующих злокачественным опухолям.

Сравнивая значения, полученные для несмещенного и смещенного образцов (Рис. 4), не трудно заметить, что произошло перераспределение величин. Однако, несмотря на это обстоятельство все равно представляется возможным выделить величину, которую можно считать критерием, позволяющим, с определенной степенью точности, отнести опухоль либо к доброкачественным, либо к злокачественным.

Таким образом, в работе проведено исследование образцов гистологических срезов с использованием инвариантных моментов Цернике. Предложенная методика, благодаря слабой чувствительности к смещению изучаемого образца и инвариантности к повороту, является перспективной альтернативой классическим методам диагностики раковых заболеваний.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ - ГФЕН-а-06-04-39016

Список литературы

1. Bulent Bayraktar, Padmapriya P. Banada, E. Daniel Hirleman, et al // Journal of Biomedical Optics. 2006. Vol. 11. P. 034006-1:034006-8.
2. X. Liao and Mirosław Pawlak, // IEEE Transactions on pattern analysis and machine intelligence. 1998. Vol. 12. P. 1358-1364.
3. Alireza Khotanzad and Yaw Hua Hong // IEEE Transactions on pattern analysis and machine intelligence. 1990. Vol. 5. P. 489-497.
4. P.T. Yap and P. Raveendran // IEEE Proc.-Vis. Image Signal Process. 2004. Vol. 2. P. 128-136.

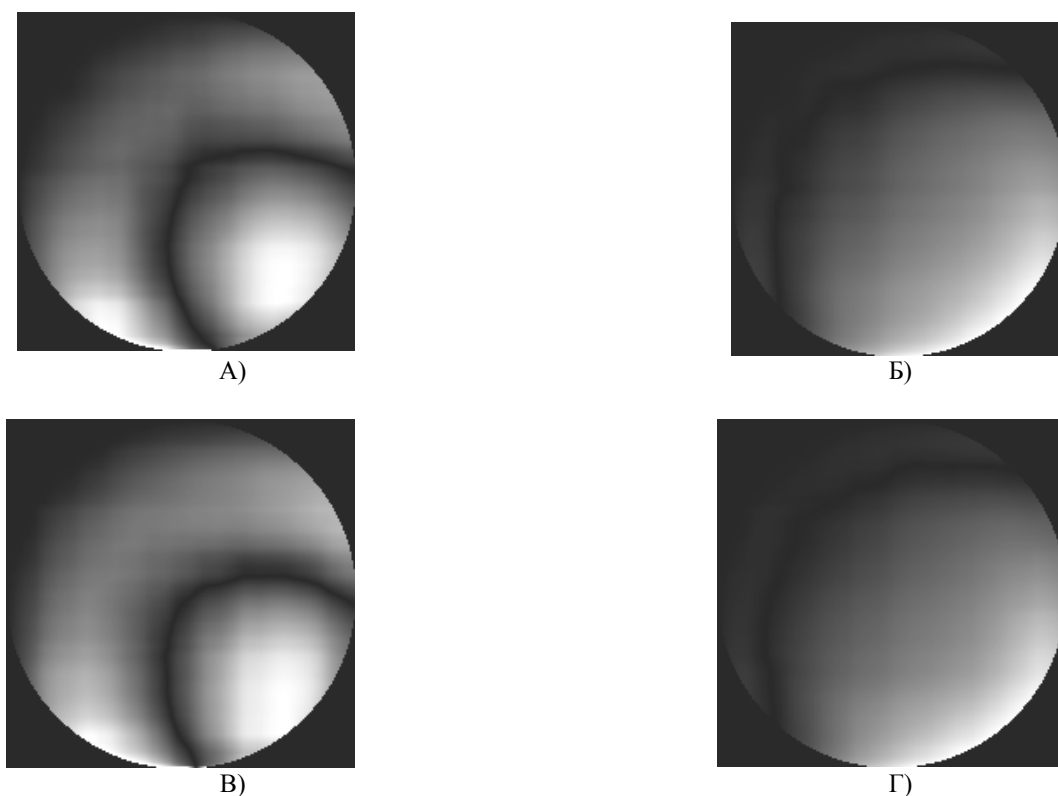


Рис. 2: Система моментов Цернике

а – для степени $n = 2$; б – для степени $n = 6$; в – для степени $n = 2$; г – для степени $n = 6$

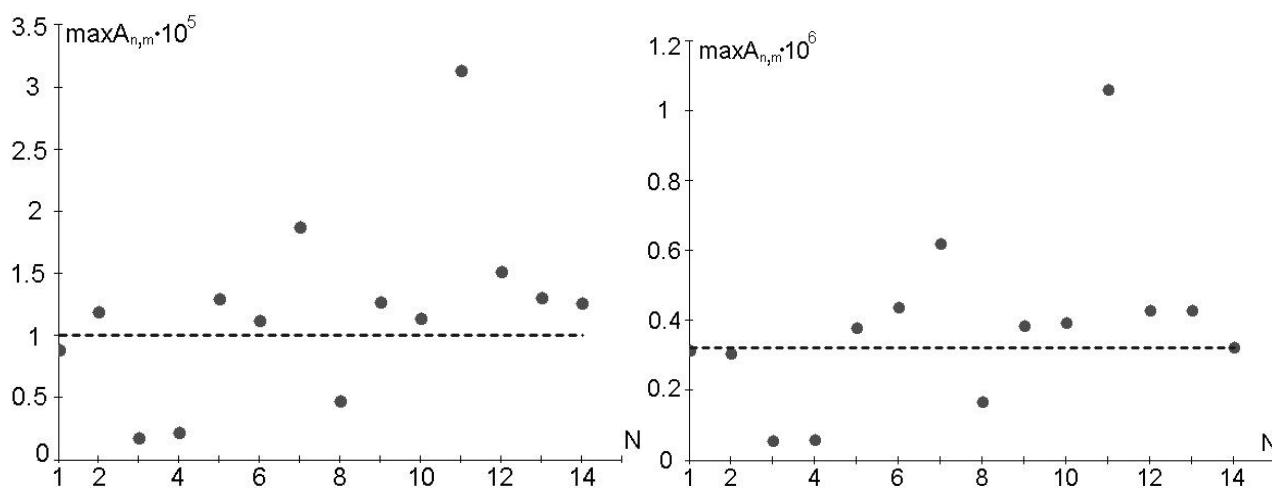


Рис. 3: на рисунке приведены максимальные абсолютные величины моментов Цернике второго порядка (слева) и шестого порядка (справа)

ФИЗИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ЖИРОВУЮ ТКАНЬ

И.Ю. Янина¹, Г.В. Симоненко¹, В.В. Тучин^{1,2}

¹Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

²Институт проблем точной механики и управления РАН

ВВЕДЕНИЕ

Низкоинтенсивное лазерное излучение широко используется в настоящее время в практической медицине в качестве эффективного лечебного и профилактического средства [1, 2, 3]. Установлено, что даже небольшие дозы лазерного излучения оказываются достаточными для получения выраженной ответной реакции живой клетки, ткани и всего организма. Многообразие структур биологических тканей определяет различный характер прохождения лазерного излучения через них и несет информацию о микро- и макроструктурах этих сред [4, 5, 6]. Характер взаимодействия света с живой материей определяется как параметрами источника излучения (интенсивность, длина волны, длительность и частота повторения импульсов и др.), так и параметрами биологических тканей (показателем преломления, степенью однородности, степенью пигментации, тепловыми и упругими свойствами и т.д.). [7, 8]

В качестве одного из типов оптических индикаторов при диагностике заболеваний в медицинской практике широкое применение нашли химические красители [9, 10, 11, 12, 13, 14]. Красители могут применяться для локального увеличения поглощения ткани. Поглощение лазерного излучения красителями индуцирует локальный нагрев и разрушение ткани, что используется для точной микрохирургии. Поглощение света определенной длины волны красителем, в его фотоактивном состоянии, при наличии кислорода вызывает возбуждение красителя и образование окисленных радикалов, которые оказывают цитотоксический эффект на патологические клетки [15].

Одним из наиболее широко используемых красителей является индоцианин зеленый. 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 [9, 10, 11, 12, 13, 14]. В настоящее время активно используется в самых различных областях медицины: офтальмология, определение объема крови, исследование функций печени, ангиография, а также флуоресцентные исследования ферментов и протеинов, хирургия и косметология.

В последние годы в биофизике успешно развиваются новые подходы, основанные на хорошо контролируемом по температуре, времени и пространству нагреве тканей и органов [16, 17]. С этой точки зрения особый интерес представляет жировая ткань. Так, например, жир характеризуется достаточно низкой температурой плавления, что может значительно повлиять на динамику нагрева тканей, имеющих жировые накопления. При нагреве от 24°C до 45°C жировая ткань претерпевает несколько фазовых переходов. Фазовые превращения «кристаллическая фаза - жидкость» в адипоцитах протекают в широком диапазоне температур, что связано с многокомпонентностью запасенного жира.

Инфракрасное излучение оказывает неспецифическое тепловое воздействие на жировую ткань [1, 16]. Рост интенсивности включает адаптационные и регуляторные механизмы клеток, позволяющие восстановить жизнедеятельность клетки, но при дальнейшем увеличении интенсивности клетки не справляются с восстановлением, и происходят необратимые процессы. Такие изменения нарастают и приводят к разрушению объекта исследования.

Одной из важных проблем современной медицины и косметологии, в частности, является исследование способов физического воздействия на жировые клетки с целью обеспечения контролируемого липолиза, а при необходимости и их разрушения. Одним из самых простых, но эффективных способов физического воздействия на жировые клетки, является гипертермия [1, 16].

В настоящей работе представлен анализ возможных изменений в куриной жировой ткани при воздействии на нее лазерного излучения и различных растворителей: бриллиантового зеленого, цианид бриллиантового зеленого и этиловый спирт, нагретый до определенных температур.

ОЖИРЕНИЕ

Ожирение можно определить как чрезмерное накопление жира в теле. Различают гиперпластическое ожирение, то есть ожирение, связанное с увеличенным количеством жировых клеток, и гипертрофическое ожирение.

Вещества, вырабатываемые жировой тканью, обладают разнообразным биологическим действием и могут влиять на активность метаболических процессов в тканях и различных системах организма либо непосредственно, либо опосредованно через нейроэндокринную систему, взаимодействуя с гормонами гипофиза, катехоламинами, инсулином.

Ожирение называют хроническим рецидивирующим заболеванием, сопровождающимся значительным увеличением жировой ткани. Объем жировой ткани зависит от числа и размера адипоцитов. Гиперпластический рост жировой ткани обеспечивается митотической активностью клеток-предшественников (преадипоцитов), так как зрелые адипоциты уже не делятся. Взрослый адипоцит может принять на хранение определенное количество жира, в результате чего объем жировой ткани увеличивается за счет гипертрофического роста. В связи с этим возникает интерес к самой жировой ткани.

ЖИРОВАЯ ТКАНЬ И ЕЕ ФУНКЦИИ

Жировая ткань представляет собой крайне важный для организма, функционирующий орган [18, 19]. Именно жировая ткань всегда служила залогом выживания, оберегая от травм, сохраняя температуру тела в морозы, обеспечивая энергией во время голода, принимая активное участие во всех обменных процессах. Именно поэтому в процессе эволюции человеческий организм пошел по пути увеличения жирового депо, хотя в действительности в развитых странах люди не нуждаются в значительном запасе жира, так как легко его восполняют с продуктами питания каждый день. Хотя с едой мы, как правило, получаем гораздо больше калорий, чем реально необходимо для покрытия всех энергетических, метаболических и регенеративных потребностей организма.

Жировая ткань (Рис. 1) в основном и создает жировое депо - запас энергии, депонирующейся в виде триглицеридов.

ФУНКЦИИ ЖИРОВОЙ ТКАНИ.

- a. Долгосрочный запас энергии.
- b. Сохранение тепла.
- c. Поддержание температуры.
- d. Защита от травм.
- e. Участие в синтезе ряда гормонов.

f. Является носителем жирорастворимых витаминов А, Д, Е, К.

Дегрануляцию адипоцитов вызывают физические факторы, например, холод, ультрафиолетовое излучение, причем функциональные изменения адипоцитов и гистологическая картина при этом также неодинаковы.

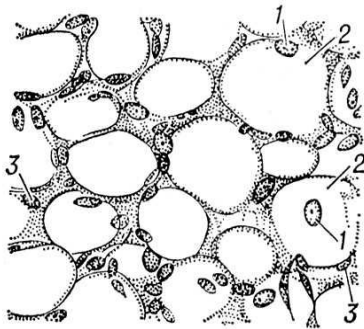


Рис.1 Подкожная жировая ткань человека (1-ядро жировой клетки; 2-липидная вакуоль, состоящая из триглицеридов; 3-ядро клетки соединительной ткани) [16]

Благодаря непрерывной активности, адипоциты снабжают организм необходимой ему энергией и запасают ее на будущее. В основе этой непрерывной активности лежат два процесса с различными, дополняющими друг друга, механизмами:

- фаза липогенеза, то есть образования и запасаения жиров,
- фаза липолиза, то есть распада жиров.

Нарушение равновесия между этими двумя процессами помимо ряда других факторов является причиной появления ожирения или похудения.

Функционирование адипоцитов обеспечивают биологически активные вещества – катехоламины, которые стимулируют липолиз. Липолиз особенно выражен при голодании и стрессовых ситуациях. Липолиз — процесс расщепления жиров на составляющие их жирные кислоты под действием липазы. Триглицеридлипаза расщепляет триглицериды на диглицериды и жирные кислоты, затем в процесс вступают диглицеридлипаза и моноглицеридлипаза. В итоге образуются конечные продукты липолиза — глицерин и жирные кислоты. На процесс липолиза оказывают стимулирующее воздействие глюкагон и соматотропин. Противоположное действие оказывает инсулин. Он стимулирует фосфодиэстеразу, которая инактивирует цАМФ — посредника активации липазы. Таким образом процесс липолиза тормозится [1].

На рис.1 представлено характерное строение жировой ткани. Ядро находится на периферии клетки, а цитоплазма содержит много митохондрий, особенно при увеличении жировой ткани. Исследование внутреннего строения клетки при помощи электронного микроскопа показывает, что слой цитоплазмы жировой клетки окружающий внутриклеточную каплю жира, содержит значительное количество органелл, от которых зависит метаболическая активность клетки. Толщина цитоплазматического ободка не превышает 1-3 мкм. Жировую клетку окружает клеточная мембрана, которая снаружи соединяется с сеткообразной структурой рыхлой межклеточной субстанции. В межклеточных пространствах жировой ткани находится основная субстанция, содержащая аргирофильные волокна, фиброциты, лимфоидные элементы и тучные клетки. По мере необходимости мобилизация энергии происходит в результате усиления липолиза- и расщепления триглицеридов именно в белой ткани. Количество жира в белой жировой ткани может достигать до 85%, при этом до 99% - это триглицериды. Белая жировая ткань играет существенную роль в регуляции энергетического равновесия и сосудистого гомеостаза. Адипоциты белой жировой ткани характеризуются определенным размером и количеством. Размер жировых клеток колеблется от 25 до 200 мкм в диаметре, их средний диаметр равен 100 мкм. Так, при ожирении может происходить увеличение их диаметра почти в 2 раза, а при тяжелых формах может дополнительно увеличиваться и число адипоцитов вследствие трансформации "спящих" клеток-предшественников [4, 5].

Жировая ткань человека состоит на 60-85% из липида, на 5-30% из воды и на 2-3% из белка. Основную массу липидов в жировой ткани человека составляют нейтральные жиры, или триглицериды (90-99%). Остальную массу составляют диглицериды и моноглицериды (1-3%), фосфолипиды и гликолипиды (0.5-3%), свободные жирные кислоты и холестерин (0.5-1.7%) [16]. Триглицериды жировой ткани человека содержат главным образом шесть жирных кислот: олеиновую, пальмитиновую, миристиновую, пальмитино-олеиновую, стеариновую и линолевую. Данные жирные кислоты разделяются на насыщенные и ненасыщенные. Различие свойств жирных кислот и их содержание в жировой ткани человека отражены в табл. 1.

Таблица 1.
Содержание жирных кислот в жировой ткани человека [16]

Жирные кислоты	Химическая формула	Мол. масса	Содержание ЖК в жировой ткани человека, %
Насыщенные жирные кислоты			
миристиновая	$C_{13}H_{27}COOH$	228,36	3
пальмитиновая	$C_{15}H_{31}COOH$	256,42	20
стеариновая	$C_{17}H_{35}COOH$	284,47	5
Ненасыщенные жирные кислоты			
пальмитино-олеиновая	$C_{15}H_{29}COOH$	226,35	5
олеиновая	$C_{17}H_{33}COOH$	282,45	46
линолевая	$C_{17}H_{31}COOH$	280,44	10

Белок в жировой ткани, или как его еще называют «протеиновая компонента», представляет собой смесь биополимеров – макромолекул коллагена, уложенных в фибриллы аморфного эластина в каркасе из так называемого «микробибрилярного белка» (гликопротеина) и гликозаминогликанов. В жировой клетчатке «протеиновая компонента» представлена в виде соединительной ткани. Она формирует волокнистые элементы капсул, междольковые перегородки и тонкие сети коллагеновых фибрилл, поддерживающие жировые клетки. Размеры скоплений жировых клеток (долек) могут составлять от 2 мм до 10 см.

С точки зрения оптических свойств, жировая ткань представляет собой неоднородную среду. Рассеивателями в жировой ткани могут быть клетки, клеточные мембраны, ядра, митохондрии и др. При освещении жировой ткани светом видимого диапазона рассеивающие свет частицы постепенно уменьшают его направленность (коллимированность). Распространение света через сильно рассеивающую биологическую ткань, к которой можно отнести жировую ткань, может считаться диффузионным процессом.[16]

Из всех сильно рассеивающих биологических тканей жировая ткань имеет наибольшее значение среднего показателя преломления $n = 1,455$ ($\lambda = 632,8$ нм). В соответствии с [6], в диапазоне длин волн от 456 нм до 1064 нм показатель преломления жировой ткани кожи человека составляет величину порядка 1,44, а жировая ткань брюшины человека – 1,46.

Измеренные *in vivo* значения полного коэффициента отражения (зеркальная и диффузная компоненты) и экспериментальные значения глубины проникновения света для жировой ткани на отдельных длинах волн представлены в табл. 2 и 3, соответственно. Бета-каротин придает желтый оттенок спектрам поглощения жировой ткани (рис. 3). Молекула бета-каротина состоит из двух бета-ионовых колец, соединенных алифатической цепью, имеющей 9 ненасыщенных двойных связей. Спектр поглощения бета-каротина представлен на рис. 2.

В жировой ткани свет рассеивается не только на жировых клетках, но и на клеточных органеллах. Результаты измерений основных оптических параметров жировой ткани человека представлены в табл. 4. К важнейшим физическим характеристикам животного жира относятся температура плавления и температура затвердевания. По определению, под температурой плавления вещества подразумевают интервал температуры между началом плавления – появлением первой капли жидкости и концом

плавления – полным переходом вещества в жидкое состояние. Температура полного отвердевания животного жира – это температура, при которой кристаллизуется самая легкоплавкая фракция жира.

Таблица 2
Измеренные *in vivo* значения полного коэффициента отражения жировой ткани [16]

Тип ткани	λ , нм		
	488,515	665	1064
Жировая клетчатка кролика	18%	30%	25%

Таблица 3
Глубина проникновения (L_3) света в жировую ткань (экспериментальные значения) [16]

Тип ткани	λ , нм	L_3 , мм
Жировая ткань, прилегающая к аорте	515	0,7
	633	1,8

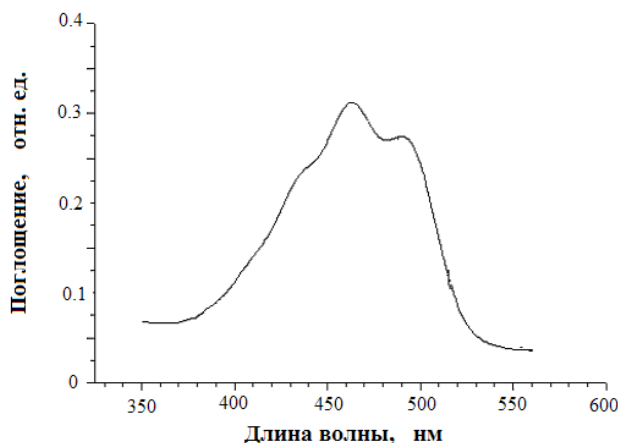


Рис. 2. Спектр поглощения раствора β -каротина в хлороформе [16].

Таблица 4
Оптические характеристики жировой ткани человека [16]

Биоткань	λ , нм	μ_t , см^{-1}	μ_a , см^{-1}	μ_s , см^{-1}	g
Жировая ткань кожи человека	1064		2,6	29	0,91
Жировая ткань брюшины человека	1064		3,0	37	0,91

Температура плавления глицеридов зависит от состава их жирных кислот и полиморфной модификации, в которой глицериды находятся (табл. 1 и 5) [16].

К другим важным физическим характеристикам животного жира относятся также следующие: коэффициент теплопроводности ($\lambda_{\text{жир ткани}} = 0,2 \text{ Вт/(м*К)}$), удельная теплоемкость ($Q_{\text{жир ткани}} = 2250 \text{ Дж/(кг*К)}$) и плотность вещества ($\rho_{\text{жир ткани}} = 916 \text{ кг/м}^3$) [6, 16].

Термическое поведение жиров следует рассматривать в свете существования различных кристаллических модификаций триацилглицеридов (ТГ) и сохранения упорядоченности в расплаве [16]. Фазовое поведение чистых ТГ хорошо известно [20, 21, 22, 23]. Кристаллические ТГ, как и жирные кислоты (ЖК), могут кристаллизоваться в различных полиморфных модификациях. Главными модификациями являются гексагональная, орторомбическая и триклинная формы (их обозначают α , β' и β , соответственно). Переходы $\alpha \Rightarrow \beta' \Rightarrow \beta$ являются монокротропными. Кристаллическая структура смесей

триглицеридов также может относиться к α , β' и β модификациям, однако их фазовое поведение очень сложно. Плавление ТГ приводит к возможности транс-гош изомеризации вокруг σ С-С связи, но не к свободному вращательному, тем более поступательному движению отдельной молекулы. В расплаве ТГ при температурах, не слишком превышающих T_m (не более, чем на 20°C), кристаллическая структура частично сохраняется, остаются сиботаксические группы молекулярных ассоциатов. Ассоциация происходит за счет Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения между углеводородными цепями остатков карбоксильных кислот. Быстрое охлаждение приводит к немедленной рекристаллизации. Лишь длительное выдерживание (30 мин) при температурах, на несколько десятков градусов превышающих T_m приводит к распаду сиботаксических групп. Соответственно, кристаллы в перегретых системах образуются очень медленно [16]. Поскольку действие лазерного излучения приводит к нагреву жиров и плавлению ТГ, термическое поведение образцов зависит от степени перегрева расплава по сравнению с T_m в свином жире (ЖС) кристаллическая фаза сохраняется до 45°C. Быстрый и кратковременный локальный лазерный нагрев ЖС до 70°C не приводит к разрушению сиботаксических групп ТГ. Остаются области с неповрежденной кристаллической структурой, которые служат зародышами кристаллизации при последующем охлаждении. Поскольку образующаяся кристаллическая модификация будет соответствовать исходной, кривые плавления облученных и исходных образцов не отличаются. Лазерная обработка адипоцитов до 50-70°C приводит к значительному перегреву расплава ТГ и, как следствие, к уменьшению размеров и разрушению сиботаксических групп [16].

Таблица 5

Температура плавления полиморфных модификаций глицеридов [16].

Триглицериды	Температура плавления, °С		
	Модификации триацилглицеридов		
	α	β'	β
Тримиристин	+46,5	—	+57
Трипальмитин	+56	—	+65,5
Тристеарин	+65	—	+71,5

Уменьшение эндотермического теплового эффекта, связанного с плавлением жира, и увеличение экзотермического теплового эффекта, связанного с полиморфным превращением кристаллической модификации ТГ, происходят одновременно. Это свидетельствует о том, что кристаллизация идет в две полиморфные модификации. Заметим, что в гомогенном расплаве одновременное образование двух кристаллических модификаций практически невозможно. Объяснение кристаллизации ТГ в жировой ткани можно дать на основе морфологической структуры этой ткани. Наполненные ТГ жировые клетки (диаметр $\sim 0,1$ мм) организованы в группы – дольки. Дольки, в свою очередь отделены друг от друга рыхлой соединительной тканью. Таким образом, даже после плавления клеточных мембран и слияния жировых капель в ткани остаются области, разделенные физической границей. Эти области могут рассматриваться как квазинезависимые подсистемы с различной степенью разрушения структуры расплава. В этих подсистемах кристаллизация ТГ может осуществляться в разные модификации.

Таким образом, умеренный лазерный нагрев позволяет разрушить молекулярные ассоциаты и приводит к значительной перестройке надмолекулярной структуры жировой ткани, не затрагивая внутримолекулярных связей составляющих жировой ткани. Дальнейшее увеличение интенсивности лазерного излучения может привести к перегреву ткани и стимуляции термохимических процессов, затрагивающих внутримолекулярную структуру [16].

Кроме того, в последнее время стало известно много новых функций жировой ткани. Оказалось, что жировая клетка - адипоцит, является мощным эндокринным органом и синтезирует множество биологически активных веществ, которые действуют на разные органы-мишени [4]. Причем многие из

этих веществ открыты совсем недавно и их роль, и функция находятся только на стадии изучения. Большинство этих веществ имеет огромное метаболическое значение, они участвуют в регуляции сосудистого тонуса, процессов переваривания и усваивания пищи и могут изменять чувствительность и функции других органов и тканей. Так, например, лептин был открыт лишь в 1994 как гормон, осуществляющий информационную взаимосвязь между жировой клеткой и головным мозгом, влияя на поглощение пищи, термогенез, половое созревание, иммунный ответ и др. Жировая ткань занимает центральное место в регуляции углеводного обмена и, в частности, развития сахарного диабета 2 типа.

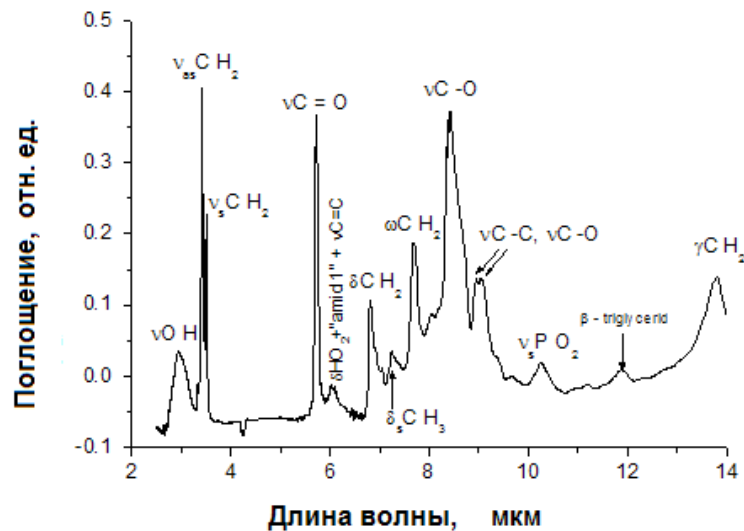


Рис. 3. Спектр поглощения жировой ткани ($T = 26^{\circ}\text{C}$) [7, 8].

Продукты секреции адипоцита.

- Эстрогены (женские половые гормоны).
- Ангиотензиноген (предшественник веществ с вазоконстрикторным действием).
- Простагландины (вещества с сосудорасширяющим действием).
- Интерлейкины (вазоактивные вещества).
- Инсулиноподобный фактор роста-1 и связывающие его белки.
- Ингибитор активатора плазминогена-1.
- Лептин и другие.

Таким образом, становится понятно, что полноценно функционировать без жировой ткани организм, конечно, не может, однако крайне важно, чтобы ее количество находилось под строгим контролем. При критическом избытке происходит нарушение всех физиологических функций жировой ткани, и развиваются осложнения.

Мембрана жировой клетки обладает двумя типами рецепторов гормонов. С первыми взаимодействуют катехоламины (адреналин или норадреналин), усиливающие липолиз, со вторыми взаимодействует инсулин, который угнетает липолиз [4]. Снижение концентрации глюкозы в крови при голодании подавляет выработку инсулина поджелудочной железой, что вносит свой вклад в усиление липолиза. Воздействие стресса (охлаждение, эмоции, нагрузки) мобилизует свободные жирные кислоты из депо либо за счет усиления секреции адреналина надпочечниками, либо способствуя высвобождению норадреналина при стимуляции симпатических нервов, иннервирующих жировую ткань.

ОБЩИЕ МЕХАНИЗМЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИБЕЛИ КЛЕТОК

Численность популяции клеток в организме связана с двумя противоположно направленными процессами: митотическим размножением и гибелью клеток [24-29].

Некроз – непрограммируемая, патологическая форма клеточной смерти, характеризуется разрывом цитоплазматической и внутриклеточных мембран. Это приводит к разрушению органелл, высвобождению лизосомальных ферментов и выходу цитоплазмы в межклеточное пространство. Некроз могут вызвать физические и химические повреждения (механическая травма, обморожение, ожог, недостаток кислорода, отравление) [24-27, 29]. При относительно благоприятном исходе вокруг омертвевших тканей возникает реактивное воспаление, которое ограничивает мертвую ткань. Некротические массы рассасываются макрофагами. Неблагоприятный исход некроза – гнойное (септическое) расплавление очага омертвения.

Если возникает рост функционального запроса, орган должен подвергнуться компенсационной гиперплазии, то есть деление должно превысить гибель клеток. Например, при ожирении происходит гиперплазия панкреатических β -клеток в ответ на изменение количества инсулина [30]. С другой стороны, происходит активация процесса апоптоза, в результате чего количество клеток должно уменьшиться, произойдет декомпенсация органа. Очень важно понять значение апоптоза β -клеток при ожирении для предотвращения этого распространенного заболевания. Хорошо известно влияние тепловых, гипоксических или цитотоксических факторов на апоптоз. Остаются недостаточно изученными метаболические причины запрограммированной клеточной смерти. Однако были получены данные о вкладе нерегулярности цепи жирных кислот, возникающей при ожирении и старении, в запуск определенной формы апоптоза. Липоапоптоз – одна из форм апоптоза, которая является результатом избытка жирных кислот (стеатоз) [30]. Индукция липоапоптоза в жировых тканях является главным фактором в болезнях, связанных с переизбытком и старением. Организм функционирует оптимально только в том случае, когда новые здоровые клетки заменяют старые, поврежденные и гипофункционирующие. Апоптоз – это энергозависимый процесс, посредством которого удаляются нежелательные и дефектные клетки организма [24-27]. Существуют два возможных варианта гибели клеток у животных: апоптоз и некроз. Картина апоптоза у животных – это уменьшение объема клетки, сморщивание цитоплазматической мембраны, конденсация ядра, разрывы нити ДНК и последующий распад ядра на части, фрагментация клетки на мембранные везикулы с внутриклеточным содержимым (апоптозные тельца) (Рис. 4), фагоцитируемые макрофагами и клетками-соседями.

Апоптоз играет большую роль в морфогенезе и является механизмом постоянного контроля размеров органов. При снижении апоптоза происходит накопление клеток, пример – опухолевый рост. При увеличении апоптоза наблюдается прогрессивное уменьшение количества клеток в ткани, пример – атрофия. За морфологические изменения во время апоптоза отвечают особые ферменты каспазы. Каспазы активируются в течение апоптоза. Наряду с апоптозными имеются каспазы, которые активируют цитокины, участвующие в воспалительных процессах, – низкомолекулярные белки, посредники межклеточных взаимодействий (интерлейкины, g -интерферон). Каспазы специфически узнают определенные тетрапептидные звенья белков и расщепляют пептидную связь по карбоксильному концу остатка аспарагиновой кислоты. В клетке каспазы синтезируются в форме латентных предшественников – проферментов, называемых прокаспазами.

В нормальных клетках фосфолипиды распределены асимметрично между внутренним и наружным монослоями цитоплазматической мембраны: аминокислотные фосфолипиды (фосфатидилсерин и фосфатидилэтаноламин) отсутствуют в наружном монослое. Асимметрия поддерживается особым АТФ-зависимым ферментом, переносящим аминокислотные фосфолипиды снаружи внутрь. Апоптоз нарушает асимметрию мембраны, на ее наружной поверхности появляются аминокислотные фосфолипиды, и клетки-фагоциты узнают апоптозные клетки и апоптозные везикулы с помощью специальных рецепторов, взаимодействующих с наружным фосфатидилсерином [27, 28, 29].

Фагоцитоз – активный захват, поглощение и переваривание клеток, вторгшихся в многоклеточный организм, специализированными клетками – фагоцитами. У млекопитающих существуют "профессиональные" фагоциты двух классов: нейтрофилы (микрофаги) и макрофаги. Они относятся к лейкоцитам и имеют общее происхождение из стволовой клетки-предшественницы. Макрофаги помимо бактериальных клеток фагоцитируют также старые и поврежденные клетки макроорганизма и их фрагменты. Наряду с нейтрофилами и макрофагами фагоцитоз осуществляют клетки ретикулярной ткани (входящие в состав миндалин, слизистой оболочки кишечника, пульпы), эндотелия кровеносных сосудов, клетки плаценты, эпителия глаза. Мононуклеарные фагоциты, которые ранее относили к ретикулоэндотелиальной системе, выделены в самостоятельное семейство клеток — систему мононуклеарных фагоцитов, которая объединяет моноциты костного мозга и крови, свободные, и фиксированные тканевые макрофаги. Доказано, что, выходя из крови, моноцит меняется, адаптируясь к условиям той среды, в которую попадает. Это обеспечивает специализацию клетки, т. е. максимальное соответствие тем условиям, в которых ей предстоит “работать”. С функциональной точки зрения фагоциты могут пребывать в двух состояниях — покоем и активированном. В наиболее общем виде активация — есть результат преобразования внешнего стимула в реакцию органелл. Активация различается не только степенью возбуждения индивидуальных клеток, но и масштабом охвата клеточной популяции в целом [31]. В норме активировано небольшое количество фагоцитов. Появление раздражителя резко меняет этот показатель, отражая подключение фагоцитов к реакциям, корригирующим внутреннюю среду организма.

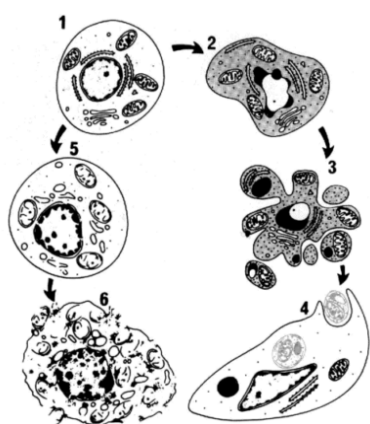


Рис. 4. Последовательность ультраструктурных изменений при апоптозе (справа) и некрозе (слева)[26]:
 1 – нормальная клетка; 2 – начало апоптоза; 3 – фрагментация апоптотической клетки; 4 – фагоцитоз апоптотических телец окружающими клетками; 5 – гибель внутриклеточных структур при некрозе; 6 – разрушение клеточной мембраны.

Клинические и экспериментальные исследования показали, что лазерное (слабое) излучение воздействует на гуморальную и клеточную активность [32]. Морфофункциональные изменения в иммунной системе под влиянием света низкой интенсивности связаны с изменениями в фаготических клетках, типа макрофагов и нейтрофилов [31]. Известно, что взаимодействие света с клетками приводит к дисфункции постоянного состава клеток, изменению функциональной активности мембран клеток, увеличению синтеза сигнальных молекул. Цитокины представляют одну из таких групп определенных молекул, посредством которых осуществляется процесс саморегуляции иммунной системы [2, 33, 32, 33, 34, 35, 36, 37]. Импульс лазерного излучения порождает волну механического воздействия, которая вызывает увеличение проницаемости мембраны (аналогичное происходит и под действием этилового спирта [38]) жировой клетки для фотодинамических красителей [15]. Происходит увеличение производства адипоцитом свободных жирных кислот (FFAs). Лазерное излучение стимулирует апоптоз и/или управляемый некроз адипоцитов. Теперь вступают в «работу», уже находящиеся в жировой ткани

(патологической) фагоциты, которые обычно сигнализируют о воспалительном процессе в ткани, так называемые провоспалительные фагоциты. Противовоспалительные фагоциты, которые прячут цитокины, отвечающие за обеспечение активации липолиза и апоптоза адипоцитов, реагируют на вредоносные элементы жировой ткани: вышедшие из клетки триглицериды и мертвые жировые клетки [32].

Индукцированный лазером (и/или теплом – гипертермия) апоптоз жировых клеток меняет ситуацию и, возможно, бывшие провоспалительные фагоциты модифицируются в противовоспалительные, так как им необходимо убирать апоптотические клетки и «чужеродную» жировую субстанцию, которая неизбежно будет появляться в интерстициальной (межклеточной) области жировой ткани при апоптозе клеток. Но, возможно, что еще до возникновения апоптоза может возникнуть индуцированный лазерным воздействием липолиз с выбрасыванием жировой субстанции наружу клетки, а не только в кровь, которую фагоциты должны поглотить и переработать. Конечно, вполне вероятно, что эту «работу» будут выполнять другие противовоспалительные фагоциты, но им потребуется какое-то время, чтобы прийти в этот очаг. Лазерное излучение [30] может оказывать прямое действие на сами фагоциты, стимулируя их фагоцитозную активность при правильном выборе длины волны (возможно, что нужно будет облучение на двух длинах волн – одна для апоптоза, другая для активизации фагоцитов).

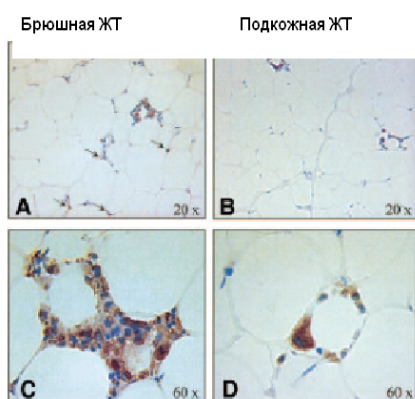


Рис.5. Иммуногистохимическое обнаружение HAM 56 + макрофагов в брюшной ЖТ (А и С) и подкожной ЖТ (В и D) одной женщины, склонной к ожирению. А: Макрофаги рассеяны в паренхиме брюшной ЖТ и окружают адипоцит. В: В паренхиме подкожной ЖТ. При более высоком увеличении ($\times 60$) структур в брюшной ЖТ (С) и подкожной ЖТ (D) [35].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В настоящей работе представлен анализ возможных изменений в жировой ткани при воздействии на нее лазерного излучения и различных растворителей: бриллиантового зеленого, цианид бриллиантового зеленого и этиловый спирт, нагретый до определенных температур.

Изучение проводилось на экспериментальной установке, состоящей из микроскопа, к которому был присоединен цифровой фотоаппарат, соединенный с персональным компьютером (рис. 6). В отдельной серии экспериментов использовался диодный лазер (OPC-B015-МММ-FCTS, 805 нм). Диаметр лазерного пятна 13 мм, расстояние между торцом волокна и поверхностью образца составляло 17 мм, плотность мощности облучения составляла 1,5 и 2,3 Вт/см². Облучение проводилось в течении 1-2 мин.

В качестве объекта исследования в рамках данной работы была выбрана куриная жировая ткань. Изучение жировых клеток проводилось *in vitro*.

После замораживания, делали тонкие срезы ткани (толщиной приблизительно 100 мкм). Затем приготовленный образец помещали на предметный столик микроскопа.

В эксперименте использовался раствор индоцианин зеленого в 40% растворе этилового спирта, 1% спиртовой раствор бриллиантового зеленого. Концентрация индоцианин зеленого составляла 1 мг/мл, бриллиантового зеленого - 6 мг/мл.

Изображения клеток, полученные с помощью цифровой фотокамеры, переносились на персональный компьютер. Программное обеспечение для поддержки работы фотокамеры включает программу Capture Fly Video'98 для управления камерой в среде Windows 98 или Windows 2000. Запись файлов изображений на диск осуществляется в формате AVI (Windows Media). Затем полученные файлы переводятся в один из следующих форматов: BMP (Windows Bitmap), JPEG (Irfan View).

Фотографии образца делались через равные промежутки времени (1 минута). Наблюдения велись непрерывно за одними и теми же клетками. С помощью стандартной программы Paint вычислялись размеры выбранной клетки в пикселях. Далее размеры переводили в микрометры (мкм), используя объект-микрометр проходящего света (ОМ - П).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Срез жировой ткани с каплей жидкости (этиловый спирт, бриллиантовый зеленый, индоцианин зеленый) помещался на предметный столик микроскопа. Спирт увеличивает проницаемость мембраны клетки, растворяя липиды мембраны клетки. Бриллиантовый зеленый - трифенилметановый краситель, содержащий аминные или замещенные аминные группы в бензольном кольце. Его химическая формула – $C_{27}H_{35}N_3ClBr$. Спектр поглощения представлен на рис. 7.

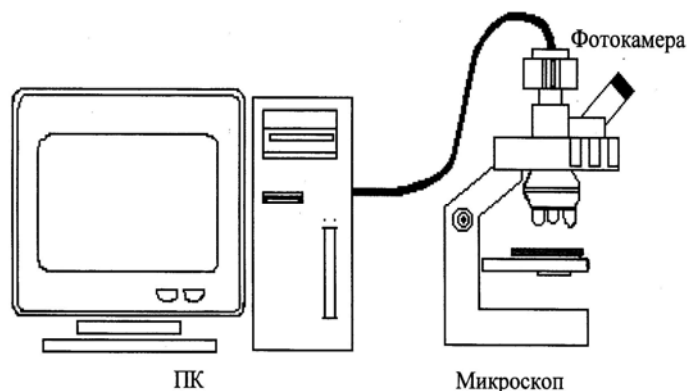


Рис. 6. Экспериментальная установка

Индоцианин зеленый представляет собой трикарбоцианиновый краситель с ярко выраженным пиком поглощения в ближней ИК-области спектра (760 нм) (Рис. 8). Его химическая формула - $C_{43}H_{47}N_2O_6S_2Na$, молекулярный вес - 775. В видимой области индоцианин зеленый практически не поглощает. При взаимодействии с биотканью пик смещается в длинноволновую область. В спектре поглощения индоцианина зеленого наблюдается две полосы поглощения, при этом длинноволновая полоса соответствует мономеру, коротковолновая - димеру красителя.

В начале проводилось наблюдение за контрольным образцом жировой ткани. Адипоциты контрольного образца (не подвергались ни физическому, ни химическому воздействию) в период всего времени наблюдения не меняют своего размера.

В опытах с индоцианин зеленым не наблюдались значительные изменения с образцами. При термическом воздействии, когда нагрели индоцианин зеленый до $31^{\circ}C$, клетки частично разрушились. Аналогично, и при воздействии на образец лазерного излучения (805 нм, плотность мощности облучения составляла 1,5 и 2,3 Вт/см²). Возможно, не наблюдали процесса разрушения клеток из-за недостаточной мощности лазера.

Под действием бриллиантового зеленого происходило разрушение клеток, но скорость процесса была невысока. При комбинированном воздействии бриллиантового зеленого с излучением достигался нужный эффект. Клетки полностью разрушались путем некроза.

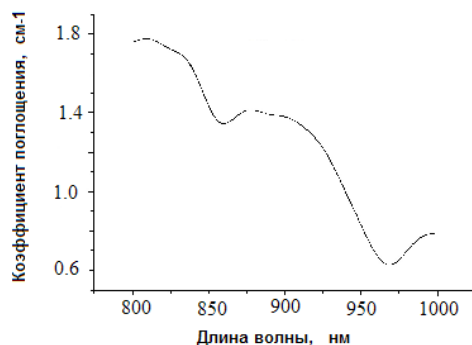


Рис. 7. Спектр поглощения 0,1% концентрации бриллиантового зеленого в глицерине.

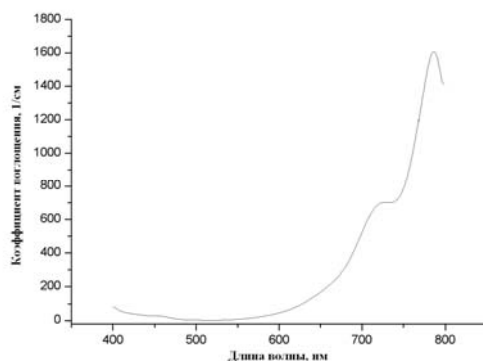


Рис. 8 . Спектр поглощения спирто-глицеринового раствора индоцианина зеленого [15].

В экспериментах с этиловым спиртом наблюдали три различных результата. При температуре спирта (20°C и ниже) ниже какого-то критического значения $T_{\text{крит}}$ ничего не происходило. Кроме того, если этиловый спирт нагрет до температуры больше $T_{\text{крит}}$ ($35-45^{\circ}\text{C}$) происходит необратимое разрушение жировых клеток (некроз). Так при $T=35^{\circ}\text{C}$ (комнатная температура 23°C) произошло набухание клеток (морфологический признак некроза). В среднем размеры клеток изменились от 130 до 134 мкм. А при $T=41^{\circ}\text{C}$ (комнатная температура 27°C) произошли более значительные изменения – увеличение от 71 до 81 мкм. При $T=45^{\circ}\text{C}$ (комнатная температура 27°C) клетки увеличились от 108 до 114 мкм. Однако, при определенной температуре (приблизительно 25°C) размеры адипоцитов уменьшались (морфологический признак апоптоза) от 67 до 53 мкм в диаметре.

Так же необходимо учитывать и температуру помещения, в котором проводятся эксперименты. Если температура ниже оптимальной ($23-27^{\circ}\text{C}$), то при попадании на образец капля этилового спирта достаточно быстро остывает и трудно судить о достоверности сделанных выводов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физические воздействия на жировую ткань, действительно приводят к гибели клеток. Но при разных температурах реализуется различный тип гибели клеток. В частности, при различных температурах этиловый спирт по-разному действует на жировую ткань. Так, при $T=25^{\circ}\text{C}$ адипоциты гибнут путем апоптоза.

Действия химических факторов также различно. Бриллиантовый зеленый (с концентрацией 6 мг/мл), примененный совместно с лазерным облучением (плотность мощности составляла 2,3 Вт/см²), приводит к необратимым изменениям (некроз) с жировыми клетками. Индоцианин зеленый (с концентрацией 1 мг/мл) как при нагреве (до 31 °С), так и при облучении (плотность мощности составляла 2,3 Вт/см²) жировой ткани не приводит к мгновенным и существенным изменениям.

Список литературы

1. Н.Ю. Игнатъева, Т.Е. Гроховская, В.В. Лунин // Журнал физической химии. 2001. № 1. с. 13-29
2. Т.В. Водянова Применение низкоинтенсивного лазерного излучения для коррекции цитокинового баланса и активности фагоцитоза возбудителей внутрибольничных инфекций/ Диссертация на соискание ученой степени кандидата медицинских наук. Саратов. 2007
3. Cheng-Lun Tsai, Ji-Chung Chen, Wen-Jwu Wang//Journal of medical and biological engineering. 2001. Vol. 21. № 2. с.7-14
4. О.В. Черкасова//Проблемы оптической физики: Материалы международной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофизике. - Саратов: изд-во Сарат. Ун-та. 2003. Кн.1. с.149-153
5. О.В. Черкасова //Проблемы оптической физики: Материалы международной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофизике. - Саратов: изд-во Саратовского Ун-та. 2003. Кн.1. с.153-157
6. В.В. Тучин “Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях” Саратов: изд-во Саратовского Ун-та. 1998. – 384 с.
7. A.V.Belikov, C.V.Prikhodko, O.A.Smolyanskaya // Proc. SPIE. 2002. Vol. 5066. P. 263-274.
8. A.V. Belikov, C.V. Prikhodko, O.A. Smolyanskaya// Proc. SPIE. 2003. Vol. 5068. P. 367-375.
9. E.C. Bradley , J.W. Barr // Life Sci. 1968. Vol. 7. P. 1001-1007.
10. I.J. Fox, E.N. Wood // Mayo Clin. Proc. 1960. Vol. 35. № 25. P. 732-744
11. C.M. Leevy, F. Smith, J. Longueville et al. // JAMA 200. 1967. P. 236-240.
12. R.W. Flower, B.F. Hochheimer // Johns Hopkins Med. J. 1976. Vol. 138. P. 33-42.
13. G. Monata, M. Brulisauer, K. Jager et al. // Int. J. Microcirc. Clin. Exp. 1987. Vol. 6. P. 25-34.
14. B. Riefke, K. Licha , W. Semmler et al. // SPIE Proc. 1996. Vol. 2927. P. 199-208.
15. Э. А. Генина, А.Н. Башкатов, И.И. Кочубей, В.В. Тучин, Г.Б. Альтшуллер // Письма в ЖТФ. 2001.Т. 27. № 14. с. 54-57
16. О.А. Смолянская Исследование термоиндуцированных изменений оптических свойств жировой ткани трансллюминационным, спектральным и флуоресцентным методами/ Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Санкт-Петербург. 2007
17. G.V. Simonenko, O.V. Cherkasova, T.P. Denisova, V.V. Tuchin// Proc. SPIE. 2003. Vol. 5068. p.458-461.
18. Б.П. Токин Б.П. “Общая эмбриология” Ленинград. 1970. С. 35 - 65
19. А.А. Заварзин “Основы сравнительной гистологии” Ленинград. Изд. Лен-кого унив-та. 1985. С. 189 – 197
20. А.Г. Верещагин “Биохимия триглицеридов” М.: Наука. 1972. С. 34-53
21. Химия жиров./ Под ред. Тютюнникова Б.Н. М.: Колос. 1992. 248 с.
22. N. Garti, K. Sato “Cristalization and Polimorphism of Fats and Fatty Acids” New York: Marcel Dekker.1988. p. 21-32
23. C.K. Zeberg-Mikkelesen, E.H. Stenby// Fluid Phase Equilibria. 1999. Vol.162. P.7.
24. Glenda Gobe, Brian Harmon// Encyclopedia of life sciences. 2001(www.els.net)
25. Alfons Lawen//BioEssays. 2003. Vol. 25. P.888-896.
26. Min Wu, Han-Fei Ding, David E. Fisher// Encyclopedia of life sciences. 2001(www.els.net)
27. А.А. Ярилин “Апоптоз. Природа феномена и его роль в целостном организме” Москва. 2004. С. 3 – 19
28. М. Ермолаева “Инструктивный апоптоз и рецепторы смерти” Москва. 2003. С. 5 - 16
29. А.А. Фильченков, Р.С. Стойка “Апоптоз и рак” Киев: Морион. 1999. С. 12 – 25
30. Roger H. Under, Lelio Orci.// Biochimica et Biophysica acta 2002. Vol. 1585. P. 202-212 (www.bba-direct.com)
31. D.V. Rudik, E.I. Tikhomirova, E.S. Tuchina// Proc. SPIE. 2006. Vol. 6163. P. 61631S-1-6.
32. G.I. Klebanov, et al.// Gen. Physiol. Biophys. 1998. Vol. 17. №4. P. 365-376.
33. Michael Lehrke, Mitchell A Lazar. //News and views. 2001. P. 12 – 14.
34. Takayoshi Suganami, Junko Nishida, Yoshinoro Ogawa//Vascular biology. 2005. P.2062-2068
35. Raffaella Canello, Corneliu Henegar, Nathalie Viguier//Diabetes. 2005. Vol.54. № 8. P.2277-2286
36. Raffaella Canello, Joan Tordjman, Christine Poitou// Diabetes. 2006. Vol.55. p. 1554 - 1561
37. A. Schäffler, U. Müller-Ladner, J. Schölmerich, C. Büschler// Endocrine reviews, august 2006. Vol. 27. № 5. P.449-467
38. С.А. Сторожок, Л.Ф. Панченко, Ю.Д. Филиппович, В.С. Глушков.// Вопр. мед. химии. 2000. Т. 46. № 3, с. 26.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИНАМИКИ АВТОФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КОЖИ ПРИ ОПТИЧЕСКОМ ПРОСВЕТЛЕНИИ

Е.В.Мигачева, Е.А.Исаева, А.Б.Правдин
Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского

ВВЕДЕНИЕ

Методы оптической биопсии на основе автофлуоресцентной спектроскопии тканей *in vivo*, достаточно простые в реализации и неинвазивные как все спектрально-оптические методы, в настоящее время привлекают внимание с точки зрения создания методик скрининговой диагностики состояния верхних слоев тканей человека. Однако высокий уровень светорассеяния биологическими тканями [1] ограничивает как пространственное разрешение, так и глубину зондирования, этого метода. Использование оптического просветления тканей иммерсионными биосовместимыми жидкостями (раствор глюкозы, глицерин, тразограф и др) позволяет за счет согласования показателей преломления естественных оптических неоднородностей ткани вызвать временное снижение рассеяния света [2-5]. Эффективность действия просветляющего агента, влияние его присутствия на форму и интенсивность регистрируемых спектров автофлуоресценции, должна быть связана как с физико-химическими свойствами просветляющего вещества, так и с условиями, в которых происходит его взаимодействие с тканью. Целью настоящей работы являлось экспериментальное изучение влияния температуры, при которой ведется просветление, на спектры УФ-индуцированной автофлуоресценции кожи *ex vivo*.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Эксперименты проводились на коже белой лабораторной крысы *ex vivo*. Лоскуты кожи, отделенные в течение одного часа после декапитации животного, до проведения измерений хранились в физиологическом растворе в холодильнике. Для серии измерений выбирались участки кожи близкой локализации с целью минимизировать разброс параметров образцов (в частности, толщины). С образцов аккуратно выщипывали шерсть и удаляли подкожную соединительную ткань и жировой слой. Регистрация спектров автофлуоресценции велась с эпидермальной поверхности при воздействии иммерсионного агента на кожу тоже со стороны эпидермиса. Во время просветления кожный образец закреплялся с минимальным натяжением в термостатируемой диффузионной ячейке, входящей в состав разработанной экспериментальной установки (рис.1).

Нижняя часть измерительной диффузионной ячейки собственно и являлась термостатируемой: ее водяная рубашка подсоединялась к термостату в качестве внешнего контура. Внутри нижней части находился полый цилиндр, заполненный физиологическим раствором (11). Физиологический раствор соприкасался с дермальной поверхностью образца кожи, обеспечивая с одной стороны хороший тепловой контакт ячейки и кожи, а с другой стороны, поддерживая на дермальной поверхности образца нулевую концентрацию иммерсионного агента, что соответствует вымыванию просветляющего вещества капиллярным кровотоком при транскутанном введении агента. Верхняя часть ячейки представляла собой полый цилиндр, заполненный иммерсионной жидкостью (9). В качестве иммерсионной жидкости (просветляющего агента) в данной работе использовались 40% (по массе) раствор глюкозы и 50% (по объему) раствор глицерина в воде. Через верхний цилиндр к образцу подводился волоконно-оптический зонд (7) от полихроматора ЛЕСА 7-МЕД (5). Волоконно-оптический зонд погружался в иммерсионную жидкость и устанавливался на расстоянии 1 мм от поверхности исследуемой ткани. В ходе проведения эксперимента несколько спейсеров-упоров фиксировали положение торца зонда относительно поверхности кожи, так как при взаимодействии просветляющего агента с кожей можно ожидать изменения размера образца и нарушения геометрии измерений. Температура поверхности кожи (и иммерсионной жидкости) задавалась путем поддержания необходимого значения температуры воды в ванне термостата. До проведения экспериментов определили соответствие температур на поверхности кожи (измерялась ртутным термометром, погруженным в физиологический раствор, налитый в верхний цилиндр вместо просветляющего агента) и в термостате. Полученные данные приведены в Таблице 1.

Регистрация спектров автофлуоресценции проводилась с поверхности образца кожи в геометрии «на отражение», волоконно-оптический зонд включал одно волокно для подвода возбуждающего излучения и шесть приемных волокон, осуществляющих ввод анализируемого излучения в спектроанализатор [6]. Источником возбуждения являлся лазер на молекулярном азоте ЛГИ-505 (Россия) с длиной волны излучения 337,1 нм. Спектры автофлуоресценции регистрировали каждые 5 минут в течение двух часов после приведения иммерсионной жидкости в контакт с образцом кожи.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В проведенных экспериментах была зарегистрирована динамика спектров лазероиндуцированной автофлуоресценции кожи в условиях иммерсионного просветления растворами глюкозы и глицерина при температурах кожи 40,5; 43,5 и 46 °С. Для удобного (не требующего проведения калибровки спектральной чувствительности спектроанализатора) и вместе с тем наглядного анализа изменений в спектрах автофлуоресценции в процессе просветления был использован описанный нами ранее подход «относительных спектров» [6]. По этим спектрам можно судить для интересующего временного интервала, выбранного из всего процесса просветления, о том, в какой спектральной области изменение интенсивности автофлуоресценции было более значимым. «Относительные» спектры получали используя последовательно зарегистрированные в одном и том же эксперименте спектры автофлуоресценции; для этого брались спектры $I_{t1}(\lambda)$ и $I_{t2}(\lambda)$ для выбранных двух моментов времени t_1 и t_2 ($t_1 < t_2$), и рассчитывалась величина

$$I_{\text{отн}}(\lambda) = I_{t1}(\lambda)/I_{t2}(\lambda),$$

где $I_{t1}(\lambda)$ - интенсивность автофлуоресценции на длине волны λ в спектре, измеренном в момент времени t_1 , соответствующий началу рассматриваемого временного интервала просветления, а $I_{t2}(\lambda)$ - интенсивность на длине волны λ в момент времени t_2 (конец интересующего интервала). Так как в ходе экспериментов с просветлением регистрируемая интенсивность автофлуоресценции снижается, то значения $I_{\text{отн}}(\lambda)$ в относительных спектрах всегда были не менее единицы. Значение $I_{\text{отн}}$ тем выше, чем больше на этой длине волны снижение интенсивности, то есть, чем эффективнее идет просветление биоткани.

На рис. 2 приведены построенные таким образом относительные спектры автофлуоресценции для полных, двухчасовых ($t_1 = 0$ мин и $t_2 = 120$ мин), процессов просветления раствором глюкозы, проведенных при разных температурах.

Сравнение амплитуд кривых, соответствующих экспериментам при различных температурах, позволяет говорить о том, что повышение температуры кожи при иммерсионном просветлении приводит к большему относительному снижению интенсивности автофлуоресценции за одно и то же время просветления. Обращает на себя внимание закономерное изменение формы относительного спектра автофлуоресценции для интервала 0-120 мин при повышении температуры. Если при температуре 40,5 °С просветление (снижение регистрируемой интенсивности автофлуоресценции) наиболее эффективно в области 400 – 420 нм, то с увеличением температуры в том же временном интервале максимум эффективности просветления сдвигается в длинноволновую область: на 460 нм при температуре 43,5 °С, и в область длин волн более 500 нм при температуре образца 46 °С.

Этот спектральный сдвиг эффективности просветления сходен с отмеченной нами ранее закономерностью: в относительных спектрах автофлуоресценции для временных интервалов на начальном этапе просветления $I_{\text{отн}}(\lambda)$ в коротковолновой области выше, чем на больших длинах волн, а для интервалов в конце просветления относительные спектры не имеют подъема при малых длинах волн или указывают на несколько большую эффективность просветления в длинноволновой области. Таким образом, можно предполагать, что при низкой температуре за время 120 минут в образце не развиваются процессы, приводящие к значительному просветлению (снижению регистрируемой интенсивности) в длинноволновой области.

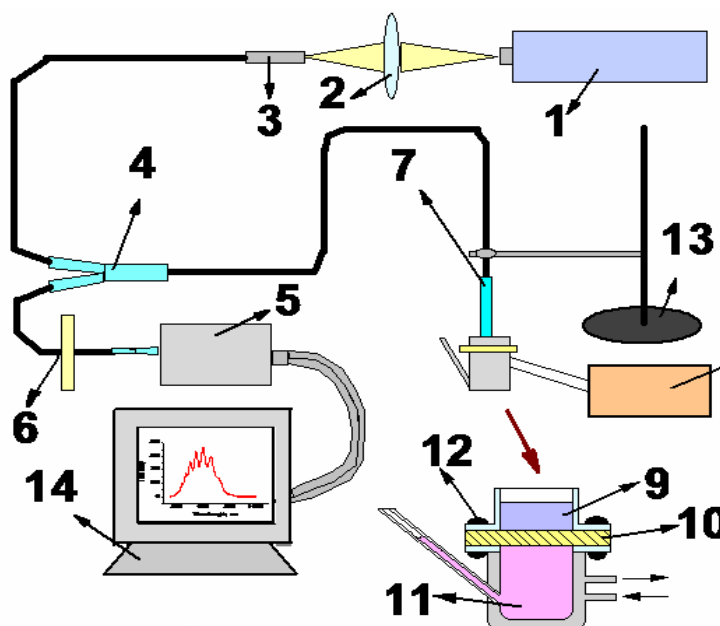


Рис.1 Схема экспериментальной установки: 1-источник возбуждения (азотный лазер ($\lambda=337$ нм)), 2-линза, 3-входной торец световода возбуждения, 4- разветвитель жгута, 5-полихроматор Lesa 7-med, 6-фильтр, отсекающий рассеянное лазерное излучение, 7-волоконно-оптический зонд, 8-термостат, 9-иммерсионный агент, 10-образец кожи, 11-физиологический раствор, 12-зажимы диффузионной ячейки, 13-держатель-позиционер, 14-персональный компьютер.

Таблица 1.

Соответствие температур на поверхности кожи и на термостате.

Температура на термостате, °С	38,8	45	50	55	60	65	70
Температура на поверхности ткани, °С	31,5	33,5	35,5	37,5	40,5	43,5	46

При оценке эффективности действия просветляющего агента на оптические свойства биообъекта кроме оценки амплитуды изменения этих свойств (например, рассеяния) представляется важным характеризовать скорость изменения, которая может зависеть от физико-химических свойств просветляющего вещества, а также, от условий проведения эксперимента.

Для характеристики динамики просветления, то есть изменения интенсивности сигнала автофлуоресценции во времени, мы рассчитывали для всех экспериментов величину, которую назвали «нормированная интенсивность». Это позволяет сравнивать результаты различных экспериментов, так как из рассмотрения исключается абсолютное значение начальной интенсивности автофлуоресценции, величину которого практически невозможно сделать одинаковой во всех экспериментах. При расчетах, интенсивности в последовательно зарегистрированных, в ходе одного эксперимента, спектрах делились на значения в спектре, полученном непосредственно после приведения иммерсионного агента в контакт с эпидермальной поверхностью образца кожи:

$$I_{\text{норм}}(\lambda, t) = I_t(\lambda)/I_0(\lambda),$$

где $I_t(\lambda)$ - интенсивность на длине волны λ в спектре, зарегистрированном в момент времени t , а $I_0(\lambda)$ - интенсивность на длине волны λ в первом зарегистрированном спектре ($t = 0$). Строя зависимость $I_{\text{норм}}(\lambda, t)$ для выбранного значения λ от времени контакта агента с поверхностью кожи, получали динамики просветления (снижения интенсивности автофлуоресценции) на данной длине волны. Таким образом

рассчитаны динамики интенсивности автофлуоресценции на длине волны 500нм при просветлении растворами глюкозы и глицерина при двух разных температурах, приведенные на рис. 3 и 4.

В обоих случаях (глюкоза и глицерин) при температуре 40,5 °С просветление практически заканчивается через 40-50 минут после применения просветляющего агента, при этом достигается небольшая «глубина» просветления – около 15%. При температуре образца 46 °С через 40-50 минут после начала просветления его «глубина» составляет около 40%, но, что представляется весьма интересным с точки зрения изучения механизма взаимодействия просветляющего агента с биотканью, далее продолжает идти процесс снижения интенсивности автофлуоресценции, но с меньшей скоростью, причем эта тенденция наблюдается и для раствора глюкозы и для раствора глицерина.

Для оценки влияния температуры на скорость просветления кожи мы рассчитали средние значения температурных коэффициентов скорости снижения интенсивности автофлуоресценции ($\lambda = 500 \text{ нм}$) на начальном этапе просветления (0 – 30 минут) для температурного интервала 40,5 - 46 °С:

$$K = [(I_{\text{норм, 46}}(500,30) - I_{\text{норм, 46}}(500,0)) - (I_{\text{норм, 40,5}}(500,30) - I_{\text{норм, 40,5}}(500,0))]/[(30 - 0) \cdot (46 - 40,5)].$$

Величины температурных коэффициентов составили: для просветления кожи 40% раствором глюкозы – $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}\text{K}^{-1}$; для просветления 50% раствором глицерина – $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}\text{K}^{-1}$. Полученные значения указывают на то, что и в том и в другом случае повышение температуры, при которой проводится просветление, увеличивает скорость снижения интенсивности автофлуоресценции, причем в случае глицерина это увеличение проявляется сильнее.

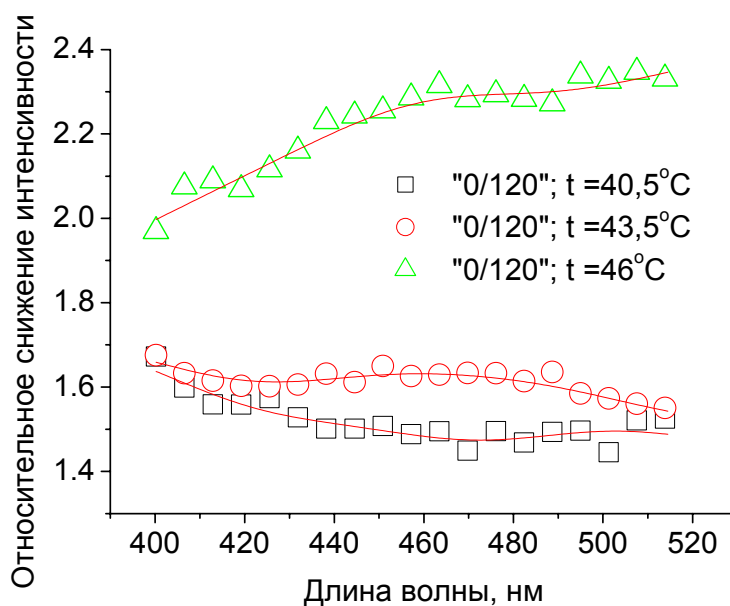


Рис.2 Относительные спектры автофлуоресценции кожи крысы ex vivo при просветлении 40% раствором глюкозы при различных температурах на поверхности кожи.

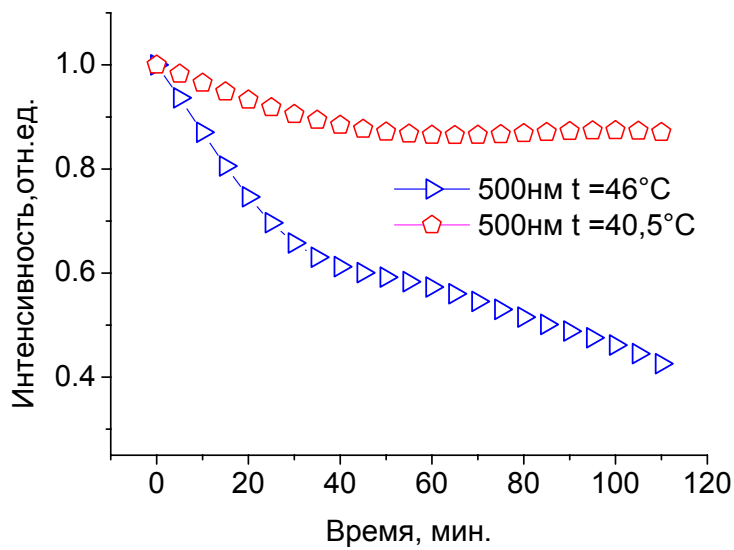


Рис.3 Динамики нормированной интенсивности автофлуоресценции кожи крысы ex vivo (на длине волны 500 нм) при просветлении 40% раствором глюкозы при различных температурах на поверхности кожи.

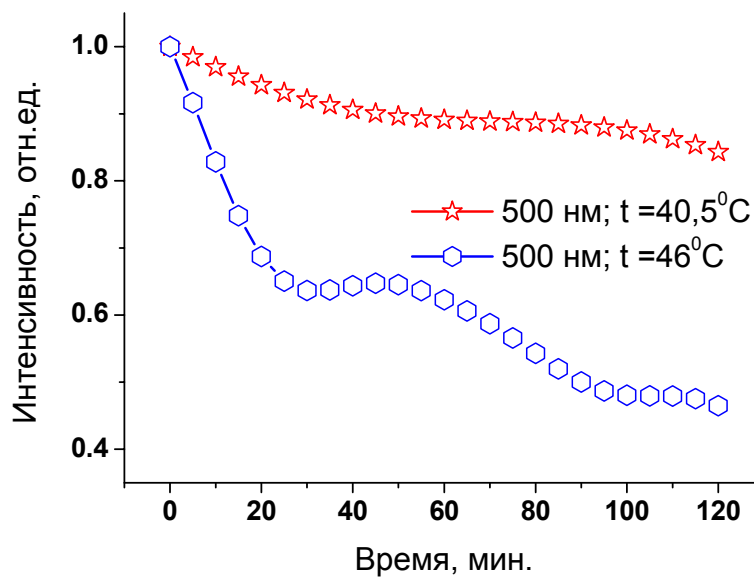


Рис.4 Динамики нормированной интенсивности автофлуоресценции кожи крысы ex vivo (на длине волны 500 нм) при просветлении 50% раствором глицерина при различных температурах на поверхности кожи.

Список литературы

1. В.В. Тучин “Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях” Саратов: Изд-во Саратовского ун-та. 1998.
2. R.K. Wang, V.V. Tuchin. // *Journal of X Ray Science and Technology*. 2002. Vol. 10. P.167-176
3. I.V. Meglinski, D.Yu. Churmakov // *Optics and Spectroscopy*. 2004. Vol. 96. № 6. P. 1025-1030.
4. А.Н.Башкатов, Э.А.Генина, Ю.П.Синичкин и др. // *Биофизика*. 2003. Т.48, № 2. С.309-313.
5. G.Vargas, K.F.Chan, S.L/Tomsen // *Lasers in Surgery and Medicine*. 2001. Vol.29. P.213-220.
6. Е.В.Мигачева, А.Б.Правдин // *Проблемы оптической физики: Материалы 9-ой Междунар. Молодежной научн. Школы по оптике, лазерной физике и биофизике.* –Саратов: Изд-во «Сателлит». 2006. С.17-21.

ФИЗИЧЕСКАЯ И КВАНТОВАЯ ОПТИКА

ДИСПЕРСИЯ, ПОГЛОЩЕНИЕ И РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЖНЫХ МАТЕРИАЛАХ, ОСНОВАННЫХ НА НАНОЧАСТИЦАХ CdS СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ В МАТРИЦЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

Д.М. Кульбацкий¹, Н.М. Ушаков², К.А. Разумов³, Г.Ю. Юрков⁴, И.Д. Кособудский⁵

¹ Саратовский Государственный Технический Университет, E-mail: fire-2001@mail.ru

² Институт Радиотехники и Электроники РАН, Саратовский филиал, E-mail: u_um@soire.renet.ru

³ Институт Радиотехники и Электроники РАН, Саратовский филиал, E-mail: razymov@soire.renet.ru

⁴ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, E-mail: gy_yurkov@mail.ru

⁵ Саратовский Государственный Технический Университет, E-mail: ldk_2001@rambler.ru

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных направлений оптического материаловедения является создание и исследование новых оптических сред на основе квантово - размерных нанокристаллов в различных матрицах. В качестве матриц для стабилизации наночастиц в последнее время все большее внимание привлекают полимеры. Современная технология производства полимеров позволяет синтезировать их со значительно более высокими оптическими характеристиками по сравнению с другими материалами. Такими как малые оптические потери, значительно меньшим двулучепреломлением, в десятки раз большим термооптическим коэффициентом. Такие оптические характеристики полимеров наряду с большим показателем преломления позволяют создавать универсальные приборы для фотоники и значительно уменьшить размеры оптических элементов уже существующих устройств. В результате множество лабораторий по всему миру интенсивно исследуют такого рода среды для различных устройств фотоники. Зачастую описание такого рода оптических материалов ограничивается, как правило, спектрами поглощения и фотолюминесценции иногда добавляют спектр мутности [1, 2].

В лаборатории Субмикронной электроники Саратовского филиала Института Радиотехники и Электроники РАН впервые проведено полное исследование оптических свойств (дисперсия, поглощение и рассеяние света) нанокompозитного материала на основе сульфида кадмия стабилизированного в матрице полиэтилена высокого давления. Композитные наноматериалы на основе сульфида кадмия широко представлены в мировой литературе и привлекают внимание исследователей рядом перспективных применений (см. например [3]). В качестве стабилизирующей матрицы для наночастиц выбран полиэтилен низкой плотности или высокого давления (ПЭВД), так как он обладает малыми оптическими потерями (менее 0,1 Дб/см) на основных длинах волн (840, 1310, 1550нм) [4], при этом обладая высокой химической стойкостью (не вступает в химическую связь с входящими в него наночастицами) и имеет малую себестоимость при массовом производстве.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для измерений оптических характеристик нанокompозитов изготавливались тонкие образцы толщиной от 70 до 150 мкм. Концентрация наночастиц сульфида кадмия составляла от 5 до 20 % wt., а их размеры – от 2.5 нм до 20 нм. Оптические спектры поглощения образцов измерялись на двух лучевом оптическом спектроанализаторе, собранном на базе монохроматора МДР-23 (ЛОМО, Russia) и специально изготовленной интегрирующей оптической сферы [1] в диапазоне от 450 нм до 1600 нм. Методом абсорбционной линейной спектроскопии. Погрешность измерения не превышала 1 %.

В качестве образца сравнения использовался полиэтилен высокого давления, который был матрицей — стабилизатором при синтезе наночастиц. Основными измеряемыми параметрами были коэффициент отражения $R_S = I_R / I_0$ и коэффициент пропускания $T_S = I_S / ((1-R) I_0)$ оптических сигналов через образец наносреды, I_R , I_S и I_0 интенсивности отраженного, прошедшего и входного оптического сигнала соответственно.

Принимая во внимание, что в биологических средах существенную роль играют процессы рассеяния света на мелких и крупных по размеру неоднородностях внутри образца. Поэтому одним из важных шагов проводимых измерений является расчет коэффициентов поглощения $k_a(\lambda)$, рассеяния $k_s(\lambda)$ и параметра анизотропии рассеяния $g(\lambda)$, производили по модели Кубелки—Мунка [5]. В качестве начальных данных в данной модели используются три независимых коэффициента — R_{sd} , T_{sd} и T_{sc} ,

представляющие собой диффузионной коэффициент отражения, диффузионной коэффициент пропускания (рассеянное пропускание) и коллимированный коэффициент пропускания (прямое пропускание) соответственно.

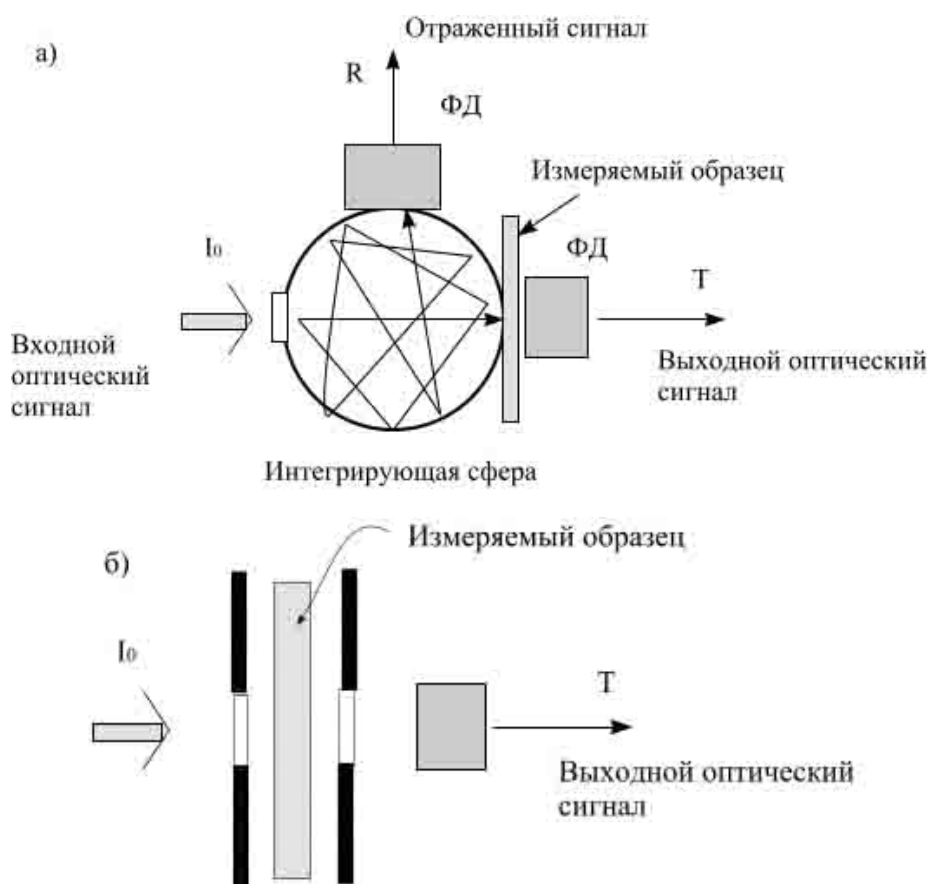


Рис. 1а, б. Схема измерения отражения и пропускания в режимах диффузионного отражения и пропускания (рис. 1 а), коллимированного пропускания (рис. 1 б)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены измеренные спектры оптического поглощения композитных наноматериалов с разными концентрациями наночастиц CdS. Из приведенных зависимостей следует, что основные максимумы оптического поглощения находятся в пределах 500—600 нм, что соответствует краю фундаментального электронного поглощения сульфида кадмия. Экситонные пики поглощения расположены от 600 нм до 900 нм. Именно эти пики (кривые 1— 4, рис. 2) несут основную информацию о влиянии концентрации наночастиц в матрице на оптическое поглощение. В нанокompозитах с меньшей массовой концентрацией наночастиц в матрице соответственно и меньше их размеры. Наибольшее оптическое поглощение наблюдается для нанокompозитов с массовой концентрацией 5% и наименьшее поглощение — для концентрации 20 масс. % CdS.

На рис. 3 изображены те же зависимости оптического поглощения в нанокompозитах с разной массовой концентрацией наночастиц сульфида кадмия в зависимости от энергии фотона.

Край фундаментального электронного оптического поглощения для всех указанных материалов составил значение 2.18 ± 0.2 эВ (пунктирная прямая на рис. 3), что соответствует ширине запрещенной зоны сульфида кадмия. Нижняя граница экситонного спектра, определяемая энергией связи экситона и его радиусом, лежит в пределах от 1.11 эВ до 1,26 эВ. Причем, чем меньше размер наноча-

стицы (меньше радиус экситона), тем больше сдвиг этой границы в сторону коротких длин волн. Это наблюдение хорошо согласуется с теорией.

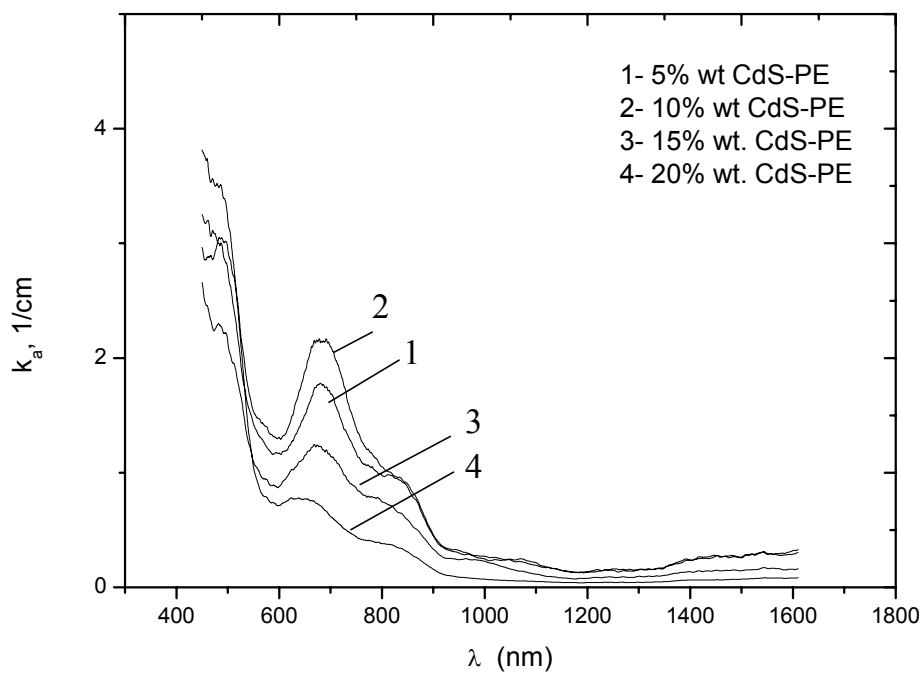


Рис. 2. Спектры оптического поглощения композитных наноматериалов с разными размерами наночастиц CdS стабилизированных в матрице ПЭВД

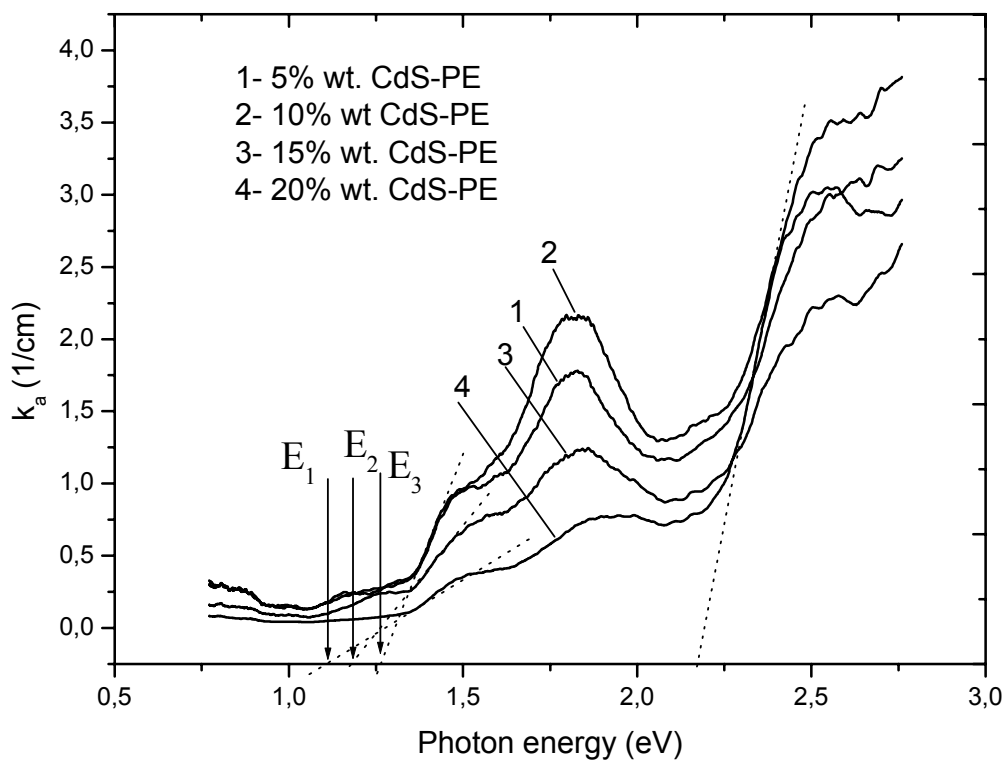


Рис. 3. Спектры оптического поглощения для разных концентраций наночастиц CdS

Измеренный фактор анизотропии оптического рассеяния для всех образцов разной концентрации близок к единице, что указывает на чисто анизотропный характер рассеяния (рассеяния Ми для крупных частиц). Значение отношения измеренного коэффициента рассеяния к коэффициенту полных оптических потерь в нанокompозитной среде или альбедо составляет для всех образцов от 0.97 до 0.99, что свидетельствует о том, что рассеяние света в таких средах преимущественно является рассеянием Ми на крупных молекулярных частях матрицы.

На рис. 4 показан дисперсия света в нанокompозитной среде с наночастицами CdS разной массовой концентрации. Характер дисперсии — в целом нормальный с отдельными участками аномального характера в тех местах спектра, где наблюдаются экситонные пики поглощения, что полностью соответствует классической теории Лоренца.

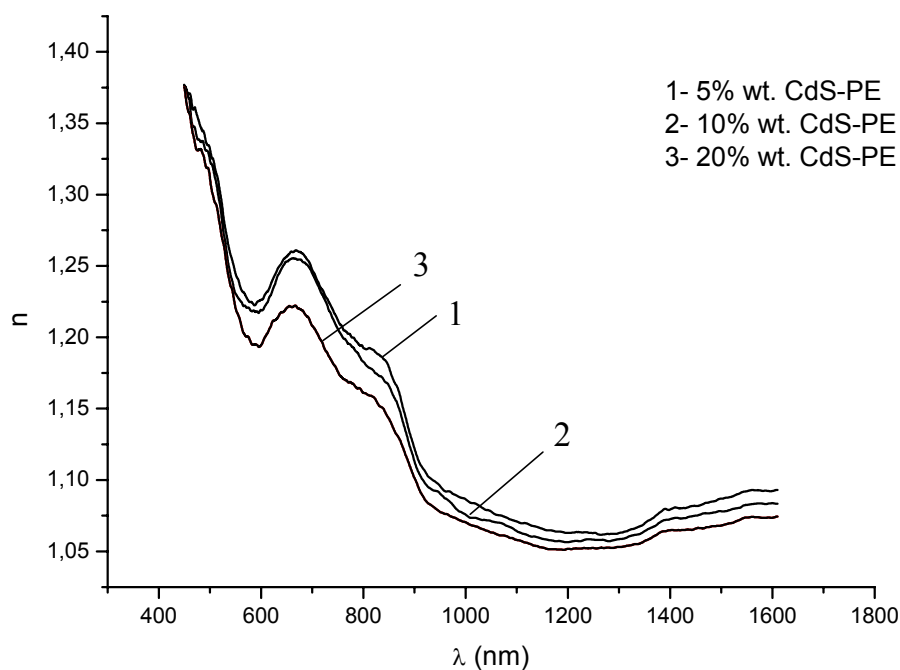


Рис. 4. Дисперсия света в нанокompозитах с разной концентрацией наночастиц CdS

С ростом концентрации растет и размер наночастиц. При этом, среднее значение показателя преломления уменьшается с ростом концентрации наночастиц.

На рис. 5 показана зависимость среднего значения показателя преломления от массовой концентрации наночастиц сульфида кадмия в матрице ПЭВД. На самом деле с ростом концентрации наночастиц имеют место два противоречивых процесса: первый — это рост количества самих наночастиц, что приводит к росту поглощения оптического излучения в объеме среды, второй процесс связан с тем, что с ростом концентрации растет и размер наночастиц, что приводит к уменьшению оптического поглощения. Согласно классической теории дисперсии и поглощения света в средах с комплексным показателем преломления максимумы показателя преломления и поглощения сдвинуты по частоте (длине волны). Таким образом, зависимость показателя преломления света в нанокompозитной среде от концентрации наночастиц в такой среде имеет ярко выраженный максимум. В нашем случае для наночастиц сульфида кадмия имеет место падающий участок такой зависимости. Максимум показателя преломления имеет место для очень малых концентраций наночастиц.

Помимо концентрационных зависимостей важно изучить и «классический» размерный эффект, когда та или иная величина зависит только от размера наночастицы. В нашем эксперименте исследовались образцы с одной и той же концентрацией наночастиц 20% масс. CdS, но с размерами от 4,9 нм до 6,2 нм.

На рис. 6 показаны измеренные спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения в нанокompозитной среде с 20% масс. CdS и с разными размерами наночастиц. Как видно из приведенных зависимостей наибольшим поглощением обладают образцы с наименьшими размерами наночастиц сульфида кадмия. Полученные результаты подкрепляют все выше сказанное о зависимости поглощения и дисперсии света в таких средах от размеров наночастиц в матрице.

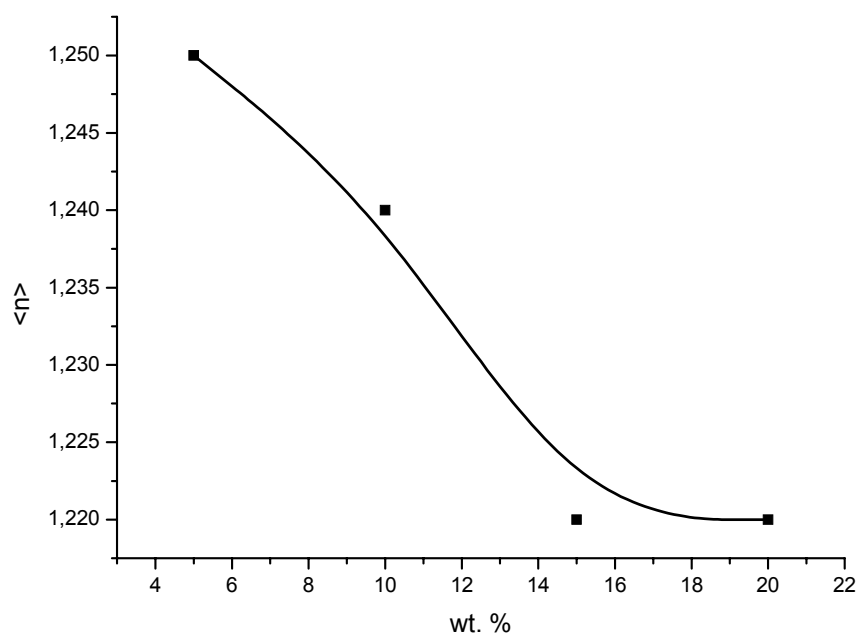


Рис. 5. Зависимость среднего значения показателя преломления от концентрации наночастиц CdS

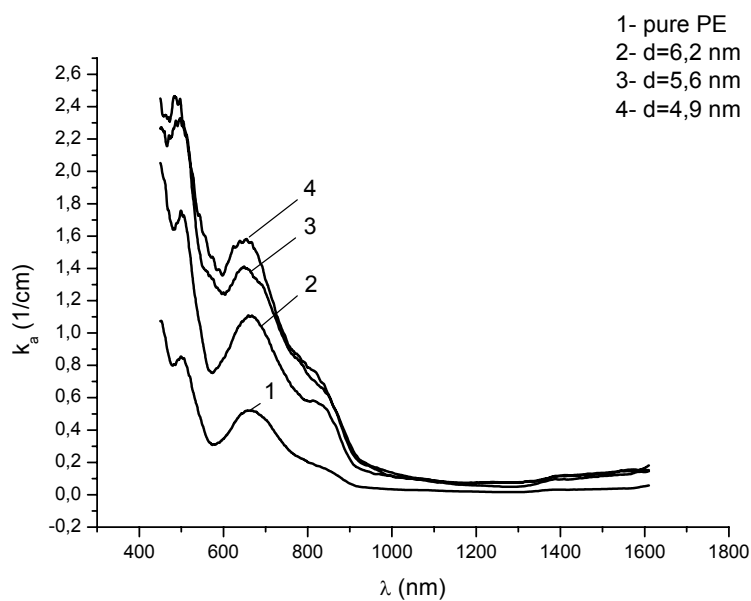


Рис. 6. Спектральная зависимость коэффициента поглощения света для нанокompозита с 20% масс. CdS и с разными размерами наночастиц в нанокompозите

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследования оптических свойств нанокompозитов на основе сульфида кадмия в матрице ПЭВД показали:

- Характер дисперсии — в целом нормальный с отдельными участками аномального характера в тех местах спектра, где наблюдаются экситонные пики поглощения;
- оптическое поглощение для нанокompозитов с ростом массовой концентрацией уменьшается;
- чем меньше размер наночастицы (меньше радиус экситона), тем больше сдвиг нижней границы экситонного спектра, определяемый энергией связи экситона, в сторону коротких длин волн;

- исследование отношения коэффициента рассеяния к коэффициенту полных оптических потерь в нанокompозитной среде (альбедо) показало, что рассеяние света в таких средах преимущественно является рассеянием Ми на крупных молекулярных элементах матрицы с элементами Рэлеевского рассеивания на наночастицах.

Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с теорией.

Впервые экспериментально показано влияние размеров и количества наночастиц на фундаментальные оптические свойства наноматериалов — поглощение, дисперсию и рассеяние света.

Эта работа была поддержана Российским Фондом для Фундаментальных Исследований (номера гранта 05-03-32083, 06-03-72031-MSTI, 07-03-00885, 06-08-01011), INTAS-05-1000008-7834, грант президента Российской Федерации МК-253.2007.3, Российского Фонда Поддержки Науки, ISTC 3457, Российская Академия Наук Развития «Программ исследования методов для синтеза химических веществ и создания новых материалов» и «Создания эффективных методов химического анализа и исследований структуры веществ и материалов» и Министерств просвещения и наук Российской Федерации (RSP 2.1.1.8014).

Список литературы:

1. J.O. Winter, N. Gomez, S. Gatzert et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2004. Vol. 254. P. 147—157
2. J.R. Lakowicz, I. Gryczynski, Z. Gryczynski, and C.J. Murphy // *J/ Phys. Chem. B* 1999. Vol. 103. P. 7613-7620
3. A. Erlacher, H. Miller, and B. Ullrich // *J. of Appl. Phys.* 2004. Vol. 95. № 5. P. 2927—2929
4. Н.М. Ушаков, Д.Ю. Юрков, К.В. Записис, Д.А. Баранов, Н.А. Катаева, И.Д. Кособудский, С.П. Губин // *Оптика и спектроскопия*. 2006. Т. 100. № 3. С. 459—464
5. Wai-Fung Cheong, Scott A. Prahl, Ashley J. Welch. // *IEEE journal of quantum electronics*. 1990. Vol. 26. № 12. P. 34-38

РАСЧЕТ КОНОСКОПИЧЕСКИХ КАРТИН ДЛЯ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ ЗАТВОРОВ

Э.В. Гезаметдинова, Е.А. Ильина, Н.В. Марусин, В.Н. Храмов
Волгоградский государственный университет, кафедра лазерной физики
400062, г. Волгоград, Университетский проспект 100

С помощью математического моделирования получены коноскопические картины в электрооптическом затворе на основе кристалла DKDP при приложенном к нему напряжении. Разработана установка для регистрации коноскопических картин электрооптического затвора, на который подается напряжение от 0 до 4 кВ. Проведен сравнительный анализ полученных расчетных и экспериментальных результатов. Показано, что рассчитанные коноскопические картины совпадают с реально наблюдаемыми в эксперименте.

ВВЕДЕНИЕ

С помощью коноскопического метода возможно получение различной информации о параметрах и свойствах оптических кристаллов, например, оптически активных кристаллов [1-2], свойства электрооптических кристаллов [3], определение оптического знака кристалла [4]. В частности, коноскопические картины используют для юстировки электрооптических затворов на основе эффекта По克尔са (DKDP, KDP, LiNbO₃), а также для контроля их юстировки. Кроме того, возникает необходимость сравнения реально наблюдаемых коноскопических картин и теоретически рассчитанных.

Хотя общий подход к расчету коноскопических картин для одноосных и двуосных кристаллов давно известен [4], а для одноосных кристаллов он достаточно прост, то при решении этой задачи для двуосных кристаллов возникают достаточные трудности, связанные с учетом привязки к двум оптическим осям и целого набора приближений. Тем более при электрооптическом эффекте одноосные электрооптические кристаллы при приложении к ним электрического напряжения становятся двуосными.

В работе экспериментально получены коноскопические картины при подаче напряжения на электрооптический затвор. Кроме экспериментальной реализации интерференции поляризованного света в электрооптических затворах необходимо было рассчитать коноскопические картины при тех же

условиях, что и экспериментальные. С помощью математического моделирования можно получить такие картины, а затем провести сравнительный анализ полученных результатов.

ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАСТИНКАХ

При расчете мы использовали общий подход, рассмотренный в [3, 4]. Направления оптических осей можно определить путем наблюдения интерференционных явлений в кристаллических пластинках.

Рассмотрим расходящийся пучок линейно поляризованного света, выходящий из поляризатора и падающий на плоскопараллельную кристаллическую пластинку толщиной h (рис.1).

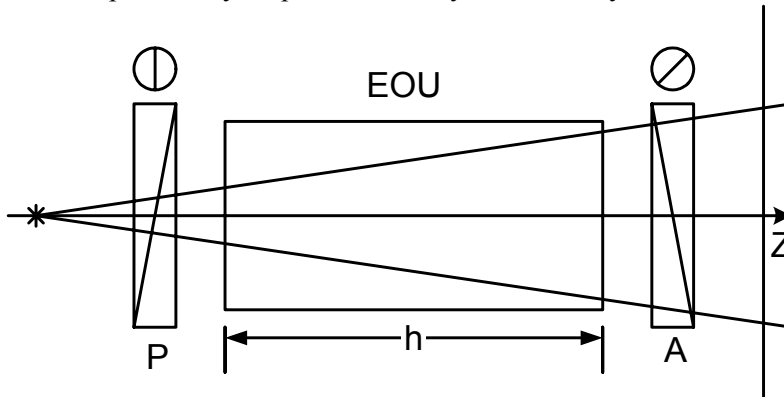


Рис. 1. Схема реализации интерференции поляризованного света к электрооптической ячейке (EOU). Здесь P – поляризатор, EOU – электрооптическая ячейка толщиной h , A – анализатор

Входя в пластинку, каждый луч в пучке делится на два луча, распространяющиеся с различной скоростью, причем их векторы индукции D колеблются в двух взаимно ортогональных направлениях, перпендикулярных направлению нормали в пластинке. Лучи выходят из пластинки с определенной разностью фаз δ . Анализатор на выходе системы пропускает определенные компоненты этих двух колебаний, которые могут интерферировать на экране или в фокальной плоскости линзы, расположенной за анализатором [4].

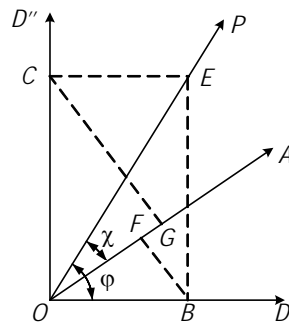


Рис. 2. К определению компонент колебаний, пропускаемых поляризатором и анализатором [4].

На рис. 2 плоскость чертежа параллельна пластинке. D' и D'' – два взаимно ортогональных направления колебаний в кристалле, а OP и OA – направления колебаний, которые пропускаются соответственно поляризатором и анализатором. Пусть φ – угол, который OP образует с D' , а χ – угол между OA и OP . Амплитуда световой волны, падающей на пластинку, представляется вектором OE (он параллелен OP); его составляющие в направлениях D' и D'' равны

$$OB = E \cos \varphi, \quad OC = E \sin \varphi \quad (1)$$

Анализатор пропускает лишь составляющие, параллельные OA , амплитуды которых, как легко получить из рисунка и из выражения (1), равны

$$OF = E \cos \varphi \cos(\varphi - \chi), \quad OG = E \sin \varphi \sin(\varphi - \chi) \quad (2)$$

Покидая пластинку, компоненты различаются по фазе на величину δ :

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{2\pi\rho}{\lambda} (n_1 - n_2) \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2, \\ n_1 = n_y &= \frac{1}{2} (y y + x x + t_1), \\ n_2 = n_z &= \frac{1}{2} (y y + x x - t_1). \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь ϑ_1, ϑ_2 – углы между направлениями распространяющихся в кристалле волн и каждой оптической осью двуосного кристалла; ρ - длина хода лучей в кристалле. Величины показателей преломления n_1 и n_2 определялись из индикатрисы показателей преломления кристалла (рис3).

В данных соотношениях учтено часто встречающееся [4] приближения малости рассматриваемых углов относительно оси z конускопической картины и малого отличия по величине друг от друга используемых показателей преломления.

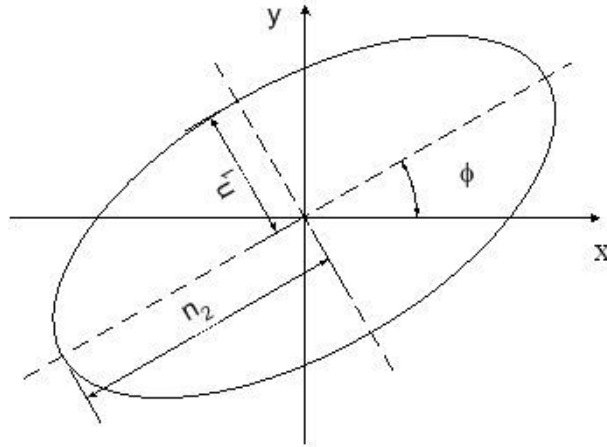


Рис.3 К определению показателей преломления волн распространяющихся в кристалле (n_1, n_2) с помощью центрального сечения индикатрисы.

Интенсивность, получающаяся в результате интерференции двух монохроматических волн с разностью фаз δ , равна

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta, \quad (4)$$

где I_1 и I_2 – интенсивности (квадраты амплитуд) обеих волн. Если амплитуды имеют вид (2), то

$$I = I_0 \left\{ \cos^2 \chi - \sin 2\varphi \cdot \sin 2(\varphi - \chi) \sin^2 \frac{\delta}{2} \right\}, \quad (5)$$

При моделировании в качестве кристаллической пластинки использовалась электрооптическая ячейка из кристалла *DKDP*, работающая на продольном эффекте Поккельса. Если на ячейку подать напряжение, то на экране наблюдается конускопическая картина двуосного кристалла, вид которой зависит от взаимной ориентации кристаллографических осей кристалла, плоскостей пропускания анализатора и поляризатора и величины приложенного напряжения. С учетом этого, для расчета конускопических картин необходимо было использовать следующие соотношения:

$$\begin{cases} n_x = n_0 - \frac{1}{2} n_0^3 r_{63} E_z, \\ n_y = n_0 + \frac{1}{2} n_0^3 r_{63} E_z, \\ n_z = n_e. \end{cases} \quad (6)$$

$$E_z = \frac{U}{h},$$

$$r_{63} = 24.1 \cdot 10^{-12} \text{ м/В}.$$

Здесь E_z – внешнее продольное электрическое поле в кристалле, U – приложенное к ячейке электрическое напряжение, h – длина кристалла, r_{63} – электрооптический коэффициент, определяемый для данного кристалла DKDP и рабочей длины волны ($\lambda=0.65$ мкм).

Далее представлены теоретически рассчитанные коноскопические картины с помощью метода математического моделирования при различных напряжениях, приложенных к электрооптической ячейке (рис.4). Анализатор и поляризатор скрещены. Поэтому без напряжения картина имеет вид темного креста в центре.

Для фотометрирования цифрового изображения была разработана компьютерная программа, рабочее окно которой представлена на рис.5. С помощью данной программы можно получать зависимости интенсивности от пространственной координаты вдоль выбранного направления. При этом с ее помощью обрабатывались как расчетные, так и экспериментальные зависимости.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Рассмотрим схему экспериментальной установки для получения коноскопических картин (рис.6).

В качестве исследуемого образца бралась электрооптическая ячейка на базе кристалла DKDP (4). На кристаллическую ячейку, которая находилась между поляризатором (3) и анализатором (5), подавалось рассеянное с помощью матового стекла (2) излучение от красного полупроводникового лазера (1) ($\lambda=0.65$ мкм). На экране (6) можно наблюдать возникающую коноскопическую картину как для одноосного, так и для двуосного кристаллов. Если на ячейку подать напряжение, то на экране наблюдается коноскопическая картина двуосного кристалла, образующегося при электрооптическом эффекте. Напряжение блока питания (7) регулировалось от 0 до 4 кВ. Регистрация интерференционных картин осуществлялась с помощью WEB-камеры, что позволяло сразу записывать полученные фотографии в компьютер для дальнейшей обработки.

Фотография данной установки представлена на рисунке 7. Вся установка компактно монтировалась на единой оптической скамье, что облегчало ее использование при проведении лабораторных работ и для демонстрации.

На данной лабораторной установке были получены следующие коноскопические картины (рис.8) при тех же условиях, как и при математическом расчете.

Из сравнения рис.4 и рис.8 видно, что теоретически рассчитанные и экспериментально полученные коноскопические картины при различном напряжении, поданном на электрооптический затвор, полностью совпадают. Это подтверждает корректность примененных при моделировании приближений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы была разработана лабораторная установка для регистрации коноскопических картин электрооптического затвора, на который подается напряжение от 0 до 4 кВ. Был проведен сравнительный анализ полученных результатов с теоретически рассчитанными, причем было показано, что рассчитанные коноскопические картины совпадают с реально наблюдаемыми в эксперименте.

Таким образом, представленные результаты измерений и расчета коноскопических картин электрооптического затвора могут быть полезны для интерференционных исследований в области ко-

герентной и нелинейной оптики, а также для учебных и демонстрационных целей при изучении интерференции поляризованного света и электрооптического эффекта.

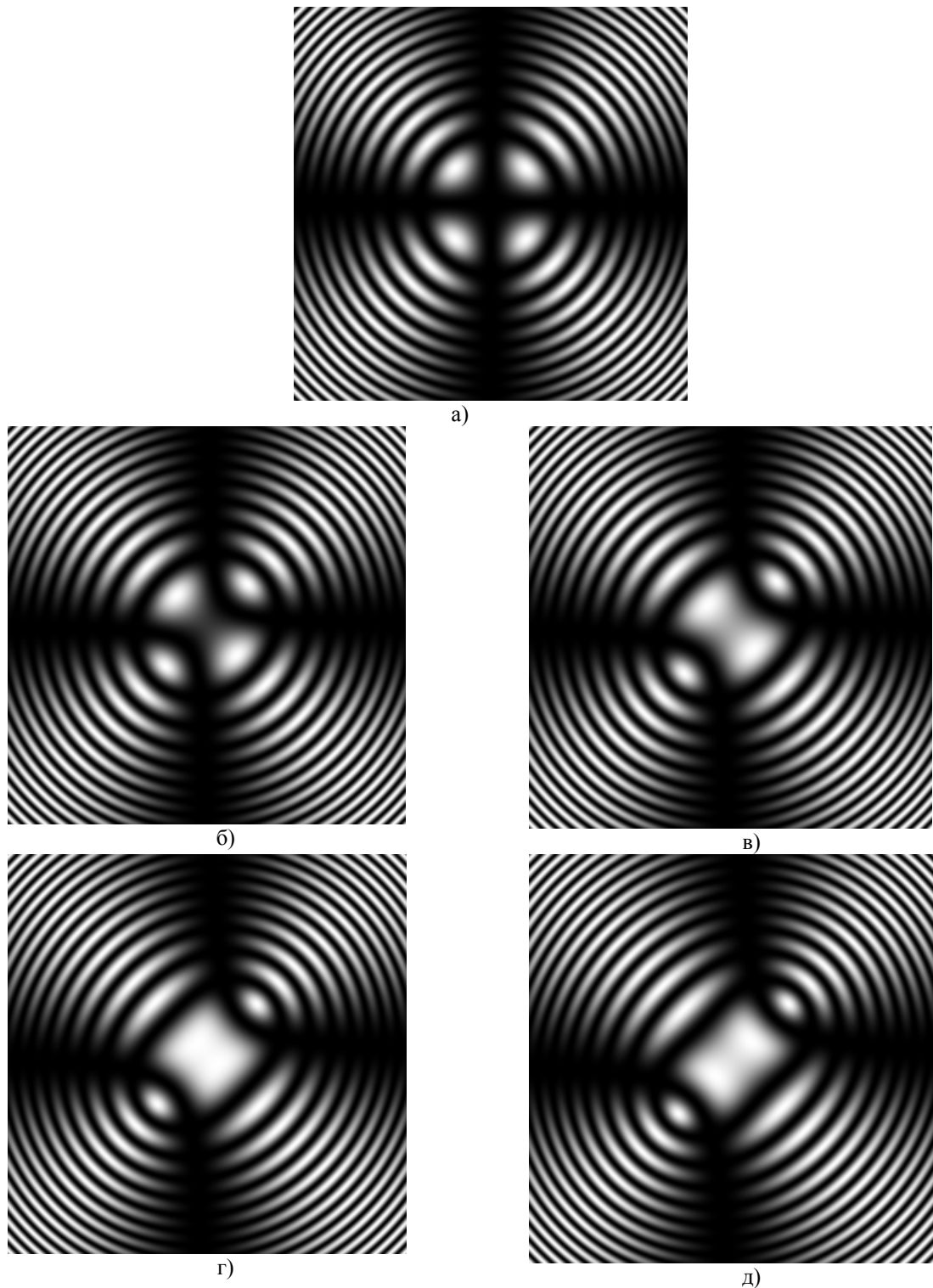


Рис.4 Теоретические коноскопические фотографии при различных напряжениях, приложенных к электрооптическому затвору а) без напряжения, б) 1 кВ, в) 2 кВ, г) 3 кВ, д) 4 кВ.

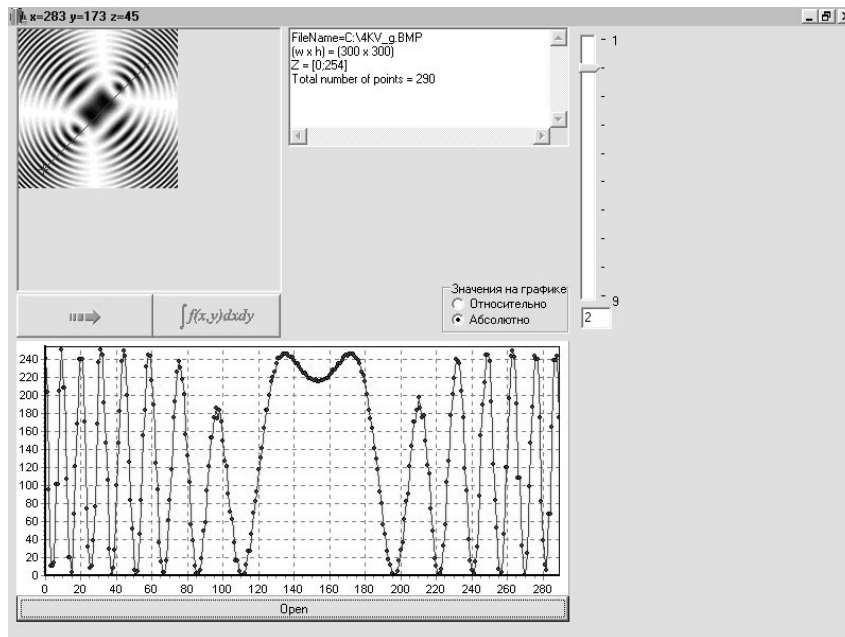


Рис. 5 Рабочее окно программы.

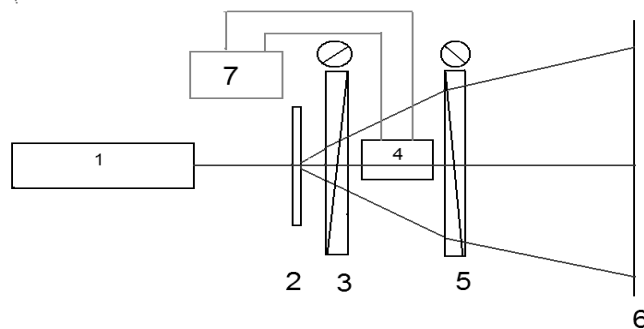


Рис. 6 Схема экспериментальной установки с блоком питания: 1 – полупроводниковый лазер; 2 – матовое стекло; 3 – поляризатор; 4 – кристалл *DKDP* (электрооптическая ячейка); 5 – анализатор; 6 – экран; 7. – блок питания электрооптического затвора от 1 до 4кВ.

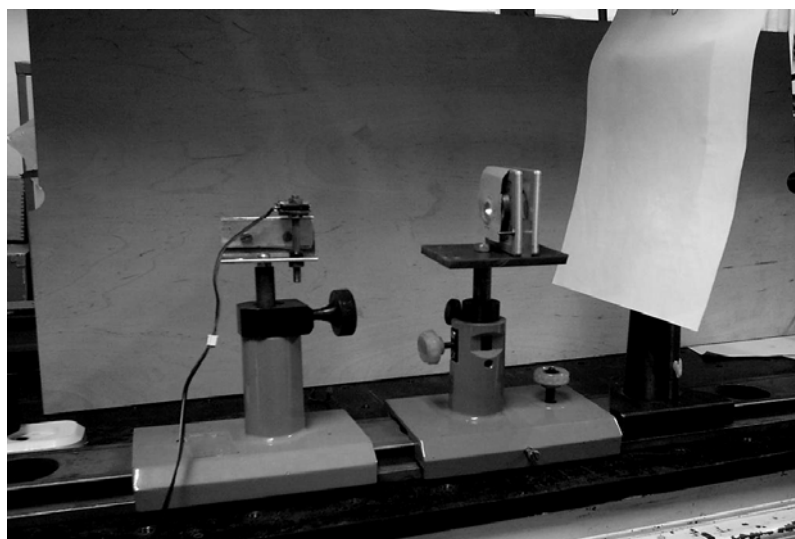


Рис. 7. Фотография лабораторной установки для наблюдения коноскопических картин.

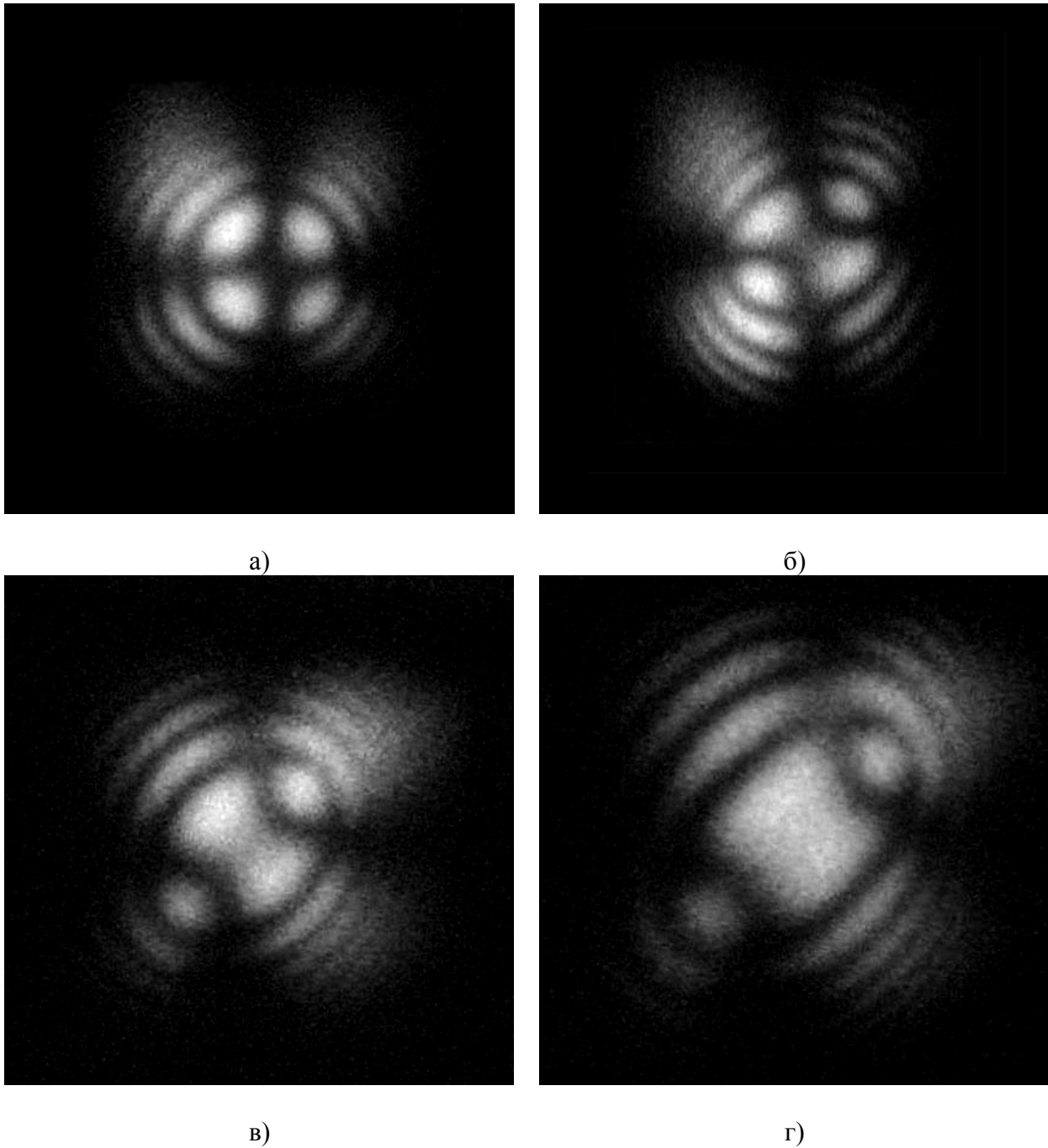


Рис. 8 Фотографии экспериментально регистрируемых коноскопических картин при различных напряжениях, приложенных к электрооптическому затвору а) без напряжения, б) 1 кВ, в) 2 кВ, г) 3 кВ.

Список литературы

1. А.Ф. Константинова, К.А. Рудой, Б.В. Набатов, Е. А. Евдищенко, В.И. Строганов, О.Ю. Пикуль // Кристаллография. 2003. Т.49. №5. С.844-892
2. О.Ю. Пикуль, К.А. Рудой, А.И. Ливашвили, В.И. Доронин, В.И. Строганов // Оптический журнал. 2005. Т.72. №2. С.69-70.
3. А. Ярив, П. Юх "Оптические волны в кристаллах" М.: Мир. 1987.
4. М. Борн, Э. Вольф "Основы оптики" М.: Наука. 1973.

АВТОКОРРЕЛЯЦИОННАЯ НИЗКОКОГЕРЕНТНАЯ ИНТЕРФЕРОМЕТРИЯ СЛОИСТЫХ ОБЪЕКТОВ

А.Л. Кальянов¹, В.П. Рябухо^{1,2}, Д.В. Лякин^{2,1}, В.В. Лычагов^{1,2}

¹Саратовский государственный университет

²Институт проблем точной механики и управления РАН

Исследован новый метод низкокогерентной интерферометрии. В этом методе низкокогерентное оптическое поле, отраженное образцом, направляется в сканирующий интерферометр Майкельсона для автокорреляционного анализа. Объект вынесен за границы интерферометра и не используется опорный пучок света.

В классической схеме низкокогерентной интерферометрии объект располагается в одном из плеч интерферометра. Наблюдается картина интерференции оптического поля отраженного от объекта (объектного поля) и опорного пучка [1-5,10,11]. Использование опорной волны создает ряд проблем при практическом использовании таких схем. Так, например, оптическая длина пути до объекта должна с точностью до диапазона сканирования совпадать с оптической длиной пути в опорном плече. А для этого часто приходится располагать интерферометр в непосредственной близости от объекта. Также возникают сложности при контроле движущихся объектов.

Эти проблемы частично решены в двулучевом методе [4,7,9,10,12,13] и спектральном методе [6,8-10] НКИ. В данной работе рассматривается новый метод и новая схема низкокогерентной системы, в которой объект вынесен за пределы интерферометра, а специальный опорный пучок не используется [14]. Объект освещается низкокогерентным источником, а оптическое поле, отраженное от него, направляется в интерферометр Майкельсона для последующего автокорреляционного анализа.

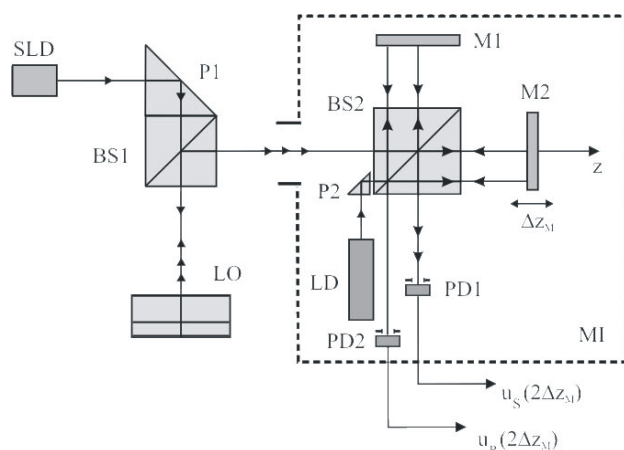


Рис. 1. Схема автокорреляционного низкокогерентного интерферометра.

На рис. 1 представлена схема установки автокорреляционного низкокогерентного интерферометра. SLD – низкокогерентный источник света, LO – объект. M1 – неподвижное зеркало, M2 – подвижное зеркало. P1 и P2 – поворотные призмы, BS1 и BS2 – делители светового пучка. PD1 и PD2 – фотоприемники. Лазер LD служит для формирования линейки, с помощью которой можно с точностью, определяемой длиной волны используемого лазерного диода, определить расстояние между интерференционными импульсами в выходном сигнале.

На рис. 2 схематически показан процесс формирования оптического поля, отраженного от объекта. Каждая граница слоя вносит свой вклад в общее световое поле, отраженное от внутренней структуры объекта. Это поле направляется в интерферометр. На выходе интерферометра формируется интерференционный сигнал, образованный в результате когерентного сложения двух оптических полей, отраженных от объекта.

В интерферометре оптические толщины слоев компенсируются при движении зеркала M2. При этом возникает частичная корреляция между оптическими полями, отраженными от различных границ слоев

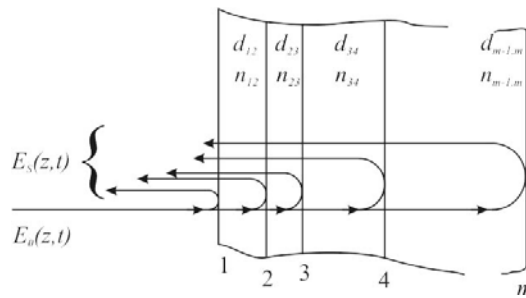


Рис. 2. Формирование оптического поля, отраженного от объекта.

Предположим, что объект представляет собой 2 слоя с различными оптическими толщинами. При этом слои прозрачны, а разница в показателях преломления слоев достаточно велика. В таком случае поле, отраженное от объекта, представляет собой суперпозицию 3 полей, отраженных от каждой из границ слоев (2 от верхней и нижней поверхностей образца, и одна от поверхности раздела двух слоев). В этом случае можно наблюдать 1 центральный и 3 боковых интерференционных импульса.

Центральный импульс соответствует случаю нулевой разницы оптических путей в интерферометре и не содержит информацию о внутренней структуре объекта.

Информация о структуре объекта содержится в положении и амплитуде боковых импульсов. По расстоянию между ними можно определить оптические толщины слоев. Однако, теряется информация об их порядке. Для использования рассматриваемого метода необходима априорная информация о изучаемом объекте.

На рис. 3 показаны интерференционные сигналы, полученные от двухслойных объектов с 3 отражающими поверхностями. Первый импульс относится к слою с наименьшей оптической толщиной, второй к следующему по толщине слою, последний к характеризует оптическую толщину всего образца. Оптическая толщина слоев равна половине координаты максимума импульса по оси абсцисс.

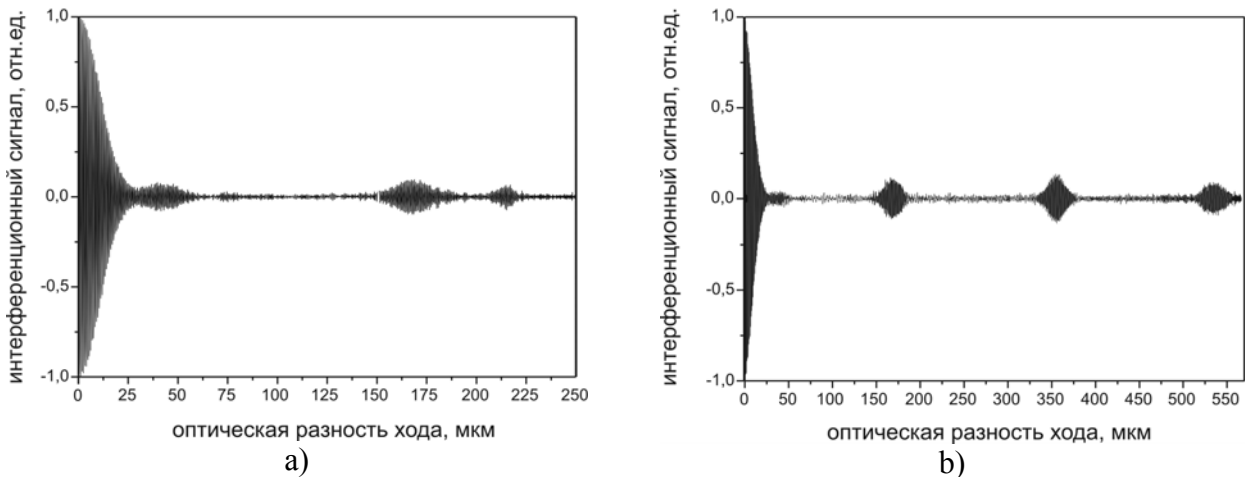


Рис. 3. Интерференционный сигнал, полученный от двухслойного объекта:

а) полимерной пленки наклеенной на поверхность металлического зеркала:

$$d_{12} = 55 \text{ мкм}, n_{12} = 1.5, d_{23} = 15 \text{ мкм}, n_{23} = 1.3, \rho_1 = 0.2, \rho_2 = 0.2, \rho_3 = 0.8;$$

б) пластины слюды лежащей на поверхности металлического зеркала:

$$d_{12} = 60 \text{ мкм}, n_{12} = 1.5, d_{23} = 180 \text{ мкм}, n_{23} = 1.0, \rho_1 = 0.2, \rho_2 = 0.2, \rho_3 = 0.8.$$

Данный метод имеет ряд своих преимуществ и недостатков по сравнению с классической НКИ. К недостаткам можно отнести потерю информации о расположении слоев, что не позволяет использовать автокорреляционную интерферометрию без априорной информации. С другой стороны явным преимуществом является то, что объект расположен за пределами интерферометра, и, как следствие, возможно удаление его на произвольное расстояние.

Предложенное решение, прежде всего, интересно с точки зрения применения его в тех ситуациях, когда необходимо проводить измерения в агрессивных средах. В первую очередь для производственного контроля, для исследования технических объектов с известной структурой.

Основным направлением дальнейшего развития автокорреляционной низкокогерентной интерферометрии является исследование сред с многократным отражением, что представляет интерес с точки зрения медицины и биологии.

Работа поддержана грантом РФФИ № 05-08-65514-а.

Список литературы

1. А.П. Иванов, А.П. Чайковский, А.А. Кумейша //ДАН БССР. 1979. Т. 23. № 6. С. 503-506.
2. Н.Г. Власов., Э.Г. Семенов, М.Э. Соколова В сб.: Голография и ее применение. Труды XVII Всес. Школы по голографии. Л.: ЛИЯФ. 1986. С.184-197.
3. R.C. Youngquist, S. Carr, D.E.N. Davies //Opt. Lett. 1987. Vol. 12. № 3. P. 158–160.
4. A.F. Fercher, K. Mengedoht, W. Werner //Opt. Lett. 1988. Vol. 13. № 3. P. 1867–1869.
5. C.K. Hitzenberger //Appl. Opt. 1992. Vol. 31. № 31 P. 6637-6642.
6. A.F. Fercher, C.K. Hitzenberger, G. Kamp, S.Y. El-Zaiat //Opt. Commun. 1995. № 117. P. 43–48.
7. A.F. Fercher, C.K. Hitzenberger, W. Drexler //Proc. SPIE: 1996. Vol. 2732. P. 210-228.
8. U. Morgner, W. Drexler, F.X. Kartner, X.D. Li, C. Pitris, E.P. Ippen and J.G. Fujimoto //Opt. Lett. 2000. Vol. 25. № 2. P. 111-113.
9. M. Wojtkowski, R. Leitgeb, A. Kowalczyk, T. Bajraszewski, A.F. Fercher //Journal of Biomedical Optics. 2002. Vol. 7. № 3. P. 457–463.
10. A.F. Fercher, W. Drexler, C. K. Hitzenberger, T. Lasser //Report Prog. Phys. 2003. Vol. 66. P. 239-303.
11. В.В. Иванов, В.А. Маркелов, М.А. Новиков, С.С. Уставщиков //Письма в ЖТФ. 2004. Т.30. № 9. С. 82-87.
12. В.В. Кононенко, В.И. Конов, С.М. Пименов, и др. //Квантовая электроника. 2005. Т. 35. № 7. С. 622-626.
13. В.В. Лычагов, Д.В. Лякин, М.Д. Модель, В.П. Рябухо // Автометрия. 2007. Т.43. № 5. С. 93-103.

ФУНКЦИЯ ПРОДОЛЬНОЙ КОГЕРЕНТНОСТИ СВЕТОВЫХ ПОЛЕЙ

А.Л. Кальянов¹, В.П. Рябухо^{1,2}, Д.В. Лякин^{2,1}, В.В. Лычагов^{1,2}

¹Саратовский государственный университет

²Институт проблем точной механики и управления РАН

Как показано в работах [1-9], в отличие от традиционных представлений, в интерферометре Майкельсона в общем случае наблюдается пространственно-временная когерентность световых полей, а не временная. В работе исследован частный случай пространственно-временной когерентности, в котором функция когерентности определяется пространственным спектром источника. Получено выражение для длины продольной когерентности.

Выражение для функции продольной пространственно-временной когерентности светового поля в двух точках, лежащих на оптической оси может быть записано в виде:

$$\Gamma_{12}(z_1, z_2, \Delta t) = \langle E(z_1, t)E^*(z_2, t + \Delta t) \rangle, \quad (1)$$

где z_1 и z_2 некоторые точки на оптической оси светового пучка, Δt - некоторая произвольная временная задержка колебаний в точках z_1 и z_2 .

В параксиальном приближении для источника в форме диска с равномерным осесимметричным распределением интенсивности по поверхности можно использовать угловое распределение интенсивности $I(\alpha)$. В этом случае получим:

$$\Gamma(\Delta z, z, \Delta t) \sim \int_0^\infty G(\omega) \exp\left\{-i\omega\left[\Delta t - \frac{\Delta z}{c}\right]\right\} \int_0^{\theta(z)} I(\alpha) \alpha \exp\left\{-i\frac{\omega\Delta z}{2c}\alpha^2\right\} d\alpha d\omega \quad (2)$$

где $I(\alpha)$ - угловой спектр поля источника в пространстве наблюдения, $\theta(z)$ - угловой размер источника, $G(\omega)$ - нормированный частотный спектр.

При $\Delta z = 0$ выражение (2) представляет собой запись функции временной когерентности:

$$\Gamma(\Delta t) \sim \int_0^{\infty} G(\omega) \exp(-i\omega\Delta t) d\omega, \quad (3)$$

а длина временной когерентности определяется спектром временных частот $l_c \sim 2\pi c/\Delta\omega$. Однако, данное условие $\Delta z = 0$ трудно осуществимо и редко возникает на практике. В интерференционном эксперименте гораздо чаще возникает ситуация, когда между интерферирующими полями отсутствует временная задержка, $\Delta t = 0$. В этом случае имеет место одновременная продольная пространственная когерентность:

$$\Gamma(\Delta z, z, \Delta t = 0) \sim \int_0^{\infty} G(\omega) \exp\left\{i\omega \frac{\Delta z}{c}\right\} \int_0^{\theta(z)} I(\alpha) \alpha \exp\left\{-i\frac{\omega\Delta z}{2c}\alpha^2\right\} d\alpha d\omega. \quad (4)$$

Из выражения (4) следует, что, несмотря на отсутствие временного запаздывания Δt в части выражения, содержащей временные параметры поля, функция когерентности, тем не менее, зависит как от пространственного спектра, так и от спектра временных частот.

В иных случаях, имеем функцию продольной пространственно-временной когерентности, так же определяемую спектрами и пространственных и временных частот, в которую в качестве переменных равным образом входят и Δz , и Δt , причем в общем случае равенство $\Delta z = c\Delta t$ не выполняется.

Используя выражение (4), можно получить оценку для длины продольной когерентности L_c , зависящей как от пространственных, так и от временных параметров поля. Выражение (4) принимает минимальное значение в том случае, когда экспоненциальный сомножитель совершает одну полную осцилляцию в диапазонах частот спектральных контуров:

$$\left(\frac{\Delta\omega}{c} + \frac{\omega}{c} \frac{\theta^2}{2}\right) \Delta z = 2\pi. \quad (5)$$

Переходя к $\Delta\lambda$ и λ_0 , получим для длины продольной когерентности

$$\frac{1}{L_c} \approx \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0^2} + \frac{\theta^2}{2\lambda_0} \approx \frac{1}{l_c} + \frac{1}{\rho_{\parallel}}. \quad (6)$$

Легко видеть, что при узком угловом спектре длина продольной когерентности определяется длиной временной когерентности l_c , а при узком спектре временных частот длина продольной когерентности будет определяться длиной продольной пространственной когерентности ρ_{\parallel} (рис. 1, а). В общем случае длина продольной когерентности определяется, как пространственным, так и спектром временных частот поля.

Из приведенных выше суждений следует, что вид функции когерентности будет зависеть от соотношения длины временной когерентности и длины продольной пространственной когерентности, которые, в свою очередь, связаны с такими параметрами светового поля, как $\theta(z)$ и $\Delta\omega$ или $\Delta\lambda$ (рис. 1, б). Влияние частотного и углового спектров полей на продольную когерентность носит совместный конкурирующий характер. При $l_c \ll \rho_{\parallel}$ в недиспергирующей среде продольная когерентность определяется преимущественно частотным спектром поля. При обратном соотношении $l_c \gg \rho_{\parallel}$, продольная когерентность будет определяться пространственным спектром полей. В общем случае, даже при соблюдении условия $l_c < \rho_{\parallel}$, длина продольной пространственной когерентности определяется спектром пространственных частот. Для случая одновременной продольной пространственной когерентности в параксиальном приближении получена формула для длины продольной когерентности, отражающая влияние пространственного и временного спектров.

Работа поддержана грантом РФФИ № 05-08-50318-а.

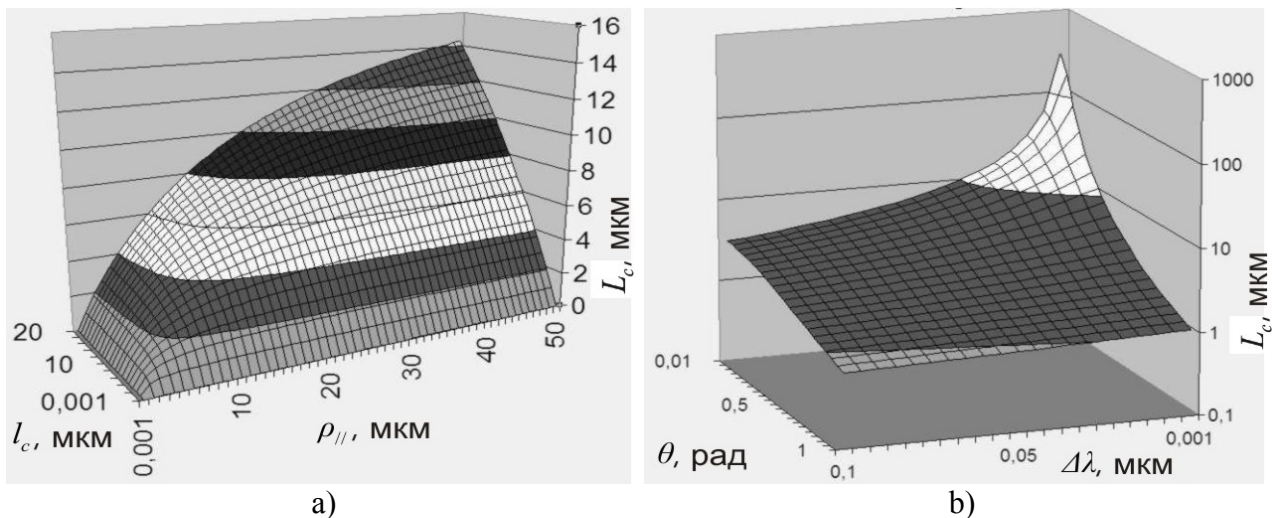


Рис. 1. Длина продольной когерентности L_c , мкм в зависимости от: а) – от ρ_{\parallel} и l_c ; б) – от θ и $\Delta\lambda$

Список литературы

1. V. Ryabukho, D. Lyakin, and M. Lobachev // Opt. Lett. 2004. Vol. 29. P. 667-669.
2. В.П. Рябухо, Д.В. Лякин // Оптическая спектроскопия. 2005. Т. 98. С. 273-283.
3. V. Ryabukho, D. Lyakin, and M. Lobachev // Opt. Lett. Vol. 30. P. 224-226.
4. A.M. Zarubin, // Opt. Commun. 1993. Vol. 100. P.491-507.
5. J. Rosen and A. Yariv, // Opt. Commun. 1995. Vol. 117. P. 8-12.
6. G.R. Lokshin, A.V. Uchenov, and M.A. Entin, // J. Commun. Technol. 2000. Vol. 45. P. 384-393.
7. В.П. Рябухо, Д.В. Лякин, В.В. Лычагов, // Оптика и спектроскопия. 2006. Т. 100. С. 724-733.
8. A.T. Friberg, E. Wolf // Opt. Lett. 1995. Vol. 20.- № 6. P. 623.
9. В.П. Рябухо, Д.В. Лякин, М.И. Лобачев // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. №. 2. С. 52-60.

ГОМОГЕНИЗАЦИЯ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ИСКУССТВЕННЫХ СРЕД

М.В. Давидович

Саратовский государственный университет

E-mail: davidovichmv@info.sgu.ru

Рассмотрены методы гомогенизации периодических метаматериалов – искусственных сред с периодически внедренными в магнитодиэлектрик металлическими, полупроводниковыми, ферритовыми и диэлектрическими объектами или полостями.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается бум в исследовании и изготовлении искусственных магнито-диэлектрических сред, называемых метаматериалами, искусственными средами (ИС), комплексными (сложными или гетерогенными) средами, композитами, фотонными кристаллами (ФК) [1–9]. Подобные среды, ранее именовавшиеся искусственными диэлектриками, были известны более полувека назад, и тогда же началось их исследование [10–13]. В настоящее время потребность техники и развитие нанотехнологий дали новый толчок таким исследованиям. Метаматериалы представляют собой сильно дисперсивные ИС, обычно имеющие существенные потери, за исключением ФК в виде включений диэлектрических объектов в диэлектрическую же основу или полостей (пустот) в ней при малых потерях в диэлектриках. Рассматривают и активные полупроводниковые метаматериалы, например, фотоннокристаллические лазеры [14].

Подобно природным веществам, диэлектрические и магнитные свойства которых определяют-ся усреднением вкладов в поляризацию от составляющих их частиц или молекул по физически беско-

нечно малому объему, вводятся эффективные проницаемости $\hat{\epsilon}_e$ и $\hat{\mu}_e$ ИС. При этом усреднение проводится по некоторому малому объему характерной ячейки Ω_0 . Введение эффективных проницаемостей называется гомогенизацией (описанием неоднородного метаматериала соответствующим ему однородным магнитоэлектриком) [5–7,15–21]. Она неоднозначна и зависит от метода усреднения [15–18]. Гомогенизация позволяет с хорошей точностью описывать ИС в частотных диапазонах с верхней граничной частотой, определяемой граничной длиной волны, значительно большей характерного размера области Ω_0 . Существенным здесь является наличие нескольких пространственных масштабов, а одним из основных методов служит разложение по малому параметру (или параметрам). Это приводит к частотным ограничениям. В ряде случаев граничную длину волны можно сделать сравнимой или даже меньшей введенного характерного размера. Гомогенизация позволяет решать граничную электродинамическую задачу с объектами из метаматериалов, не рассматривая внутренние поля в ячейках.

ИС можно разделить на два класса: с периодическими включениями и со случайными включениями [15,16,22]. Возможна и их комбинация. В оптическом диапазоне первому типу соответствуют ФК [1]. Эффективные проницаемости в общем случае являются комплексными тензорами. Более того, метаматериалы могут демонстрировать киральные и бианизотропные свойства [8,9,22–25]. В последнее время получены «левосторонние» материалы с одновременно отрицательными значениями обеих проницаемостей в некотором частотном диапазоне (left-handed materials) [2–5,9]. Указанные ИС представляют собой периодические включения разомкнутых проволочных колец и стержней. Часто подобные материалы называют проволочными средами (wire media), хотя также используются металлические полоски и иные металлические объекты.

Несмотря на значительное число публикаций по гомогенизации изложение общих подходов в литературе отсутствует, и, как правило, приводятся результаты для частных конфигураций ИС в низкочастотном пределе. Цель данной работы – рассмотрение общих методов гомогенизации периодических ИС и возможных подходов к решению этой задачи на основе строгих интегральных уравнений (ИУ).

ФУНКЦИЯ ГРИНА И ИНТЕГРАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим бесконечный однородный изотропный магнитоэлектрик с диэлектрической проницаемостью ϵ и магнитной проницаемостью μ , в который периодически внедрены одинаковые металлические и магнитоэлектрические объекты. Пусть металлические объекты характеризуются совокупным объемом $V_0 \in \Omega_0$ металлических тел с совокупной ограничивающей поверхностью S_0 , расположенных в элементарной ячейке Ω_0 . Область V_0 может быть многосвязной. Принадлежность объекта к металлическому типу означает выполнение на его поверхности импедансного граничного условия $\vec{v} \times \vec{E} = Z(\vec{v} \times (\vec{v} \times \vec{H}))$, где Z – поверхностный импеданс, а \vec{v} – внешняя нормаль к поверхности S_0 . Принадлежность объекта к магнитоэлектрическому типу означает, что он электродинамически эквивалентен объемным электрическим и магнитным токам поляризации с плотностями $\vec{J}_p^e(\vec{r}) = j\omega\epsilon_0(\hat{\epsilon}(\vec{r}) - \mathcal{E}\hat{I})\vec{E}(\vec{r})$, $\vec{J}_p^m(\vec{r}) = j\omega\mu_0(\hat{\mu}(\vec{r}) - \mu\hat{I})\vec{H}(\vec{r})$. Здесь $\hat{\epsilon}$, $\hat{\mu}$ – тензоры макроскопических диэлектрической и магнитной проницаемостей соответствующих периодических включений, \hat{I} – единичный тензор. Пусть такие включения в ячейке Ω_0 занимают объем V , ограниченный поверхностью S .

Периодическое внедрение означает трансляционную симметрию, т.е. наличие примитивных трансляционных векторов \vec{a}_i (периодов решетки) и векторов периода $\vec{p} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 = A\vec{n}$. Здесь \vec{n} – вектор сдвига (нумерации) ячеек с целочисленными координатами n_i , $i=1,2,3$, а A – трансляционная матрица (составленная из векторов-столбцов \vec{a}_i). ИС разбивается на ячейки Ω_N , нумеруемые вектором \vec{n} или мультииндексом $N = (n_1, n_2, n_3)$ с одинаковыми объемами $|\Omega_N|$, для которых имеет место соотношение $|\Omega_N| = |\Omega_0| = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3| = \Omega_0$. Мы считаем, что трансляционные векторы образуют правую тройку, поэтому знак модуля в их смешанном произведении можно опустить.

Для решения подобных задач наиболее удобен метод функций Грина (ФГ) периодически расположенных источников [26–32], приводящий к ИУ в одной (обычно в нулевой) ячейке Ω_0 . Такая скалярная ФГ имеет вид

$$\tilde{G}(k_0\sqrt{\varepsilon\mu}, \vec{k}, \vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{\Omega_0} \sum_{\vec{n}} \frac{\exp(\pm j(\vec{k} + \hat{g}\vec{n})(\vec{r} - \vec{r}'))}{(\vec{k} + \hat{g}\vec{n})^2 - k_0^2\varepsilon\mu} = \sum_{\vec{n}} G(k_0\sqrt{\varepsilon\mu}, \vec{r} - \vec{r}' - \vec{p}) \exp(-j\vec{n} \cdot \vec{\varphi}). \quad (1)$$

Здесь $G(k_0, \vec{r}) = (4\pi|\vec{r}|)\exp(-jk_0|\vec{r}|)$ – скалярная ФГ свободного пространства, $k_0 = \omega/c$ – волновое число, трехмерное суммирование осуществляется по вектору \vec{n} (мультииндексу N) в бесконечных пределах $-\infty < n_i < \infty$, $\hat{g} = 2\pi A^{-1}$ – тензор обратной решетки, \vec{k} – приведенный волновой вектор, связанный с вектором фазовых сдвигов на ячейку: $\vec{\varphi} = A\vec{k}$. Соответственно $\vec{k} = A^{-1}\vec{\varphi}$. Далее для простоты будем полагать, что векторы \vec{a}_i ортогональны и направлены соответственно по осям x , y и z . Тогда матрица A становится диагональной, а вид ФГ (1) упрощается [31]. ИУ для различных включений с ФГ (1) сформулированы в работе [31]. Электромагнитное поле создается источниками в виде поверхностного электрического тока \vec{J} на поверхности S_0 и токами поляризации в объеме V . Таким образом, вектор-потенциалы можно записать в форме:

$$\vec{A}^e(\vec{r}) = \int_{S_0} \tilde{G}(k_0\sqrt{\varepsilon\mu}, \vec{k}, \vec{r} - \vec{r}') \vec{J}(\vec{r}') d^2\vec{r}' + j\omega\varepsilon_0 \int_V \tilde{G}(k_0\sqrt{\varepsilon\mu}, \vec{k}, \vec{r} - \vec{r}') [\hat{\varepsilon}(\vec{r}') - \varepsilon\hat{I}] \vec{E}(\vec{r}') d^3\vec{r}', \quad (2)$$

$$\vec{A}^m(\vec{r}) = j\omega\mu_0 \int_V \tilde{G}(k_0\sqrt{\varepsilon\mu}, \vec{k}, \vec{r} - \vec{r}') [\hat{\mu}(\vec{r}') - \mu\hat{I}] \vec{H}(\vec{r}') d^3\vec{r}'. \quad (3)$$

В (2) и (3) входят полные поля. Соответственно поля, возбужденные их источниками, определяются стандартным образом:

$$\vec{E}_e(\vec{r}) = (j\omega\varepsilon_0\varepsilon)^{-1} (k_0^2\varepsilon\mu + \nabla\nabla \cdot) \vec{A}^e(\vec{r}) - \nabla \times \vec{A}^m(\vec{r}), \quad (4)$$

$$\vec{H}_e(\vec{r}) = (j\omega\mu_0\mu)^{-1} (k_0^2\varepsilon\mu + \nabla\nabla \cdot) \vec{A}^m(\vec{r}) + \nabla \times \vec{A}^e(\vec{r}). \quad (5)$$

Они, вообще говоря, могут быть дополнены до полных полей полями \vec{E}_i , \vec{H}_i , определяемыми аналогично и возбужденными сторонними источниками. Эти источники не могут находиться в конечной области, поскольку тогда нарушается условие периодичности. Они могут быть расположены периодически с соответствующими фазовыми сдвигами, и тогда мы имеем возбуждение периодической структуры периодически расположенными источниками. Будем считать, что таких источников нет. Источникам, расположенным на бесконечности, соответствуют плоские волны. Единственной плоской волной, не нарушающей периодичность, может быть волна с зависимостью $\exp(-j\vec{k}\vec{r})$. Эта волна уже входит в ФГ (как и высшие пространственные гармоники). Однако она не может быть волной среды, свободной от включений, поскольку $\vec{k}^2 \neq k_0^2\varepsilon\mu$. Т.к. рассматриваются собственные (свободные волны), амплитуду этой «дополнительной» волны следует приравнять нулю. Тогда объемно-поверхностные ИУ приобретают вид

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_e(\vec{r}), \quad \vec{H}(\vec{r}) = \vec{H}_e(\vec{r}). \quad (6)$$

Смысл записи (6) в том, что полное поле в области $\Omega_0 - V_0$ непрерывно и создается источниками внутри области V и на границе S_0 , на которой оно дополнительно удовлетворяет введенным граничным условиям. Можно показать, что для решения, удовлетворяющего ИУ (6), также выполняются условия сопряжения на границах раздела сред S . Условиями излучения здесь являются условия Флоке-Блоха, которые автоматически обеспечиваются ФГ. Гиперсингулярные ИУ (6) несколькими путями могут быть переформулированы в интегродифференциальные уравнения или в сингулярные ИУ как содержащие, так и не содержащие поверхностные интегралы.

ДИСПЕРСИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ

Далее будем исследовать ИУ в форме (6). Дисперсионное уравнение (ДУ) для собственных волн определяет зависимость $F(k_0, \vec{k}) = 0$ или $k_0 = \Phi(\vec{k})$. Указанные функции зависят также от пара-

метров, определяющих конфигурацию ИС. Для получения ДУ следует решать ИС (6) в области $V + S_0$. Введем обычным образом в V и на S_0 скалярные произведения вектор-функций:

$$\langle \vec{F}_1, \vec{F}_2 \rangle_V = \int_V \vec{F}_1^*(\vec{r}) \cdot \vec{F}_2(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad \vec{F}_1, \vec{F}_2 \in V, \quad (7)$$

$$\langle \vec{G}_1, \vec{G}_2 \rangle_{S_0} = \int_{S_0} \vec{G}_1^*(\vec{r}) \cdot \vec{G}_2(\vec{r}) d^2\vec{r}, \quad \vec{G}_1, \vec{G}_2 \in S_0. \quad (8)$$

Поверхностный ток связан с магнитным полем соотношением $\vec{J}(\vec{r}) = \vec{v}(\vec{r}) \times \vec{H}(\vec{r})$, $\vec{r} \in S_0$. Если имеются тонкие металлические включения с толщинами порядка скин-слоя, следует использовать двусторонние граничные условия. Для ФК в инфракрасном и оптическом диапазонах следует переходить от поверхностных к объемным токам для металлических включений, используя их свойства в этом диапазоне [33], что мы рассматривать не будем. Итак, решения задачи должно иметь вид вектор-функции $u = (\vec{E}, \vec{H}, \vec{J})$, определенных в девятимерном функциональном пространстве и заданных в объеме V и на поверхности S_0 . Последнюю будем считать поверхностью Ляпунова (или состоящую из конечного числа поверхностей Ляпунова). Заметим, что если $V_0 = 0$, то она разомкнута. Для разомкнутой поверхности следует вводить понятие двусторонней поверхностной плотности тока, поскольку в каждой точке вне ее контура имеется две нормали. Для функций введенного пространства определим скалярное произведение $\langle u_1, u_2 \rangle$, комбинируя (7) и (8).

$$\langle u_1, u_2 \rangle = \langle \vec{E}_1, \vec{E}_2 \rangle_V + \langle \vec{H}_1, \vec{H}_2 \rangle_V + \langle \vec{J}_1, \vec{J}_2 \rangle_{S_0}. \quad (9)$$

Сделаем замечание относительно ИУ для поверхностного тока. Оно может быть записано в виде

$$\vec{v}(\vec{r}) \times \vec{E}(\vec{r}) = \vec{v}(\vec{r}) \times \vec{E}_e(\vec{r}) = Z \vec{v}(\vec{r}) \times \vec{J}(\vec{r}), \quad \vec{r} \in S_0. \quad (10)$$

Для замкнутой поверхности $\vec{J}(\vec{r}) = \vec{J}^+(\vec{r})$ есть плотность тока на ее внешней стороне ($\vec{J}^-(\vec{r}) = 0$). Для разомкнутой поверхности следует взять $\vec{J}(\vec{r}) = \vec{J}^+(\vec{r}) + \vec{J}^-(\vec{r}) = 2\vec{J}^+(\vec{r})$. Разомкнутую поверхность можно считать предельным случаем замкнутой, сложенной по некоторому контуру. Вместо соотношения (10) можно также записать

$$\vec{J}(\vec{r}) = \vec{v}(\vec{r}) \times \vec{H}(\vec{r}) = w \vec{v}(\vec{r}) \times \vec{H}_e(\vec{r}) = Z^{-1} \vec{v}(\vec{r}) \times \vec{E}(\vec{r}) \times \vec{v}(\vec{r}), \quad \vec{r} \in S_0, \quad (11)$$

где $w = 1$ и $w = 2$ соответственно для разомкнутой и замкнутой поверхностей. Поскольку интегральное представление для плотности поверхностного тока (касательного магнитного поля) имеет вид потенциала двойного слоя, при стремлении точки наблюдения на поверхность имеется скачок, приводящий к коэффициенту 2 в (11). Представляя разомкнутую поверхность как предельный случай замкнутой и вводя двусторонний ток, получаем сокращение этого коэффициента.

Для получения ДУ введем функционал

$$\Lambda(u, k_0, \vec{k}) = \langle u, u - u_e \rangle, \quad (12)$$

в котором индексом e обозначена функция $(\vec{E}_e, \vec{H}_e, \vec{J})$. Его стационарное значение 0 достигается на точном решении задачи (6). При подстановке в (11) точного решения ДУ принимает вид

$$\Lambda(u, k_0, \vec{k}) = 0. \quad (13)$$

Для приближенного получения указанного решения пробную функцию необходимо представить в виде разложения по полной системе функций рассмотренного пространства

$$u(\vec{r}) = \sum_{m=1}^M \alpha_m u_m(\vec{r}) \quad (14)$$

и наложить условия экстремума $(\partial / \partial \alpha_m^*) \Lambda = 0$, $m = 1, 2, \dots, M$ (здесь Λ – квадратичная форма, соответствующая (12)). Тогда ДУ (13) приближенно имеет вид равенства нулю соответствующего определителя.

Рассмотрим вид матричных элементов. Оператору $\nabla \nabla \cdot$ после действия на ФГ (1) соответствует тензорный оператор (диада) $-(\vec{k} + \hat{g}\vec{n}) \otimes (\vec{k} + \hat{g}\vec{n})$, а оператору $\nabla \times$ – оператор векторного умноже-

ния $-j(\vec{k} + \hat{g}\vec{n}) \times$. Пусть ДУ имеет решение k_0, \vec{k} . Возьмем сопряженное значение от (13) и поменяем порядок суммирования, т.е. заменим $\vec{n} \rightarrow -\vec{n}$. Видно, что $k_0, -\vec{k}^*$ также является решением. Оно соответствует обратной волне. Если $Z = 0$ и проницаемости ε, μ действительные, то действительно и \vec{k} . Замена $\vec{k} \rightarrow -\vec{k}^*$ сохраняет \vec{E} и изменяет знак у \vec{H} . ДУ (13) можно расписать в нескольких развернутых формах. В случае конечного импеданса необходимо его ввести в функционал. Часто рассматривают ИС с тонкими металлическими проволочными включениями. Их удобно моделировать линейными осевыми токами, а граничные условия накладывать в точках на линии, принадлежащей боковой поверхности и имеющей касательную, параллельную касательной осевой линии. В этом случае поверхностные интегралы заменяются линейными, а в качестве малого параметра δ выступает радиус проволоки. Упрощения также получаются при отсутствии какого-либо типа включений, и особенно при только одном типе включений. Например, для диэлектрических ФК достаточно рассматривать только функции \vec{E} . Если ФК представляет собой периодические полости объема V , то им соответствует ток поляризации $\vec{J}_p^e = j\omega\varepsilon_0(1 - \varepsilon)\vec{E}$.

ГОМОГЕНИЗАЦИЯ

Развитый выше подход позволяет определить функции $\vec{E}(\vec{r}), \vec{H}(\vec{r})$ и $\vec{J}(\vec{r})$, представимые единообразно во всей бесконечной области. Например,

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{\tilde{E}}(\vec{r}) \exp(-j\vec{k}\vec{r}), \quad (16)$$

где $\vec{\tilde{E}}(\vec{r})$ – периодическая функция с периодами \vec{p} . Гомогенизация означает замену соотношений типа (16) соотношениями типа

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{\bar{E}} \exp(-j\vec{k}\vec{r}), \quad (17)$$

где $\vec{\bar{E}}$ – некое усредненное поле. В силу неоднозначности усреднения гомогенизация также неоднозначна [16,17]. Имеется несколько подходов к гомогенизации. Первый – это подбор эффективных значений $\hat{\varepsilon}_e, \hat{\mu}_e$ таким образом, чтобы параметры рассеяния плоской электромагнитной волны на полубесконечной ИС и соответствующей границе раздела вакуума с полубесконечной эффективной средой совпадали [5,10]. В силу произвольных значений поляризации и угла падения, а также из-за частотной зависимости решения задачи для ИС этот метод позволяет определить частотозависимые величины $\hat{\varepsilon}_e(\omega), \hat{\mu}_e(\omega)$. Однако из-за сложности задачи ее обычно решают для нормального падения и рассматривают приближение эффективных скалярных проницаемостей [10]. Метод может быть обобщен для дифракции на толстой пластине конечных размеров, но такая задача весьма сложна. Для ее решения методом ИУ необходимо представлять поля в пластине посредством ФГ двумерно-периодических источников [31] и сшивать их с полями двух полупространств, что в любом случае приводит к объемно-поверхностным ИУ.

Другой подход [15–18,20,21] основан на теории возмущений и базируется на разложении полей в уравнениях Максвелла по малому параметру и их усреднении по ячейке с получением уравнений в виде нулевого, первого и высших приближений. Обычно используют двухпараметрический подход с введением медленных и быстро изменяющихся координат. В качестве малого параметра используют величину \vec{a} (обычно в скалярном варианте $a_1 = a_2 = a_3 = a$), либо скалярную величину $\alpha = a/\lambda$, где λ – длина волны. В первом случае вводится быстроизменяющаяся координата $\vec{\alpha} = (x/a_1, y/a_2, z/a_3)$, по которой производится усреднение с учетом нулевого и первого приближений и обычно при нулевом фазовом сдвиге на ячейку [20]. Во втором случае ищется длинноволновая асимптотика для тензоров $\hat{\varepsilon}_e(\omega), \hat{\mu}_e(\omega)$. Она, в частности, может быть основана на вычислении векторов поляризации.

Рассмотрим подробно один из наиболее универсальных, удобных и наглядных подходов, основанный на получении решений ИУ и вычислении с их помощью тензоров электрической и магнитной поляризации на ячейку. В этом случае в силу усреднения по ячейке результаты приближенно справедливы для $\lambda > a$. При $\lambda \gg a$ они применимы с хорошей точностью. Итак, пусть $\vec{E}(\vec{r})$ и $\vec{H}(\vec{r})$ есть

решения нашего ИУ, полученные, скажем, численно при заданной частоте ω путем определения из (9) некоторого векторного корня \vec{k} . Таких решений, вообще говоря, бесконечное множество. В силу однородности задачи они еще определены с точностью до произвольного множителя, что не сказывается на окончательных результатах. Для макроскопической ИС должны выполняться соотношения

$$\vec{\bar{D}} = \varepsilon_0 \hat{\varepsilon}_e(\omega) \vec{\bar{E}} = \varepsilon_0 \hat{\varepsilon} \vec{\bar{E}} + \vec{\bar{P}}^e, \quad \vec{\bar{B}} = \mu_0 \hat{\mu}_e(\omega) \vec{\bar{H}} = \mu_0 \hat{\mu} \vec{\bar{H}} + \vec{\bar{P}}^m, \quad (18)$$

где черта означает усреднение по ячейке, \hat{I} – единичный тензор, а $\vec{\bar{P}}^e$, $\vec{\bar{P}}^m$ суть векторы электрической и магнитной поляризации единицы объема. Эти векторы обусловлены квазистатически изменяющимися дипольными зарядами и поверхностными или контурными токами. Условие квазистатичности выполняется при условии $\lambda \gg a$. Индукции определены через их амплитуды (18) аналогично (17). Заметим, что «молекулярная» поляризация магнитоэлектрической основы уже учтена параметрами ε , μ . Вклад в $\vec{\bar{P}}^e(\vec{r})$ дает электрическая дипольная поляризация от поверхностного заряда, обусловленного поверхностным током \vec{J} на металлических проводниках. Поскольку $\nabla_\tau \cdot \vec{J} = -j\omega\sigma$, где $\nabla_\tau \cdot$ – поверхностная дивергенция, а σ – поверхностная плотность заряда, то указанный вклад имеет вид

$$\vec{\bar{P}}_J^e = \frac{1}{\Omega_0 S_0} \int \vec{r} \sigma(\vec{r}) d^2\vec{r} = -\frac{j}{\omega \Omega_0 S_0} \int \vec{r} \nabla_\tau \cdot \vec{J}(\vec{r}) d^2\vec{r}. \quad (19)$$

Если поверхность S_0 плоская с границей в виде контура L , то интеграл (19) можно преобразовать. Помещая оси x, y на указанную поверхность, имеем $P_{Jz}^e = 0$,

$$P_{Jx}^e = \frac{j}{\omega \Omega_0 S_0} \int x \nabla_{xy} \cdot \vec{J}(\vec{r}) d^2\vec{r} = \frac{j}{\omega \Omega_0 L} \oint x J_y(\vec{r}) d\vec{r} - \frac{j}{\omega \Omega_0 S_0} \int J_x(\vec{r}) d^2\vec{r}.$$

Поскольку нормальная к контуру компонента J_y поверхностного тока обращается на контуре в ноль, первый интеграл исчезает. Аналогично выражается $P_{Jy}^e = 0$. Далее не составляет труда получить компоненты $\vec{\bar{P}}_J^e$ в произвольной системе координат.

Усредненные поля определим в виде

$$\vec{\bar{E}} = \frac{1}{\Omega_0 \Omega_0 - V_0} \int \vec{E}(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad \vec{\bar{H}} = \frac{1}{\Omega_0 \Omega_0 - V_0} \int \vec{H}(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (20)$$

поскольку поля внутри проводников в этих интегралах следует полагать равными нулю. Вклады в $\vec{\bar{P}}^e(\vec{r})$ и $\vec{\bar{P}}^m(\vec{r})$ от токов поляризации магнитоэлектрических включений соответственно определяются членами

$$\vec{\bar{P}}_{\hat{\varepsilon}}^e = \frac{j}{\omega \Omega_0 V} \int \vec{r} \nabla \cdot \vec{J}_p^e(\vec{r}) d^3\vec{r} = -\frac{\varepsilon_0}{\Omega_0 V} \int \vec{r} \nabla \cdot \left[\left(\hat{\varepsilon}(\vec{r}) - \hat{\varepsilon} \right) \vec{E}(\vec{r}) \right] d^3\vec{r}, \quad (21)$$

$$\vec{\bar{P}}_{\hat{\mu}}^m = \frac{j}{\omega \Omega_0 V_d} \int \vec{r} \nabla \cdot \vec{J}_p^m(\vec{r}) d^3\vec{r} = -\frac{\mu_0}{\Omega_0 V_d} \int \vec{r} \nabla \cdot \left[\left(\hat{\mu}(\vec{r}) - \hat{\mu} \right) \vec{H}(\vec{r}) \right] d^3\vec{r}. \quad (22)$$

Объемные интегралы в (21), (22) также могут быть преобразованы. В частности,

$$P_{\hat{\varepsilon}x}^e = -\frac{\varepsilon_0}{\Omega_0 S} \oint x \vec{v}(\vec{r}) \cdot \left[\left(\hat{\varepsilon}(\vec{r}) - \hat{\varepsilon} \right) \vec{E}(\vec{r}) \right] d^3\vec{r} + \frac{\varepsilon_0}{\Omega_0 V} \int \vec{x}_0 \cdot \left[\left(\hat{\varepsilon}(\vec{r}) - \hat{\varepsilon} \right) \vec{E}(\vec{r}) \right] d^3\vec{r}. \quad (23)$$

Более простой вид эти соотношения принимают для изотропных включений. Если внутри такого включения проницаемость $\tilde{\varepsilon}$ постоянна, то остается только поверхностный интеграл:

$$\vec{\bar{P}}_{\hat{\varepsilon}}^e = \frac{\varepsilon_0 (\tilde{\varepsilon} - \varepsilon) \varepsilon}{\Omega_0 \tilde{\varepsilon}} \oint \vec{r} \left(\vec{E}(\vec{r}) \cdot \vec{v}(\vec{r}) \right) d^2\vec{r}. \quad (24)$$

Для магнитной поляризации соответственно имеем

$$\vec{P}_J^m = \frac{\mu_0}{\Omega_0} \int_{S_0} \vec{r} \times \vec{J}(\vec{r}) d^2\vec{r} = \frac{\mu_0}{\Omega_0} \int_{S_0} \vec{v}(\vec{r}) \times (r_v \vec{J}(\vec{r})) d^2\vec{r}, \quad (25)$$

где $r_v = \vec{r} \cdot \vec{v}(\vec{r})$. Наконец, рассмотрим более простой случай линейного тока. Вводя уравнение непрерывности $dI(l)/dl = -j\omega\rho(l)$, где ρ – линейная плотность заряда, можем записать

$$\vec{P}_J^e = \frac{1}{\Omega_0} \int_L \vec{r}(l) \rho(l) dl = \frac{j}{\omega\Omega_0} \int_L \vec{r}(l) \frac{dI(l)}{dl} dl = \frac{-j}{\omega\Omega_0} \int_L I(l) \frac{d\vec{r}(l)}{dl} dl, \quad (26)$$

$$\vec{P}_J^m = \frac{\mu_0}{\Omega_0} \int_L \vec{r}(l) \times \vec{l}_0(\vec{r}(l)) I(l) dl. \quad (27)$$

Здесь l – длина дуги, \vec{l}_0 – единичный касательный вектор.

Гомогенизация означает, что векторы типа (17) удовлетворяют уравнениям Максвелла. В силу линейности между векторами поляризации и усредненными полями имеются линейные связи, в общем случае имеющие вид [8,25]

$$\vec{P}^e = \varepsilon_0 \hat{\kappa} \vec{E} + c^{-1} \hat{\xi} \vec{H} = \varepsilon_0 (\hat{\kappa} \vec{E} + Z_0 \hat{\xi} \vec{H}), \quad \vec{P}^m = \mu_0 \hat{\chi} \vec{H} + c^{-1} \hat{\zeta} \vec{E} = \mu_0 (\hat{\chi} \vec{H} + Z_0^{-1} \hat{\zeta} \vec{E}). \quad (28)$$

Они соответствуют бианизотропным свойствам однородной эквивалентной среды, поскольку периодические ИС в общем случае бианизотропные. Соотношения (28) могут быть представлены в нескольких формах и определяют модель среды. Они означают линейную тензорную связь каждого из полей типа (17) с другим полем и с его ротором. Соответственно для амплитуд связь имеет вид

$$\vec{E} = -\hat{\varepsilon}_e^{-1} \frac{\vec{k} \times \vec{H} + k_0 \hat{\xi} \vec{H}}{\omega \varepsilon_0}, \quad \vec{H} = -\hat{\mu}_e^{-1} \frac{\vec{k} \times \vec{E} - k_0 \hat{\zeta} \vec{E}}{\omega \mu_0}. \quad (29)$$

Волновые уравнения для амплитуд можно записать так:

$$k_0^2 \hat{\varepsilon}_e \vec{E} = \vec{k} \times \hat{\mu}_e^{-1} (\vec{k} \times \vec{E} - k_0 \hat{\zeta} \vec{E}) + k_0 \hat{\xi} \hat{\mu}_e^{-1} (\vec{k} \times \vec{E} - k_0 \hat{\zeta} \vec{E}), \quad (30)$$

$$k_0^2 \hat{\mu}_e \vec{H} = \vec{k} \times \hat{\varepsilon}_e^{-1} (\vec{k} \times \vec{H} + k_0 \hat{\xi} \vec{H}) - k_0 \hat{\zeta} \hat{\varepsilon}_e^{-1} (\vec{k} \times \vec{H} + k_0 \hat{\xi} \vec{H}). \quad (31)$$

Поскольку (30), (31) суть линейные однородные уравнения, их детерминанты должны быть равны нулю. Воспользуемся другой формой уравнений, для чего введем сингулярную кососимметричную матрицу \hat{k} , соответствующую действию оператора $\nabla \times$ [25]. Тогда уравнения Максвелла для амплитуд можно записать так [25]:

$$A \cdot \begin{pmatrix} \vec{E} \\ Z_0 \vec{H} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \hat{\varepsilon}_e & \hat{k}/k_0 + \hat{\xi} \\ \hat{\zeta} - \hat{k}/k_0 & \hat{\mu}_e \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{E} \\ Z_0 \vec{H} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (32)$$

где обозначено $Z_0 = \sqrt{\mu_0/\varepsilon_0}$. Равенство нулю определителя шестого порядка матрицы A в (32) также

дает ДУ. Если $\hat{\varepsilon}_e$ коммутирует с $\hat{k}/k_0 + \hat{\xi}$, а $\hat{\mu}_e$ коммутирует с $\hat{\zeta} - \hat{k}/k_0$, то

$\det(A) = \det(\hat{\varepsilon}_e \hat{\mu}_e - (\hat{k}/k_0 + \hat{\xi})(\hat{\zeta} - \hat{k}/k_0)) = 0$. В матричной записи имеем

$$\left[(k_0^{-1} \hat{k} + \hat{\xi}) \hat{\mu}_e^{-1} (k_0^{-1} \hat{k} - \hat{\zeta}) + \hat{\varepsilon}_e \right] \vec{E} = 0, \quad \left[(k_0^{-1} \hat{k} - \hat{\zeta}) \hat{\varepsilon}_e^{-1} (k_0^{-1} \hat{k} + \hat{\xi}) + \hat{\mu}_e \right] \vec{H} = 0, \quad (33)$$

для волновых уравнений и соответственно для ДУ:

$$\det((k_0^{-1} \hat{k} + \hat{\xi}) \hat{\mu}_e^{-1} (k_0^{-1} \hat{k} - \hat{\zeta}) + \hat{\varepsilon}_e) = 0, \quad \det((k_0^{-1} \hat{k} - \hat{\zeta}) \hat{\varepsilon}_e^{-1} (k_0^{-1} \hat{k} + \hat{\xi}) + \hat{\mu}_e) = 0. \quad (34)$$

Если $\hat{\xi} = \hat{\zeta} = 0$, то имеем модель анизотропной среды. В этом случае тензоры восприимчивостей можно определить следующим образом. Имеем соотношение

$$P_x^e / \varepsilon_0 = \hat{\kappa}_{xx} \bar{E}_x + \hat{\kappa}_{xy} \bar{E}_y + \hat{\kappa}_{xz} \bar{E}_z. \quad (35)$$

Используя другой корень \vec{k} при сохранении частоты, получаем новые значения полей и векторов поляризации. Соотношений типа (35) можно получить бесконечно много, но для недиссипативной ИС удобнее воспользоваться следующим приемом. Полагаем $k_y = k_z = 0$ и при заданной частоте из (12) находим k_x . В отсутствие потерь есть также решения $2\pi/a_1 - k_x$ и $-k_x$, эквивалентные между собой.

Затем полагаем $k_z = k_x = 0$ и определяем k_y . Наконец, при $k_x = k_y = 0$ определяем k_z . Из трех полученных соотношений типа (35) находим $\hat{\kappa}_{xx}(\omega)$, $\hat{\kappa}_{yy}(\omega)$, $\hat{\kappa}_{zz}(\omega)$. Аналогичные соотношения для других компонент позволяют определить вторую и третью строки матрицы $\hat{\kappa}(\omega)$, а также и матрицу $\hat{\chi}(\omega)$. Можно решать и переопределенные системы типа (35) с использованием регуляризации по Тихонову. Необходимо также учитывать условия симметрии. Все это позволяет снизить ошибки алгоритма. В общем бианизотропном случае (29) следует дополнительно использовать решения в виде обратных волн, либо в виде двух циркулярно поляризованных или эллиптически поляризованных волн. При этом необходимо решать системы линейных уравнений (СЛАУ) с шестью неизвестными. Рассмотренные случаи позволяют получить как минимум 6 таких уравнений, а также и переопределенные системы. Наличие потерь приводит к комплексным корням \vec{k} . Если такой корень численно найден, корень $-\vec{k}^*$ искать уже не нужно, а сразу можно использовать при вычислении средних полей.

Еще один подход может быть основан на минимальном среднеквадратичном отклонении законов дисперсии ИС и эффективной среды [31,32]. Поскольку здесь имеется произвольно задаваемый векторный комплексный параметр \vec{k} , метод позволяет определять частотозависимые тензоры с учетом физических ограничений на их элементы в широком диапазоне частот, включая и случай $\lambda < a$. Наконец, приведем подход к гомогенизации диэлектрической ИС, описываемой периодической скалярной проницаемостью $\tilde{\varepsilon}(\vec{r})$. Пусть $\bar{\varepsilon}$ – усредненное по ячейке значение этой проницаемости. Используя (16), запишем уравнения Максвелла в форме

$$\left(-j\vec{k} + \nabla\right) \times \vec{E}(\vec{r}) = -jk_0 Z_0 \vec{H}(\vec{r}), \quad \left(-j\vec{k} + \nabla\right) \times \vec{H}(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}) = jk_0 \tilde{\varepsilon}(\vec{r}) Z_0^{-1} \vec{E}(\vec{r}),$$

откуда имеем

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E}(\vec{r}) = \left(k_0^2 \tilde{\varepsilon}(\vec{r}) - \vec{k}^2\right) \vec{E}(\vec{r}) + \vec{k} \left(\vec{k} \cdot \vec{E}(\vec{r})\right) = \left[\left(k_0^2 \tilde{\varepsilon}(\vec{r}) - \vec{k}^2\right) \hat{I} + \vec{k} \otimes \vec{k}\right] \vec{E}(\vec{r}). \quad (36)$$

Следовательно, тензор $\hat{\varepsilon}(\vec{r}) = \left(\tilde{\varepsilon}(\vec{r}) - \vec{k}^2 / k_0^2\right) \hat{I} + \vec{k} \otimes \vec{k} / k_0^2$ для поля $\vec{E}(\vec{r})$ выступает в роли микроскопической диэлектрической проницаемости. Для получения $\hat{\varepsilon}_e$ нельзя непосредственно усреднять $\hat{\varepsilon}(\vec{r})$ (т.е. заменять $\tilde{\varepsilon}(\vec{r})$ на $\bar{\varepsilon}$), поскольку $\vec{E}(\vec{r})$ зависит от \vec{k} . Следует получить решение краевой задачи (36) с периодическими граничными условиями и определить усредненные поля \vec{E} и \vec{D} соответственно через $\vec{E}(\vec{r})$ и $\varepsilon_0 \hat{\varepsilon}(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r})$, т.е. найти зависящие от \vec{k} вектор-функции \vec{E} и $\tilde{\varepsilon}(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r})$. Тогда $\hat{\varepsilon}_e$ определяется из СЛАУ $\vec{D} = \varepsilon_0 \hat{\varepsilon}_e \vec{E}$ при различных \vec{k} . При решении (36) дополнительным условием является соотношение $\nabla \cdot \vec{E}(\vec{r}) - j\vec{k} \cdot \vec{E}(\vec{r}) + \vec{E}(\vec{r}) \cdot \nabla \tilde{\varepsilon}(\vec{r}) = 0$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе метода функций Грина периодических источников сформулированы интегральные и дисперсионные уравнения для линейных периодических искусственных сред в виде периодически включенных в магнитодиэлектрическую основу металлических и магнитодиэлектрических тел (в общем случае анизотропных) или полостей. Сформулированы методы и алгоритмы гомогенизации на основе вычисления тензоров поляризации ячейки, позволяющие строго сопоставлять искусственной среде однородную бианизотропную модельную среду. Предложен метод и алгоритм гомогенизации на основе минимизации невязок дисперсии искусственной среды и однородной бианизотропной модельной среды.

Приведенные общие соотношения получены без наложения ограничений на компоненты тензоров, за исключением требования неособенных матриц проницаемостей. При моделировании сред такие ограничения (в виде свойств симметрии) следует вводить исходя из физических соображений и конфигураций включений. В частности, это соотношения взаимности Онсагера-Каземира [34] для не-диссипативных неврещающихся сред в отсутствие постоянного магнитного поля, описываемых сим-

метричными тензорами проницаемостей и действительным киральным тензором $\hat{\zeta} = j\hat{\xi} = -j\hat{\zeta}^T$ [9]. В общем случае без диссипации $\hat{\varepsilon}_{eii'} = \hat{\varepsilon}_{ei'i}^*$, $\hat{\mu}_{eii'} = \hat{\mu}_{ei'i}^*$, $\hat{\xi}_{eii'} = -\hat{\xi}_{ei'i}^*$.

Список литературы

1. A. Scherer, C.C. Cheng, E. Yablonovich, V. Arbet-Engels // Lasers and Electro-Optics. 1995. Technical Digest. CLEO / Pacific Rim'95. P. 29–32.
2. D.R. Smith, W.J. Padilla, D.C. Vier, S.C. Nemat-Nasser, S. Schultz. // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 84. P. 4184–4187.
3. R.A. Shelby, D.R. Smith, S. Schultz // Science. 2001. Vol. 292. № 4. P.77–79.
4. D. R. Smith, N. Kroll. // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol.85. № 14. P.2933–2936.
5. D.R. Smith, S. Schultz, P. Markos, C.M. Soukoulis // Phys. Rev. B., Condens. Matter. 2002. Vol. 65. P. 1951041–1951045.
6. M.G. Silveirinha, C.A. Fernandes // IEEE Trans. 2005. Vol. AP-53. № 1. P. 59–69.
7. M.G. Silveirinha, C.A. Fernandes // IEEE Trans. 2005. Vol. MTT-53. № 4. P. 1418–1430.
8. С.А. Третьяков // РЭ. 1994. Т. 39. № 10. С. 1457–1470.
9. В.С. Бутылкин, Г.А. Крафтмахер // РЭ. 2005. Т. 51, № 5. С. 518–532.
10. Л. Левин “Современная теория волноводов” М.: ИЛ, 1954. 216 с.
11. W.F. Brown “Dielectrics. Handbuch der Physik XVII” Springer, Berlin. 1956.
12. W. Brown // Progress in dielectrics. 1960. Vol. 2. P. 195–225.
13. Р.А. Силин “Периодические волноводы” М.: ФАЗИС. 2004. 460 с.
14. K. Srinivasana, O. Painter, R. Colombelli, et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84. P. 4164.
15. A. Bensoussan, J.L. Lions, G.C. Papanicolaou “Homogenization in Deterministic and Stochastic Problems”. Stochastic Problems in Dynamics, ed. B.L. Clarkson, Pitman, London. 1977. P. 106–115.
16. Дж. Папаниколау “Нелинейные электромагнитные волны” М.: Мир. 1983. Гл. 9. С. 185–191.
17. Э. Санчес-Паленсия “Неоднородные среды и теория колебаний” М.: Мир. 1984. 472 с.
18. Н.С. Бахвалов, Г.П. Панасенко “Осреднение процессов в периодических средах” М.: Наука. 1984. 372 с.
19. M. El Feddi, Z. Ren, A. Razek // IEEE Trans. 1997. Vol. Magnet. – 33. № 2. P. 1382–1385.
20. Д.И. Бардзокас, А.И. Зобнин “Математическое моделирование физических процессов в композиционных материалах периодической структуры” М.: Едиториал УРСС. 2003. 377 с.
21. O. Ouchetto, S. Zouhdi, A. Bossavit, et al. // IEEE Microwave Theory and Techniques. 2006. Vol. MTT-54. № 6. Part 2. P. 2615 – 2619.
22. V.F. Howe, H. Uberall // Proc. EuMC. 1996. Prague. P. 811–915.
23. I. Tinoco, M.P. Freeman // J. Phys. Chem. 1957. Vol. 61. P. 1196–1200.
24. I. Tinoco, R.W. Woody // J. Chem. Phys. 1960. Vol. 32. p. 461.
25. R.D. Graglia, P.L.E. Uslenghi, R.E. Zich // IEEE Trans. 1991. Vol. AP-39. № 1. P. 83–90.
26. Д.Л. Иваненко, А.А. Соколов “Классическая теория поля” М.: Гостехиздат. 1951.
27. W. Kohn, N. Rostoker // Phys. Rev. 1954. Vol. 94. P. 1111.
28. И.М. Цидильковский “Электроны и дырки в полупроводниках” М.: Наука. 1972. 640 с.
29. S. Singh, W.F. Richards, J.R. Zinecker, D.R. Wilton // IEEE Trans. 1990. Vol. AP-38. № 12. P. 1958 – 1962.
30. K. Yasumoto, K. Yoshitomi // IEEE Trans. 1999. Vol. AP-47. № 6. P. 1050 – 1055.
31. М.В. Давидович // Изв. вузов. Радиофизика. Т. 49. № 2. С. 150–163.
32. М.В. Давидович “Фотонные кристаллы: функции Грина, интегродифференциальные уравнения, результаты” Саратов: изд-во Сарат. ун-та. 2005. 40 с.
33. M.A. Ordal, L.L. Long, R.J. Bell, et al. // Applied Optics. 1983. Vol. 22. № 7. P. 1099–1120.
34. E.O. Kamenetskii // IEEE Trans. 2001. Vol. AP-49. № 3. P. 361–366.

МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЦИФРОВОЙ ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ ФАЗОВЫХ ОБЪЕКТОВ

О.В.Диков, А.Ю.Абрамов, А.Б.Шиповская, В.П.Рябухо
Институт проблем точной механики и управления РАН,
Саратовский государственный университет

Рассматривается метод цифровой корреляционной интерферометрии фазовых объектов. Обсуждаются теоретические основы метода и методика проведения эксперимента. Представлены экспериментальные результа-

ты по изучению методом дифференциальной цифровой интерферометрии кинетики изменения показателя преломления системы полимер – растворитель в процессе взаимодиффузии.

В интерференционном эксперименте часто возникает проблема в интерпретации интерференционных картин, связанная с искривлением опорных интерференционных полос или появлением паразитных полос в режиме полос бесконечной ширины. Это приводит к существенному усложнению и ошибкам при обработке таких интерференционных картин. Названные эффекты обуславливаются тем, что поверхности зеркал и делительных пластин интерферометра имеют отклонения от плоскости, стекло делительных пластин и кюветы, а также поверхности контролируемых фазовых объектов имеют различного рода неоднородности. Эти неоднородности приводят к амплитудной и фазовой модуляции объектной и опорной волн и, как следствие, к появлению паразитных интерференционных полос или к искажению формы опорных полос.

Метод голографической интерферометрии [1-3], в котором реализуется интерференционное сравнение двух объектных волн, позволяет, фактически, устранить влияние дефектов оптических элементов, оптических окон и сложной микроструктуры объекта исследования. По своей сути этот метод можно отнести к дифференциальным методам интерферометрии, поскольку наблюдаемая на выходе голографического интерферометра интерференционная картина отражает отличия в оптической структуре объекта в процессе его изменения [1-3]. Однако методы голографии достаточно сложны в исполнении, требуют специализированного оборудования, высокоразрешающих фотоматериалов.

В настоящей работе рассматривается метод интерферометрии фазовых объектов с использованием классического интерферометра и цифровой записи изображений, который по своим функциональным возможностям практически аналогичен методу голографической интерферометрии фазовых объектов. Этот метод позволяет получить полосы, совпадающие по форме с интерференционными полосами, полученными в интерферометре с идеальными оптическими элементами в режиме полос бесконечной ширины. Метод заключается в цифровой записи и последующем вычитании картины высокочастотных опорных интерференционных полос без объекта и картины полос с объектом и в получении разностной картины низкочастотных полос, отражающих или структуру объекта или пространственные изменения его оптической плотности. Разностная картина формируется в результате численного вычитания картины полос возмущенной объектом, в которой образуются искривленные и смещенные интерференционные полосы, и невозмущенной картины опорных интерференционных полос. При вычитании этих картин области с искривленными полосами полностью не вычитаются и в этих местах образуются низкочастотные полосы корреляции. По форме и периоду этих полос можно судить об оптических параметрах фазового объекта.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

Для распределений интенсивностей записанных интерферограмм, образующихся на выходе интерферометра, можно записать следующие выражения:

$$I_1(x, y) = 2I_0(x, y)\{1 + V \cos[\Delta\varphi(x, y)]\}, \quad (1)$$

$$I_2(x, y) = 2I_0(x, y)\{1 + V \cos[\Delta\varphi(x, y) + \Delta\Psi(x, y)]\}, \quad (2)$$

где $I_0(x, y)$ - распределения интенсивности в интерферирующих волнах; $\Delta\varphi(x, y)$ – разность фаз интерферирующих волн, создающая систему опорных (несущих) полос конечной ширины; $\Delta\Psi(x, y)$ - фазовые возмущения, вносимые объектом; V - контраст интерференционных полос.

Для распределения интенсивности в разностном изображении можно записать

$$\Delta I(x, y) = 2I_0(x, y)V[\cos(\Delta\varphi) - \cos(\Delta\varphi(x, y) + \Delta\Psi(x, y))] = 4I_0V \sin(\Delta\varphi + \frac{\Delta\Psi}{2})\sin(\frac{\Delta\Psi}{2}). \quad (3)$$

Данное распределение интенсивности необходимо преобразовать в цифровое изображение. Положим, что созданная в интерферометре разность фаз $\Delta\varphi(x, y)$ много быстрее изменяется от координат x, y по сравнению с $\Delta\Psi(x, y)$. Для получения этого условия достаточно увеличить, например, угол наклона $\alpha/2$ одного из зеркал интерферометра и получить период несущих интерференционных по-

лос Λ существенно меньший периода ожидаемых интерференционных полос, обусловленных объектным фазовым сдвигом $\Delta\Psi(x, y)$. С математической точки зрения это означает, что период функции $|\sin(\Delta\varphi + \Delta\Psi/2)|$ в уравнении (3) будет существенно меньше периода другой функции $|\sin(\Delta\Psi/2)|$. Если период несущих полос столь мал, что они практически неразличимы глазом, то это означает, что глаз усредняет эти полосы. Формально такое усреднение можно ввести в уравнение (3) в виде усреднения по площади S , на которой функция $\Delta\varphi(x, y)$ успеваеет измениться на 2π радиан, а функция $\Delta\Psi(x, y)$ практически остается неизменной. Тогда для наблюдаемого разностного изображения с усредненным распределением интенсивности получаем выражение

$$\langle |\Delta I(x, y)| \rangle \approx 2I_0V \left| \sin\left(\frac{\Delta\Psi(x, y)}{2}\right) \right|, \quad (4)$$

где угловые скобки означают пространственное усреднение $\langle \dots \rangle = S^{-1} \iint_S \dots dx dy$.

Из уравнения (4) видно, что имеем разностное изображение в полосах конечной ширины, промодулированное синусоидальной функцией. Эту пространственную модуляцию можно назвать или картиной муаровых полос, или, точнее, картиной полос корреляции. Период функции $\left| \sin\left(\frac{\Delta\Psi(x, y)}{2}\right) \right|$ равен π радиан, следовательно, в разностном изображении будем иметь чередующиеся светлые и темные полосы, форма и положение которых определяются уравнениями:

$$\frac{\Delta\Psi(x, y)}{2} = m\pi \quad (5)$$

для темных полос,

$$\frac{\Delta\Psi(x, y)}{2} = (2m + 1)\frac{\pi}{2} \quad (6)$$

для светлых полос.

Полученные выражения показывают, что рассматриваемый метод имеет такую же чувствительность к фазовым возмущениям, что и методы классической и голографической интерферометрии [1-4].

Для эффективного использования рассматриваемого метода необходимо получить картины несущих полос как можно меньшего периода, но при этом данная система полос должна разрешаться регистрирующей цифровой системой. Поэтому для реализации метода необходимо использовать цифровые фотоаппараты или камеры с высоким пространственным разрешением.

МЕТОДИКА ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА И ЦИФРОВОЙ ОБРАБОТКИ ИНТЕРФЕРОГРАММ

В нашей работе использовали экспериментальную установку на основе интерферометра Майкельсона (рис.1) [5,6]. На начальной стадии интерферометр настраивался на режим опорных полос конечной ширины. Затем в одно из плеч интерферометра устанавливался фазовый объект. В качестве фазового объекта использовалась стеклянная кювета с исследуемой системой полимер-растворитель. Методика эксперимента состояла в следующем. Образец полимерной пленки, помещали вертикально в кювету. Затем кювету с образцом заполняли растворителем. Кювету устанавливали в одно из плеч интерферометра, настраивая его на горизонтальные полосы конечной ширины. В ходе эксперимента в кювете протекали процессы диффузионного смешения компонентов, в результате которых происходило изменение концентрации полимера и, как следствие, пространственного распределения показателя преломления контролируемой среды. В результате этого во времени изменялась пространственная фазовая модуляция объектной волны $\Delta\Psi(x, y, t)$, что приводило к изменению формы опорных интерференционных полос.

Поскольку в интерферометре Майкельсона световая волна дважды проходит через фазовый объект, то для фазовой модуляции можно записать выражение

$$\Delta\Psi(x,y,t) = \frac{2\pi}{\lambda_0} 2[n_0 + \Delta n(x,y,t)]d \quad (7)$$

где n_0 – показатель преломления растворителя; $\Delta n(x,y,t)$ - изменение показателя преломления раствора в процессе диффузионного смешения; d - толщина плоского капилляра кюветы; λ_0 - длина волны He-Ne лазера ($\approx 0,63 \text{ мкм}$).

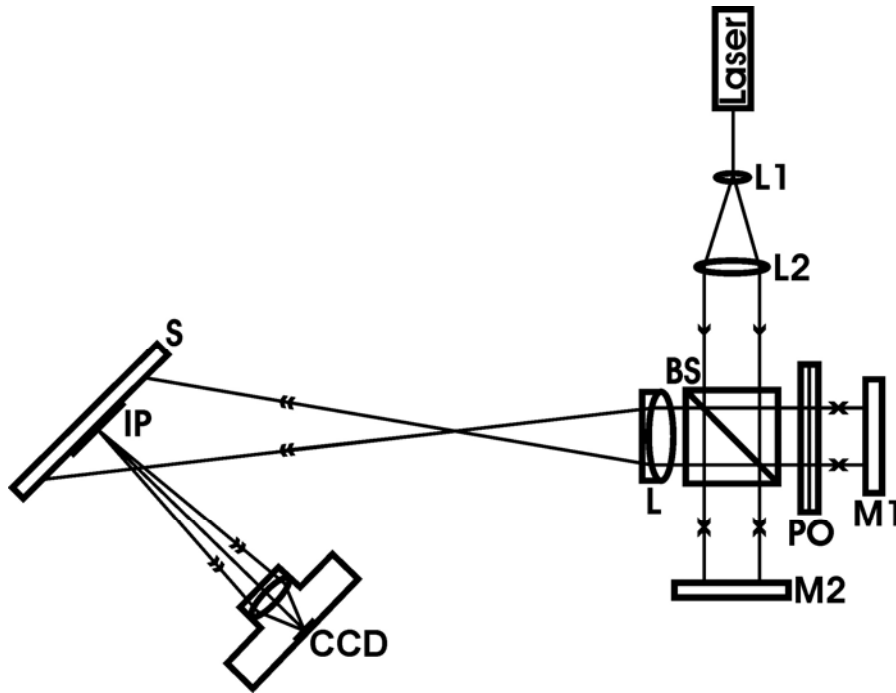


Рис.1. Схема интерферометра Майкельсона для исследования объектов: L1 и L2 - коллиimator; BS – делитель пучка; PO – кювета с фазовым объектом; M1 и M2 – плоские зеркала интерферометра; L – объектив; IP – плоскость наблюдения интерференционной картины; S – экран; CCD – камера.

Полученные цифровые кадры интерферограмм (рис.2) подвергали компьютерной обработке в графическом редакторе с целью увеличения контрастности и сглаживания спекл-эффекта, обусловленного рассеянием света на дефектах оптических поверхностях и пылинках. Расчет интерферограмм вели путем получения и анализа картины корреляционных полос. Картины корреляционных интерференционных полос получали с использованием написанной нами программы путем вычитания возмущенной и невозмущенной цифровых интерферограмм (рис.2). Данная программа работает с цифровыми изображениями как с числовыми матрицами, при этом картина муаровых полос получается в явном виде путем вычитания одной матрицы из другой, с последующим конвертированием результирующей матрицы в файл изображения.

Далее по картине корреляционных полос определяли дискретные значения фазового сдвига $\Delta\Psi_m(x_i, t_j)$.

По значениям $\Delta\Psi_m(x_i, t_j)$ с использованием приведенной выше формулы (7) рассчитывали дискретные величины изменения показателя преломления среды $\Delta n(x_i, t_j)$. Путем аппроксимации точек $\Delta n(x_i, t_j)$ функцией Гаусса получали непрерывные зависимости $\Delta n(x, t_j)$ на разных этапах процесса диффузии. На рис.3 приведены зависимости изменения показателя преломления системы в процессе растворения образца полимера в растворителе.

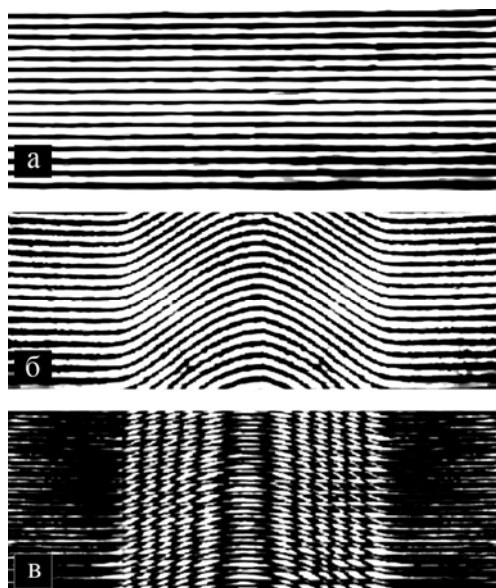


Рис.2. Пример реализация метода дифференциальной интерферометрии фазового объекта: интерференционные опорные полосы конечной ширины невозмущенной (а) и возмущенной (б) интерферограмм и результат их вычитания (в).

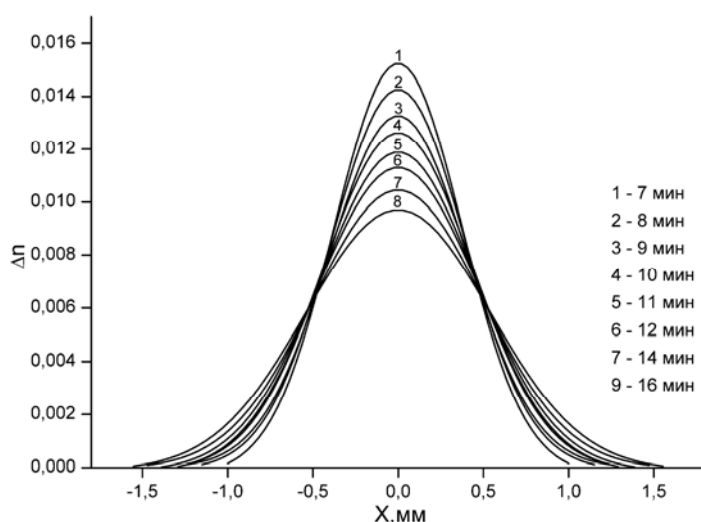


Рис.3. Пространственные распределения изменения показателя преломления системы хитозан – вода в процессе их взаимодиффузии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод цифровой дифференциальной интерферометрии позволяет исследовать фазовые объекты с использованием полос конечной ширины – опорных полос, достаточно сложной формы с достаточно высокой пространственной частотой. Выходной интерференционный сигнал в этом методе представляет собой, фактически, полосы корреляции (в другой интерпретации – муаровые полосы). Расположение и пространственная частота этих полос совпадает с полосами бесконечной ширины, вызываемых тем же возмущением фазового объекта в классической интерферометрии в отсутствие опорных полос. Поэтому картина корреляционных полос дифференциальной интерферометрии обладает наглядностью, характерной для интерференционного сигнала в полосах бесконечной ширины. По этой картине наглядно проявляется качественный характер фазовых возмущений объекта исследований. При этом, однако, как и в классической и голографической интерферометрии фазовых объектов нельзя определить знак изменений оптических параметров объекта без априорной информации об этих изменениях. Для устранения этой неоднозначности измерительной информации возможно формиро-

вание корреляционных полос конечной ширины путем введения в объектное плечо интерферометра линейного фазового сдвига для соответствующих возмущенных состояний объекта.

Рассмотренный в работе метод интерферометрии во многом аналогичен методу голографической интерферометрии двух экспозиций, в котором также вычитаются неизменяемые фазовые возмущения объектного поля и визуализируются в интерференционной картине только разностные возмущения.

В методе цифровой дифференциальной интерферометрии при обработке интерферограмм используется простое вычитание изображений этих картин. Возможен и другой подход, который заключается в обработке каждого кадра интерференционной картины, определении некоторого усредненного фазового рельефа объектной волны, а затем в формировании картины интерференции волн с установленным фазовым рельефом. Такой подход, как ожидается, позволит получить интерференционные полосы более высокого контраста, по сравнению с корреляционными полосами дифференциальной интерферометрии. В этом подходе можно исключить спекл-модуляции изображения и повысить четкость результирующей картины полос.

Работа частично поддержана грантами CRDF RUX0-006-SR-06 (ANNEX BP1M06) и РФФИ 08-08-00946-а.

Список литературы

1. Ч. Вест “Голографическая интерферометрия” М.: Мир. 1982. 504 с.
2. А.К. Бекетова, А.Ф. Белозеров, А.Н. Березин и др. “Голографическая интерферометрия фазовых объектов” М.: Наука. 1979. 232 с.
3. Н.М. Ганжерли, И.А. Маурер, П.В. Гранский // Журнал технической физики 2004. Т. 74. № 1. С. 68 – 71.
4. М. Борн, Э. Вольф “Основы оптики” М.: Наука. 1973. 760 с.
5. А. Abramov, O. Dikov, V. Ryabukho, A. Shipovskaya // Proc. of SPIE. 2006. Vol. 6165. P. 61650F-1 – 61650F-8.
6. А.Ю. Абрамов, В.П. Рябухо, А.Б. Шиповская // Журнал технической физики 2007. Т. 77. № 12. С. 45 – 50.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ЗАСЕЛЕННОСТЕЙ В АТОМЕ ВОДОРОДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Н.И. Тепер¹, В.Л. Дербов²

¹Саратовский государственный социально-экономический университет

²Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

ВВЕДЕНИЕ

Волновой пакет, представляющий собой суперпозицию ридберговских состояний водородоподобного атома с большими значениями квантовых чисел во всех степенях свободы, отличается хорошей локализацией в пространстве и может двигаться вдоль классической кеплеровской траектории на большом удалении от ядра под действием полей различной конфигурации. Такие состояния с большими значениями главного квантового числа, вследствие принципа соответствия, являются классическим пределом атома. Динамика такого пакета будет обнаруживать и классические и квантовые свойства. Для таких волновых пакетов соотношение неопределенностей минимально, поэтому они являются хорошим приближением когерентного состояния.

Возможность создания волновых пакетов с различными значениями орбитального и магнитного квантовых чисел и разной степенью локализации, подтверждалась в многочисленных публикациях и привлекла внимание большого числа исследователей: были предложены различные способы теоретического описания таких локализованных состояний [1] и методы их экспериментального получения [2-6].

Развитие новых подходов к получению локализованных волновых пакетов и исследование их свойств имеет большое значение для изучения принципа соответствия классического предела атома, установления связей между орбитами классически хаотических систем и движением квантового волнового пакета, управления поведением ридберговского электрона [8].

Формирование суперпозиции ридберговских состояний может быть достигнуто в результате взаимодействия атома в основном состоянии с коротким сильным лазерным импульсом [9-12]: в этом

случае одновременно заселяется большое число ридберговских уровней вокруг центрального уровня. 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 [9-12], он локализован по радиальной переменной и совершает осцилляции между классическими поворотными точками. Другие исследователи предполагают, что увеличение продолжительности импульса, учет переходов между соседними уровнями и, а также между стационарными состояниями и состояниями непрерывного спектра, позволяют получать волновой пакет, включающий состояния с высокими значениями орбитального квантового числа [13].

В данной работе рассматривается возможность создания волнового пакета, включающего ридберговские состояния атома водорода с высокими значениями орбитального и магнитного квантовых чисел, используя сильное лазерное поле. Для правильной оценки распределения заселенностей в результате действия импульса, учитываются переходы между стационарными состояниями и состояниями непрерывного спектра. Исследуется полученная в результате моделирования динамика заселенностей, и анализируются форма и свойства сформировавшегося волнового пакета.

ОПИСАНИЕ ИСПОЛЬЗУЕМОЙ МОДЕЛИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ПЕРЕХОДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОРОТКОГО ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСА

В предлагаемой модели для исследования возможности получения состояний с высокими значениями орбитального и магнитного квантовых чисел под действием лазерного импульса, численно решается уравнение Шредингера для амплитуд заселенностей в базисе большого числа состояний: стационарных состояний атома водорода и состояний непрерывного спектра. Для ограничения числа уравнений, непрерывный спектр задается в дискретном представлении [13], используя 40 состояний с определенной величиной энергии, для каждого значения орбитального квантового числа. В рассматриваемый диапазон непрерывного спектра включались состояния с энергией от 0 до 0.3 в атомных единицах. Для каждого такого состояния l изменялось от 1 до 10. Таким образом, для описания непрерывного спектра использовалось 400 базисных функций.

Для описания динамики стационарных состояний, в модель включались уровни со значением главного квантового числа n от 3 до 40 и основное состояние. Максимальное значение орбитального квантового числа для стационарных состояний в предлагаемой модели также ограничено 10. Всего включено 328 стационарных состояний. Внешнее поле предполагается циркулярно поляризованным: разрешены переходы с увеличением l и m на 1. Поэтому в рассматриваемой модели для всех уровней $l = m$. Для ограничения числа уравнений исследуются переходы только: между основным состоянием и ридберговскими уровнями, между дискретными уровнями и состояниями непрерывного спектра. Схема переходов, включаемых в модель, представлена на рисунке 1.

Для исследования динамики заселенностей под действием лазерного импульса использовалось численное решение уравнений для амплитуд вероятностей всех, включенных в модель состояний общим числом 728. Предполагается, что переходы не указанные на схеме не связываются полем и не учитываются, так по частоте соответствуют микроволновому диапазону, а частота внешнего поля лежит в ультрафиолетовой области.

Конечное состояние атома представим в виде суперпозиции стационарных состояний и состояний непрерывного спектра

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n \sum_{l=m} C_{nl}(t) R_{nl} Y_{l,m=l} + \sum_k \sum_{l=m} C_{kl}(t) R_{kl} Y_{l,m=l}, \quad (1)$$

где $C_{nl}(t)$ и $C_{kl}(t)$ - амплитуды заселенностей соответствующих дискретных состояний и состояний непрерывного спектра;

k - волновое число;

R_{nl} - радиальные функции стационарных состояний;

R_{kl} - радиальные функции состояний непрерывного спектра;

$Y_{l,m}$ - сферическая функция.

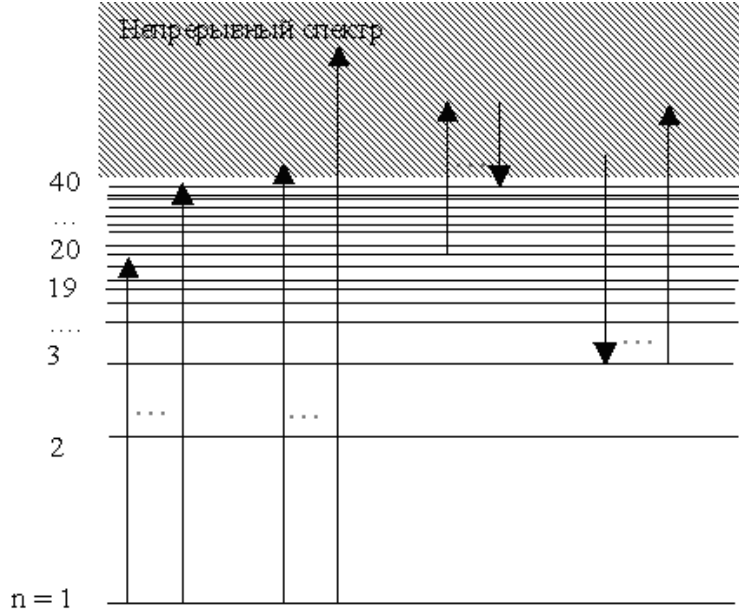


Рис. 1. Схема переходов, под действием лазерного импульса с круговой поляризацией, учитываемых в модели. Это переходы: а) из основного состояния в ридберговские с $n = 20 \div 40$ и состояния непрерывного спектра, б) из стационарных состояний в состояния непрерывного спектра и наоборот. Допускаются переходы, соответствующие правилам отбора по l и m .

Первая сумма в выражении (1) представляет стационарные состояния, вторая – состояния непрерывного спектра. Для исследования динамики заселенностей численно решались уравнения для амплитуд заселенностей соответствующих уровней:

Для основного состояния

$$\frac{dC_{10}(t)}{dt} = i \sum_{n=20}^{40} d_{10}^{n1} \text{Exp}[i(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{2})t] E(t) \cdot C_{n1}(t) + i \sum_k d_{10}^{k1} \text{Exp}[i(-E_k - \frac{1}{2})t] E(t) \cdot C_{k1}(t)$$

Для ридберговских состояний с $l = 1$

$$\frac{dC_{n1}(t)}{dt} = i d_{10}^{n1} \text{Exp}[-i(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{2})t] E(t) \cdot C_{10}(t) + i \sum_k d_{n1}^{k2} \text{Exp}[-i(-\frac{1}{n^2} - E_k)t] E(t) \cdot C_{k2}(t) \quad (2)$$

Для ридберговских состояний с $l = 2 \div 10$

$$\frac{dC_{nl}(t)}{dt} = i \sum_k d_{nl}^{kl-1} \text{Exp}[-i(-\frac{1}{n^2} - E_k)t] E(t) \cdot C_{kl-1}(t) + i \sum_k d_{nl}^{kl+1} \text{Exp}[i(-\frac{1}{n^2} - E_k)t] E(t) \cdot C_{kl+1}(t)$$

Для состояний непрерывного спектра

$$\frac{dC_{kl}(t)}{dt} = i \sum_k d_{nl-1}^{kl} \text{Exp}[-i(-\frac{1}{n^2} - E_k)t] E(t) \cdot C_{nl-1}(t) + i \sum_k d_{nl+1}^{kl} \text{Exp}[i(-\frac{1}{n^2} - E_k)t] E(t) \cdot C_{nl+1}(t),$$

где d_{nl}^{kl} - дипольные матричные элементы переходов. Для переходов между дискретными уровнями и состояниями непрерывного спектра матричные элементы рассчитывались путем интегрирования. Для переходов между стационарными состояниями – по известным формулам;

$E(t)$ - напряженность внешнего электрического поля. Огибающая импульса задается гауссовой формы $E(t) = E_0 \cdot \text{Exp}[-(2t/T)^2] \sin(\omega t)$, T - продолжительность импульса, E_0 - амплитуда импульса, ω - его частота;

E_k - энергия состояния непрерывного спектра для заданного k . Значения волнового числа k выбирались, начиная с 0 через интервал 0.02. Всего 40 значений.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Исследование динамики заселенностей под действием лазерного поля проводилось для различных продолжительностей импульса. Частота внешнего поля была выбрана резонансной к переходу между основным состоянием и ридберговским с $n = 25$. Амплитуда напряженности лазерного поля составляла $3,57 \times 10^8$ В/см. В момент включения поля атомы находились в основном состоянии с $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$. На рисунках 2 и 3 изображено действие импульса продолжительностью 5 фс.

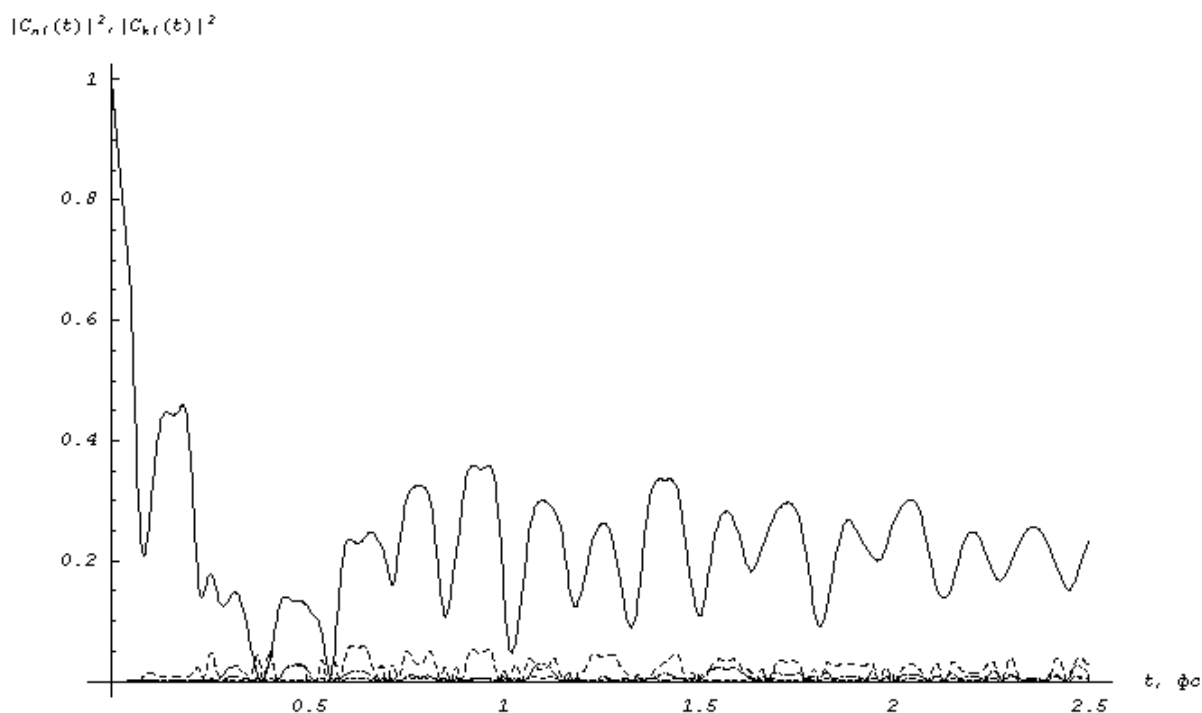


Рис.2. Динамика заселенностей под действием импульса продолжительностью 5 фс. Сплошной линией изображена заселенность основного состояния, прерывистой - заселенности четырех состояний непрерывного спектра с энергиями близкими к нулю.

На первом графике изображена заселенность основного состояния и четырех состояний непрерывного спектра с энергиями близкими к нулю. Видно, что существенная часть заселенности переносится из основного состояния в состояния непрерывного спектра. Затем происходят переходы из непрерывного спектра на дискретные уровни с различными значениями n , которые сопровождаются увеличением орбитального и магнитного квантовых чисел на 1. Такой процесс обмена заселенностей показан на рисунке 3. На графике 3 изображены уровни с $n = 3 \div 7$ и $l = 2$. Хорошо заметны осцилляции, связанные с переходами из непрерывного спектра и обратно. На начальном этапе максимально заселяется уровень с $n = 3$, затем заселенность перераспределяется между другими уровнями. Это объясняется переходами из состояния с $n = 3$ в непрерывный спектр. Под действием такого импульса существенно заселяются состояния с низкими значениями орбитального и магнитного квантовых чисел ($l = m = 2$), что соответствует результатам, полученным другими авторами [13]. Часть заселенности остается в основном состоянии.

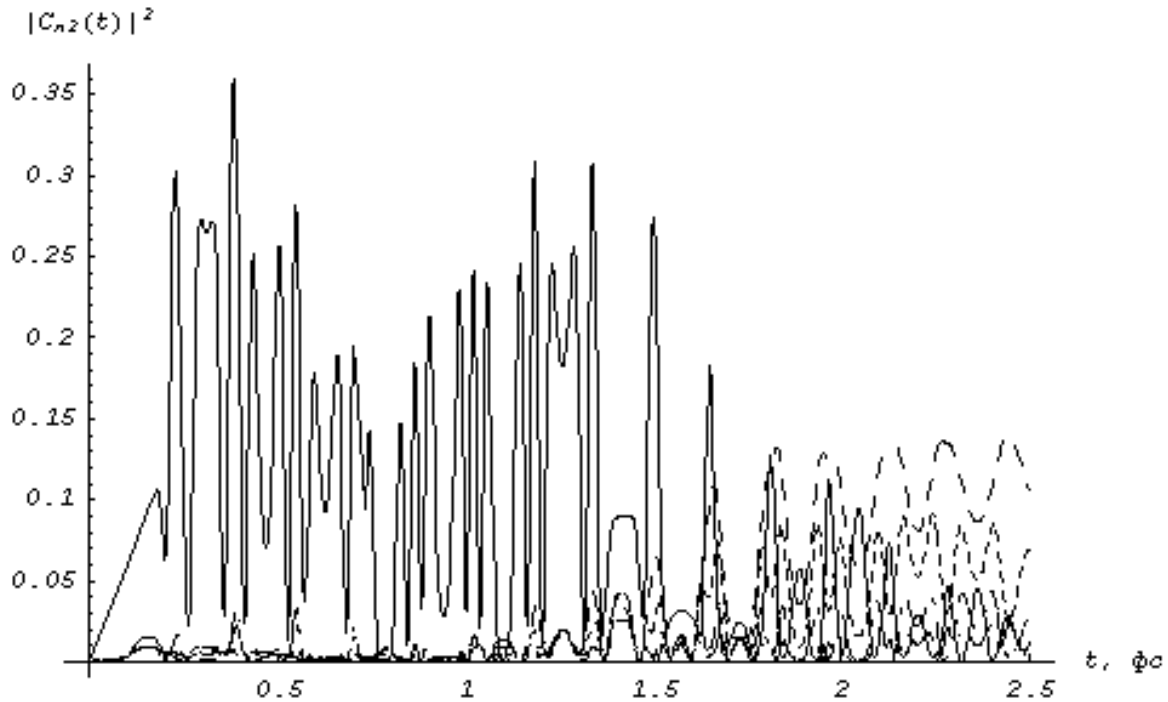


Рис. 3. Заселенность стационарных состояний с $l = 2$: сплошной линией обозначена заселенность состояния с $n = 3, l = 2$, прерывистой – состояний с $n = 4, 5, 6, 7$ и $l = 2$.

Сходная динамика заселенностей наблюдается для лазерного импульса продолжительностью 25 фс. Так как продолжительность импульса больше, происходит большее число переходов между дискретными уровнями и состояниями непрерывного спектра, - заселяются состояния с большими значениями орбитального и магнитного квантовых чисел. В конце действия импульса примерно 30% заселенности переходит в непрерывный спектр, 13% остается в основном состоянии. Остальная населенность перераспределяется между стационарными состояниями с различным значениями n, l и m . Распределение населенности в зависимости от l представлено на рисунке 4.

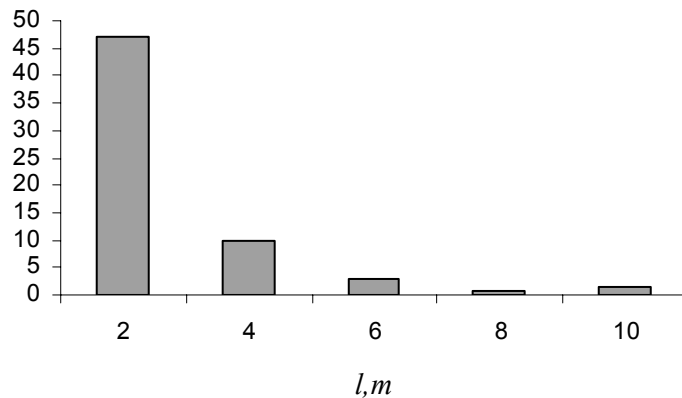


Рис.4. Распределение заселенности по l и m в процентах.

На рисунке заметен существенный вклад состояний с высокими значениями орбитального и магнитного квантовых чисел в общую заселенность сформировавшегося в результате действия импульса волнового пакета. Можно отметить, что состояния с нечетными значениями l и m (1, 3, 5, 7, 9) практически не заселяются. Это объясняется сохранением четности в системе [15]. На основе рассчитанных коэффициентов $C_{nl}(t)$ можно построить распределение плотности вероятности в пространстве. На рис. 5 такое распределение изображено в плоскости $z=0$. Видна локализация электрона по ра-

диальной переменной и отсутствие локализации по азимутальному углу, что является характерным для суперпозиции с преобладанием состояний с низкими значениями орбитального и магнитного квантовых чисел.

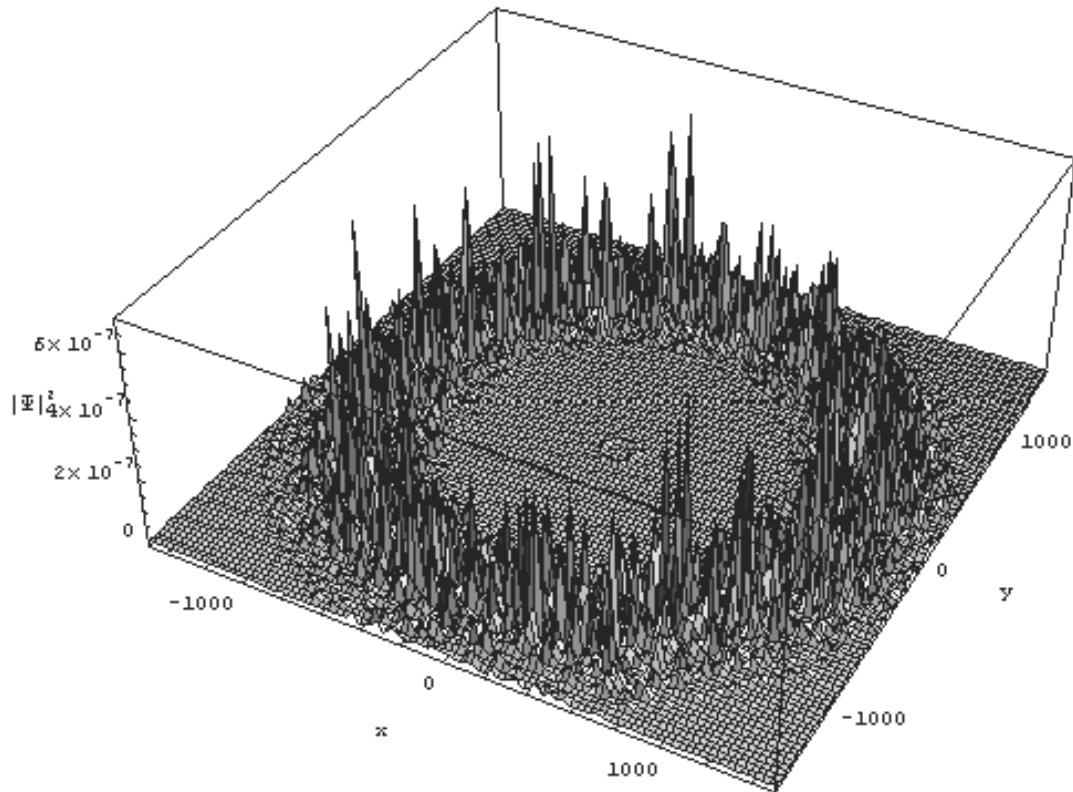


Рис. 5. Распределение плотности вероятности волнового пакета, сформированного импульсом с круговой поляризацией продолжительностью 25 фс.

В заключение можно отметить, что наблюдается рост состояний с высокими значениями орбитального и магнитного квантовых чисел с увеличением продолжительности действия импульса. Чем больше длительность импульса, тем больше происходит переходов и, следовательно, существенно увеличиваются l и m в системе. Можно предположить, что выбор подходящей продолжительности и амплитуды импульса позволит достигать высоких значений l и m , вплоть до максимальных.

Проведенное исследование показало существенное отличие результатов полученных на основе упрощенной модели, не включающей непрерывный спектр и модели с состояниями непрерывного спектра, так как значительная часть заселенности переходит в непрерывный спектр. Другое отличие состоит в том, что для связывания переходов требуются более высокие значения амплитуды поля, чем предполагалось на основании упрощенной модели. В отличие от упрощенной задачи, в предлагаемой модели практически не заселяются состояния с $l = m = 1$, что объясняется сохранением четности.

Список литературы

1. Z.D. Gaeta and C.R. Stroud. // Phys. Rev. A. 1990. Vol. 42. P. 6308.
2. Z.D. Gaeta, M.W. Noel, and C.R. Stroud, //Phys. Rev. Lett. 1994. Vol. 73. P. 636.
3. J. Bromage and C.R. Stroud. // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 83. P. 4963.
4. G. Hulet and D. Kleppner. // Phys. Rev. Lett. 1983. Vol. 51. P. 1430.
5. J. Hare, M. Gross, and P. Goy. // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 61. P. 1938.
6. C.H. Cheng, C.Y. Lee, and T.F. Gallagher. // Phys. Rev. Lett. 1994. Vol. 73. P. 3078.
7. P. Kochaski, Z. Bialynicka-Birula, and I. Bialynicki-Birula, // Phys. Rev. A. 2001. Vol. 63. P. 013811.
8. E.A. Shapiro, M. Kalinski and J.H. Eberly // J. Phys. B. 2000. Vol. 33. P. 3079.
9. G. Alber, H. Ritsch, and P. Zoller. // Phys. Rev. A. 1986. Vol. 34. P. 1058.

10. J. Parker and C.R. Strong. // Phys. Rev. Lett. 1986. Vol. 56. P. 716.
11. A. Wolde and el. // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 61. P. 2099.
12. L.D. Noordam, D.I. Duncan, and T.F. Gallagher. // Phys. Rev. A. 1992. Vol. 45. P. 4734.
13. H.M. Nilsen and J. P. Hansen. // Phys. Rev. A. 2000. Vol. 63. P. 011405.
14. Г.Бете, Э.Солпитер. “Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами” М.: Физматгиз. 1960.
15. Н.Б. Делоне, В.П. Крайнов “Атом в сильном световом поле” М.: Энергоатомиздат. 1984.

СПЕКТРАЛЬНАЯ СЕЛЕКЦИЯ И ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МУЛЬТИДОМЕННЫХ АНИЗОТРОПНЫХ СЛОЕВ

М.М. Шерман, Д.А. Яковлев
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе рассматриваются оптические свойства рассеивающих сред, состоящих из однотипных, но по-разному ориентированных двулучепреломляющих областей с размерами порядка нескольких микрометров. Такого рода структура характерна многим полимерным материалам. В определенных условиях она реализуется в жидкокристаллических слоях. Похожую, с точки зрения оптики, структуру имеют некоторые биологической ткани, например, роговой слой эпидермиса кожи человека. В ситуациях, когда отсутствует выраженный порядок в ориентации анизотропных областей, при теоретическом моделировании оптических свойств таких сред часто предполагают, что влияние анизотропии среды на ее макроскопические оптические характеристики является несущественным за счет усреднений по ориентациям доменов, и при анализе макроскопических оптических свойств среда приближенно рассматривается как изотропная и для ее описания используются модели, взятые из оптики изотропных рассеивающих сред. Оценивая применимость таких моделей, следует иметь в виду, что разупорядоченные анизотропные среды обладают некоторыми особыми свойствами, которые не имеют аналогов в оптике изотропных сред. В данной работе будут представлены два интересных оптических эффекта в анизотропных мультидоменных структурах, которые обусловлены именно наличием локальной оптической анизотропии среды и случайной ориентацией доменов.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Эффекты, о которых идет речь, наблюдались нами при просвечивании коллимированным световым пучком мультидоменных слоев нематического и холестерического жидких кристаллов [1]. В наших экспериментах мы использовали ЖК ячейки с полимерными ориентирующими слоями, задающими случайную планарную ориентацию [2-4]. В ячейках реализовалась неоднородная структура с плавным изменением ориентации ЖК в направлениях, параллельных границам слоя [2-5]. В случае нематического ЖК ориентация локальной оптической оси вдоль нормали к слою почти не менялась, в случае холестерического ЖК оптическая ось равномерно поворачивалась вокруг этой нормали. Толщина ЖК слоев в экспериментальных ячейках лежала в пределах от 4 до 12 мкм. Разность главных показателей преломления использованных ЖК материалов составляла порядка 0.2. При рассмотрении слоев в поляризационный микроскоп можно было наблюдать яркую интерференционную окраску.

Очевидно, что при падении на такую структуру поляризованного света на выходе мы будем иметь в общем случае эллиптически поляризованный свет, причем состояние поляризации будет зависеть от точки просвечивания и длины волны. То есть, характеристики выходящего света на микроскопическом уровне являются очень сложными. С учетом этого то, что мы видим в макроскопическом эксперименте, выглядит очень неожиданным (см. ниже).

ЭКСПЕРИМЕНТ

Измерения осуществлялись на оптической скамье, на которой располагались световод, доставляющий излучение от источника света, две диафрагмы, формирующие узкий коллимированный пучок, столик для крепления образца и приемная часть спектрометра Ocean Optics S2000. При про-

ведении поляризационных измерений между диафрагмами располагался поляризатор, а между образцом и приемным световодом спектрометра - анализатор.

При нормальном падении светового пучка на образец некоторая доля излучения не рассеивалась, то есть часть прошедшего через образец света представляла собой коллимированный пучок, имеющий ту же геометрию, что и падающий пучок; остальная часть прошедшего излучения диффузно рассеивалась в пределах конуса с углом порядка 5° . В наших экспериментах регистрировались характеристики коллимированной составляющей прошедшего излучения.

На рис. 1 изображена экспериментальная спектральная зависимость коэффициента коллимированного пропускания от длины волны для неполяризованного падающего света для нематической ячейки. На рис. 2 представлен спектр коэффициента коллимированного пропускания от длины волны для поляризованного падающего света для различных ориентаций поляризатора.

Как видно из рисунков 1 и 2, интенсивность коллимированной составляющей прошедшего света сильно зависит от длины волны, то есть данная структура обладает **спектрально селективными**

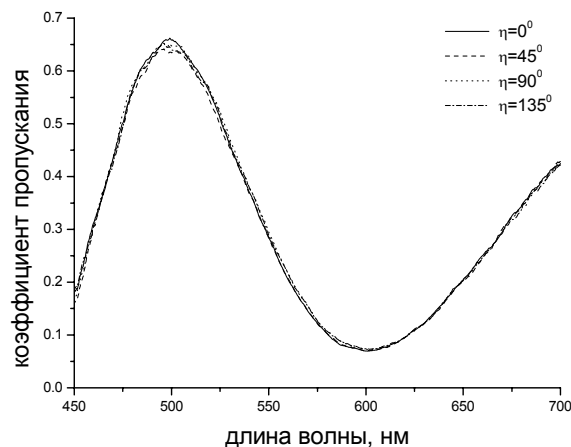
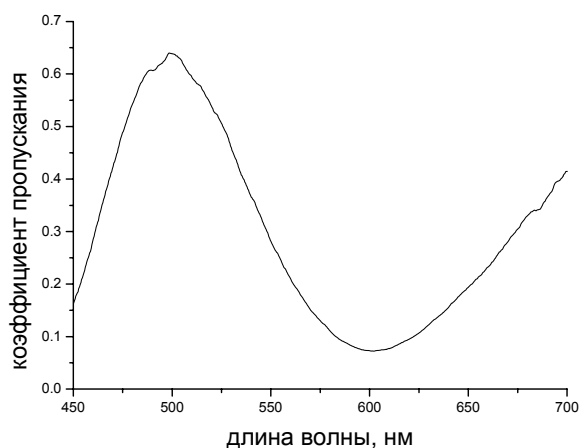


Рис. 1. Зависимость коэффициента пропускания от длины волны для неполяризованного падающего света (нематик).

Рис. 2. Зависимость коэффициента пропускания от длины волны для поляризованного падающего света (нематик).

свойствами. При этом форма спектра интенсивности прошедшего света не зависит от поляризации падающего света.

На рис. 3 и 4 изображены спектральные зависимости коэффициентов передачи исследуемых ячеек от длины волны. Коэффициенты передачи рассчитывались как отношение интенсивности света, прошедшего через систему поляризатор – образец – анализатор (при заданной ориентации поляризатора и анализатора), к интенсивности света, проходящего через систему поляризатор – анализатор при параллельном расположении их осей пропускания.

На рис. 3 показаны результаты для ячейки, заполненной нематиком. Видно, что в данном случае коллимированная составляющая является линейно поляризованной с небольшой деполаризованной добавкой. Плоскость поляризации выходящего света совпадает с плоскостью поляризации падающего света для всех длин волн.

На рис. 4 представлена зависимость коэффициентов передачи от длины волны для холестерической ячейки. Как видно из этого рисунка, и в данном случае каждая спектральная составляющая выходящего из ячейки света является линейно поляризованной, но направление поляризации, в общем случае, отличается от направления поляризации падающего света и сильно зависит от длины волны, то есть в данном случае наблюдается выраженная **дисперсия оптического вращения**: угол поворота плоскости поляризации выходящего света быстро меняется с длиной волны.

Рис. 5 представляет спектральную зависимость коэффициента пропускания от длины волны при различных ориентациях поляризатора. Из рис. 5 видно, что в этом случае коэффициент коллимированного пропускания, как и для нематической ячейки, не зависит от состояния поляризации падающего света. Спектрально селективная зависимость коэффициента присутствует, но отсутствуют такие глубокие минимумы, как для нематика.

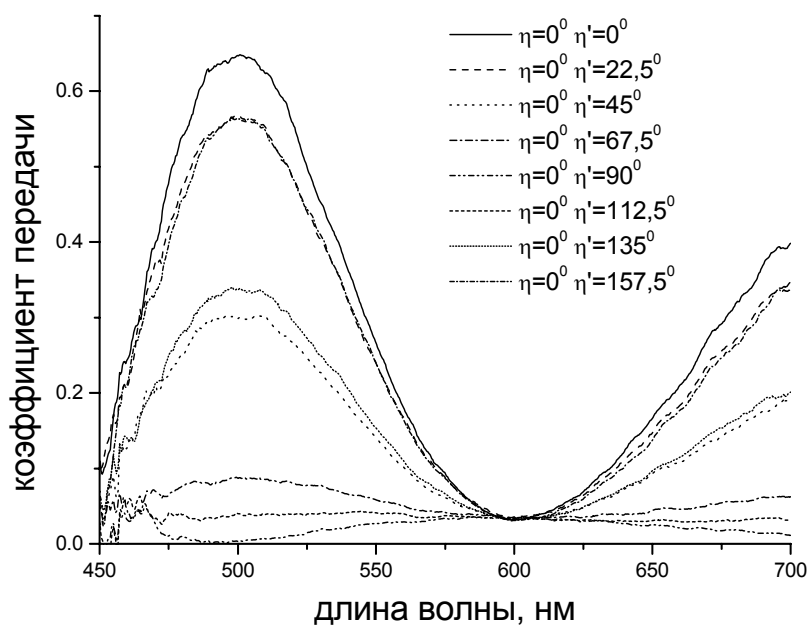


Рис. 3. Зависимость коэффициентов передачи от длины волны для нематической ячейки.

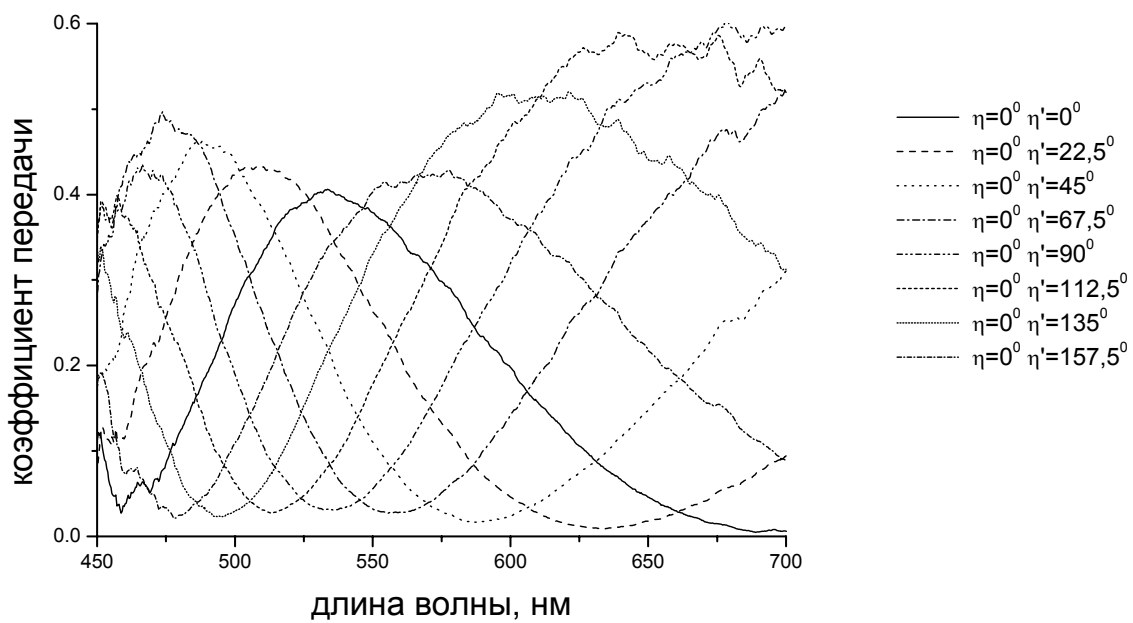


Рис. 4. Зависимость коэффициентов передачи от длины волны для холестерической ячейки.

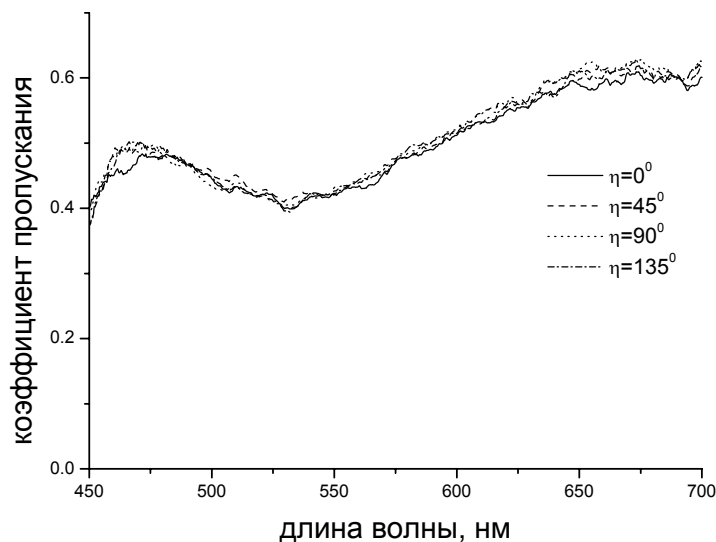


Рис. 5. Зависимость коэффициента пропускания от длины волны при различных ориентациях поляризатора для холестерической ячейки.

ТЕОРИЯ

Данные эффекты могут быть объяснены с помощью формализма матриц Джонса [6,7] в предположении, что рассматриваемые нами слои состоят из одинаковых по структуре, но по-разному ориентированных в плоскости xu доменов, причем все ориентации равновероятны. Допустим, что слой имеет бесконечную протяженность в направлениях x и y и на него в нормальном направлении падает плоская монохроматическая волна. Тогда распределение поля на выходе из системы можно представить следующим образом:

$$\mathbf{E}_t(x, y) = T(x, y)\mathbf{E}_i,$$

где \mathbf{E}_i - вектор Джонса падающего света, \mathbf{E}_t - вектор Джонса прошедшего света, $T(x,y)$ - матрица Джонса, характеризующая локальное пропускание слоя. С учетом того, что слой состоит из одинаковых по структуре, но по-разному ориентированных доменов, матрица $T(x,y)$ может быть представлена в виде:

$$T(x, y) = T_c + \hat{T}(x, y),$$

где T_c - некоторая инвариантная составляющая, не зависящая от ориентации домена и точки просвечивания, и

$$\hat{T}(x, y) = \hat{\mathbf{a}} \cos 2\alpha(x, y) + \hat{\mathbf{b}} \sin 2\alpha(x, y)$$

- зависящая от координат составляющая; здесь α - угол поворота домена, который пробегает все возможные значения, следовательно, в среднем по площади

$$\langle \hat{T}(x, y) \rangle = 0.$$

Присутствие инвариантной составляющей обуславливает тот факт, что одной из компонент поля прошедшего излучения будет плоская волна, распространяющаяся в том же направлении, что и падающая, и имеющая следующий вектор Джонса:

$$E_{tc} = T_c E_i.$$

То есть часть прошедшего света не рассеивается, чем и объясняется наличие коллимированной составляющей прошедшего света в нашем эксперименте. Более детальное рассмотрение показывает, что матрица T_c может быть представлена в виде

$$T_c = c \begin{bmatrix} a & b \\ -b & a \end{bmatrix},$$

где c - некоторый комплексный скалярный коэффициент (равный по модулю 1, если пренебречь потерями на отражение), a и b - некоторые вещественные коэффициенты. Можно заметить, что эта матрица является, с точностью до множителя, матрицей поворота. То есть коллимированная составляющая выходящего света должна иметь такой же эллипс поляризации, как у падающей волны, но этот эллипс, в общем случае, может быть повернут. Если структура домена является незакрученной, как в случае нематика,

$$a = \cos\left(\frac{\pi\Delta n L}{\lambda}\right), \quad b = 0.$$

в этом случае, поворота плоскости поляризации не должно происходить.

В случае закрученной структуры

$$a = \cos Q \cos \Phi + \frac{\Phi}{Q} \sin Q \sin \Phi, \quad b = -\cos Q \sin \Phi + \frac{\Phi}{Q} \sin Q \cos \Phi,$$

$$Q = \sqrt{G^2 + \Phi^2}, \quad G = \frac{\pi\Delta n L}{\lambda},$$

где Φ - угол закрутки структуры. То есть в данной ситуации параметр b в общем случае отличен от нуля, и происходит поворот плоскости поляризации.

Если пренебречь потерями на отражение, интенсивность коллимированной компоненты выходящего света оказывается связанной с интенсивностью падающего света следующим образом:

$$I_{tc} = (a^2 + b^2)I_i,$$

то есть коэффициент пропускания коллимированной компоненты не зависит от состояния поляризации падающего света и равен

$$t_c = a^2 + b^2.$$

Поскольку a и b зависят от длины волны, t_c в общем случае зависит от длины волны. В простейшем случае незакрученной структуры, согласно приведенным формулам,

$$t_c = \cos^2\left(\frac{\pi\Delta n L}{\lambda}\right),$$

что объясняет наблюдаемый эффект спектральной селекции.

На рис. 6, 7, 8, 9 сопоставляются экспериментальные спектры с соответствующими теоретическими зависимостями, рассчитанными по приведенным формулам. Видно хорошее качественное соответствие между экспериментальными и теоретическими данными, что подтверждает состоятельность рассмотренной теоретической модели. Как показывает анализ, можно добиться и хорошего количественного соответствия, если учесть дисперсию показателей преломления жидкого кристалла и подогнать толщину ЖК слоя.

Список литературы

1. M. M. Sherman, D. A. Yakovlev, // Proc. SPIE. 2007. Vol. 6536. P. 2007.
2. P. G. de Gennes and J. Proust "The Physics of Liquid Crystals" Clarendon Press, Oxford. 1993.
3. N.A. Clark, //Phys. Rev. Let. 1985. Vol. 55. P. 292-295.
4. N. Aryasova, A. Iljin, V. Reshetnyak, Yu. Reznikov, A. Glushchenko and J. West, // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2002. Vol. 375. P. 165-173.
5. D.A. Yakovlev, S.P. Kurchatkin, A.B. Pravdin, E.V. Gurianov, M.Y. Kasatkin, D.A. Zimnyakov // Proc. SPIE. 2003. Vol. 5067. P 64-72.
6. А. Ярив, П. Юх "Оптические волны в кристаллах" М.: Мир. 1987.
7. А. Джеррард, Дж.М. Берч "Введение в матричную оптику" М.: Наука. 1978.

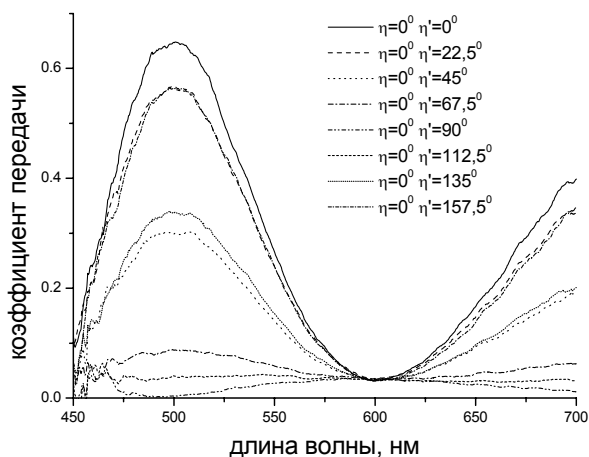


Рис. 6. Экспериментальная зависимость коэффициента передачи от длины волны для нематической ячейки.

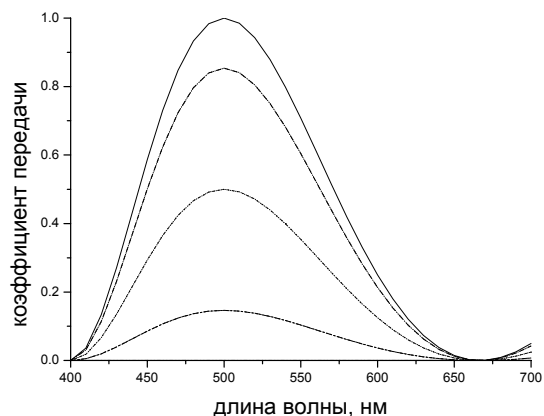


Рис. 7. Теоретическая зависимость коэффициента передачи от длины волны для нематической ячейки.

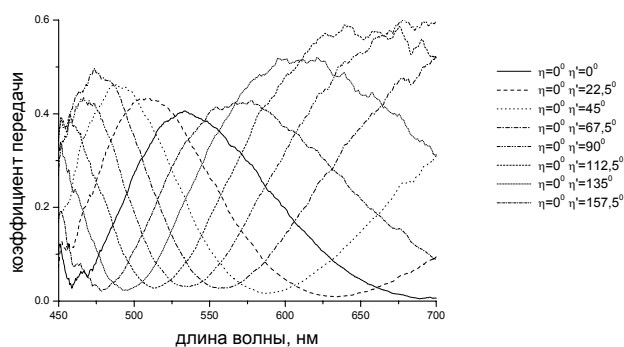


Рис. 8. Экспериментальная зависимость коэффициента передачи от длины волны для холестерической ячейки.

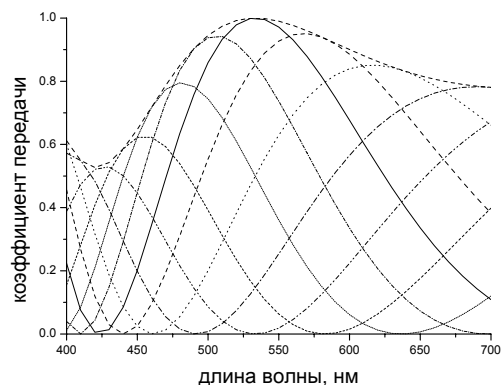


Рис. 9. Теоретическая зависимость коэффициента передачи от длины волны для холестерической ячейки.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФфуЗИИ ФОТОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ КОНТРАСТИРОВАНИЯ СИГНАЛА В НИЗКОКОГЕРЕНТНОЙ ТОМОГРАФИИ

А.А. Скапцов

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

С целью повышения эффективности контрастирования злокачественных новообразований, содержащих агенты, в качестве которых выступают золотые наночастицы и золотые наноболочки, была смоделирована трехслойная система «биоткань - слой золотых наночастиц - биоткань» методом Монте Карло. Было показано, что критерием для выбора типа и размера наночастиц служат сечения экстинкции наночастиц и альбеда. Было обнаружено, что цельные золотые наночастицы имеют в данном случае больший диагностический потенциал, чем золотые наноболочки.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, оптические свойства плазмонно-резонансных наночастиц, совместно с высокоспецифичными биомолекулами, открывают новые возможности в биомедицинской диагностике [1],

направленной доставке лекарств [2], получении оптических изображений [3], и фототермической терапии [4]. Недавно опубликованы работы [5, 6] посвященные оптимизации и применению плазмонно-резонансных наноструктур для лазерного нагрева.

Для эффективного применения плазмонно-резонансных наночастиц в биомедицинской науке и практике необходимо решение двух задач: (1) – векторная доставка плазмонно-резонансных наночастиц в требуемую область биоткани, что является задачей биомедицины, (2) – исследование оптических свойств плазмонно-резонансных наночастиц с целью выбора наиболее эффективных для диагностики и терапии, эта задача может быть отнесена к фундаментальным задачам оптики.

Применение золотых наночастиц в качестве контрастирующих агентов для низко когерентной томографии (НКТ) требует знания а priori оптических свойств наночастиц и их эффективности, а также их влияния на диффузию света в среде.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Компьютерное моделирование диффузии света в системах, содержащих золотые наночастицы, проводилось методом Монте Карло [9,10,11]. Используемый метод Монте Карло является методом прямого имитационного моделирования распространения света в среде, которая представляет собой однородное базовое вещество, в которое погружены рассеиватели. Рассеиватели могут быть произвольного размера и формы, однако в рамках данной статьи будут рассматриваться сферические частицы. Рассеиватели биоткани моделируются диэлектрическими сферами, а плазмонно-резонансные наночастицы состоят либо целиком из золота – золотые наночастицы, либо имеют диэлектрическое ядро и золотую оболочку – золотые нанооболочки.

Метод Монте Карло предполагает, что свет состоит из конечного числа статистически независимых фотонов, которые распространяются в среде. Если считать закон Бугера справедливым, то случайная реализация длины l свободного пробега фотона в среде будет определяться соотношением

$$I = I_0 e^{-\alpha l}$$

$$l = -\frac{1}{\alpha} \ln \gamma$$

где α - коэффициент экстинкции, γ - случайное число, равномерно распределенное на интервале [0,1].

Если среда состоит только из одного сорта рассеивателей, то коэффициент экстинкции равен произведению концентрации рассеивателей (ρ) на экстинкцию отдельного рассеивателя (σ). Если среда состоит из рассеивателей разных сортов, то коэффициент экстинкции равен сумме произведений концентраций рассеивателей (ρ_i) на экстинкцию отдельного рассеивателя (σ_i) данного сорта.

$$\alpha = \sum_i \rho_i \sigma_i$$

Это справедливо в случае, когда рассеиватели можно считать независимыми, т.е. находящимися друг от друга в дальней зоне [8].

Попадая в среду, фотон распространяется на длину свободного пробега. Далее разыгрывается случайное событие, определяющее, какой сорт частиц должен участвовать во взаимодействии с фотоном. Вероятность встретить в среде k -тый сорт частиц равна

$$p_k = \frac{\rho_k \sigma_k}{\sum_i \rho_i \sigma_i}$$

Определив сорт частиц, разыгрывается следующее случайное событие: рассеяние или поглощение фотона. Вероятность рассеяния (альbedo) и поглощения определяется отношением сечения рассеяния и сечения поглощения к сечению экстинкции частицы, соответственно. Если новое случайное число γ оказывается меньше данного отношения, то считается поглощение состоявшимся, и записываются координаты поглощенного фотона. Иначе выбирается новое направление распространения фо-

тона, которое определяется фазовой функцией рассеивателя.

$$\int_0^{\varphi} p(x) dx = \gamma$$

где $p(x)$ – фазовая функция, φ – новое направление фотона.

Оптические параметры: сечения рассеяния, сечения поглощения, экстинкция и фазовая функция рассчитываются по теории Ми [7]. Фотон распространяется в среде, пока либо не покинет ее, либо пока не поглотится. Для трехмерного пространства второй угол, описывающий направления распространения фотона, выбирается в зависимости от текущей поляризации фотона [9]. В данной статье поляризация фотона не учитывается, поэтому метод Монте Карло реализован для случая распространения света в плоскости, что укоряет расчеты. Поскольку исследуемые системы имеют осевую симметрию, и падающий свет считается неполяризованным, то плоскость распространения фотонов можно провести через ось симметрии произвольным образом и рассеяние света в пространстве будет иметь также осевую симметрию.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Моделирование проводилось для одной длины волны 810 нм. Исследуемые системы представляют собой трехслойную структуру бесконечных в поперечном направлении слоев конечной толщины (рис 2). Первый и третий слой представляют собой модель биоткани со сферическими рассеивателями диаметром 600 нм, и показателем преломления рассеивателей $n_r = 1,44 + 0,003i$ погруженными в диэлектрическую среду с показателем $n_{ср} = 1,33$ [11]. Концентрация рассеивателей составляет 0,1 частиц на кубический микрометр. Второй слой представляет собой смесь частиц биоткани с золотыми наночастицами, которые, в первом случае, были цельными с показателем преломления $n_z = 0,2 + 5,01i$ и диаметром 120 нм, во втором случае были золотыми наноболочками с диаметром ядра 120 нм и с толщиной золотой наноболочки 10 нм. Общий размер частицы 140 нм. Показатель преломления ядра $n_я = 1,45$; оболочки $n_о = 0,25 + 5,01i$. Концентрация частиц и в первом и во втором случае составляла 0,1 частиц на кубический микрометр.

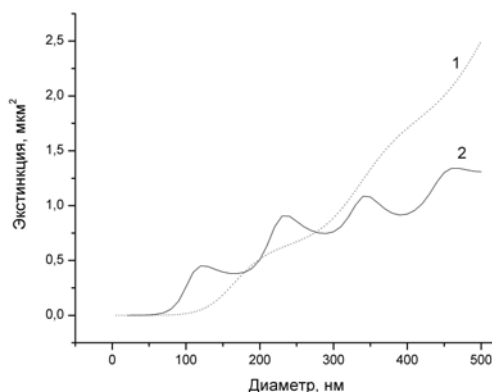


Рис.1. Зависимость экстинкции золотой наночастицы от ее диаметра. 1 – наночастица, 2 – наноболочка.

Параметры наночастиц были выбраны из следующих соображений. Экстинкция отвечает за величину части света, изъятого из пучка, чем выше экстинкция, тем больше света изъято. Поэтому экстинкция для наночастицы должна быть максимальной в пределах доступного для практики диаметра. Из рис.1 следует, что сечение наноболочки $\sigma_о = 0,452$; а наночастицы $\sigma_ч = 0,160$.

Спектр обратного рассеяния складывается из фотонов, попавших на детектор, расположенный над системой на расстоянии 1 см от поверхности, размером 1 см, центр которого совпадает с центром падения фотонов. Ширина падающего пучка 10 мкм. Количество фотонов 1000000.

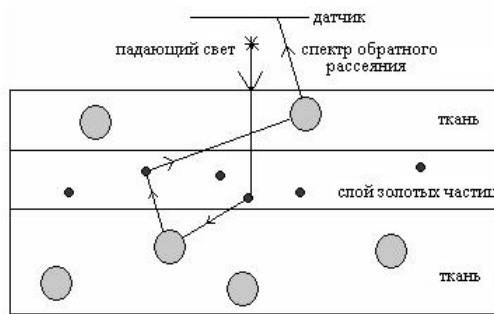


Рис.2. Схема моделированной системы

Компьютерное моделирование дало следующие результаты (рис.4 и рис.5).

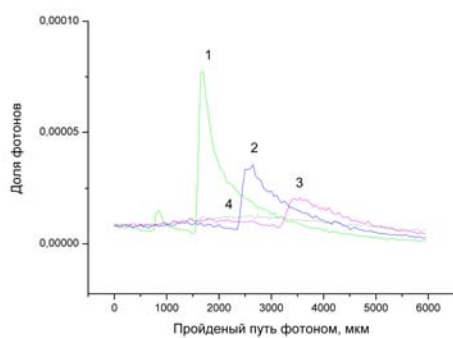


Рис.3. Зависимость доли фотонов от пути, пройденного фотоном, для системы с золотыми наноболочками, локализованными на глубинах: 1 – 800нм, 2 – 1200нм, 3 – 1600нм, 4 – без частиц.

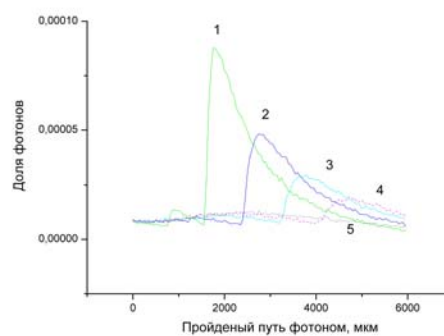


Рис.4. Зависимость доли фотонов от пути, пройденного фотоном, для системы с золотыми наночастицами, локализованными на глубинах: 1 – 800нм, 2 – 1200нм, 3 – 1600нм, 4 – 2000нм, 5 – без частиц.

Из результатов следует, что золотые наночастицы обладают большим потенциалом для контрастирования, поскольку дают вклад в спектр обратного рассеяния на больших глубинах больше, чем наноболочки. Это связано с тем, что вероятность поглощения наночастицы $a_n = 0,020$, наноболочки $a_o = 0,268$, и частицы ткани $a_T = 0,05$. Следовательно, увеличение сигнала связано с рассеивающими свойствами наночастиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено компьютерное моделирование контрастирующего эффекта золотых наночастиц при использовании низкокогерентной томографии. Проведено сравнение интенсивности сигнала обратного рассеяния для сплошных золотых частиц и сферических наноболочек.

Список литературы

1. T. Kubik, K. Bogunia-Kubik, and M. Sugisaka, // Current Pharmaceutical Biotechnology. 2005. Vol. 6. P. 17–33..
2. D. Pissuwan, S. M. Valenzuela, and M. B. Cortie // Trends in Biotechnology 2006. Vol. 24. № 2. P. 62-67.
3. C. Loo, L. Hirsch, M. Lee, E. Chang, J. West, at all // Opt. Lett. 2005. Vol. 30. P. 1012–1014.
4. X. Huang, I. H. El-Sayed, W. Qian, and M. A. El-Sayed // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. P. 2115-2120.
5. B. N. Khlebtsov, V. P. Zharov, A. G. Melnikov, V. V. Tuchin, and N. G. Khlebtsov // Nanotechnology 2006. Vol. 17. P. 5267-5279.
6. N. Harris, M. J. Ford, and M. B. Cortie // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P 10701-10707.
7. К. Борен, Д. Хафмен “Поглощение и рассеяние света малыми частицами”. М.: Мир. 1986. С. 664.
8. И.Л. Максимова, Л.П. Шубочкин // Опт. и спектр. 1991. Т. 70. № 6. С. 1276-1281
9. И.Л. Максимова, С.В. Романов, В.Ф. Изотова // Опт. и спектр. 2002. Т. 92. №6. С. 979-987
10. И.М. Соболев “Численные методы Монте Карло” М.: Наука. 1973.
11. В.В. Тучин “Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях” Саратов. 1998.

СПЕКТРОСКОПИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

ПРОГРАММА РАСЧЕТА МАСШТАБИРУЮЩИХ МНОЖИТЕЛЕЙ ДЛЯ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ

К.В. Березин, С.Н. Черняев, Н.А. Кирносов, В.И. Березин
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Результаты квантово-механических расчетов колебательных спектров молекул 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 распространенным методом коррекции является метод масштабирующих множителей Пулаи. В данной работе обсуждаются алгоритмические особенности программы для расчета масштабирующих множителей Пулаи для квантово-механических силовых полей.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время благодаря повышению производительности компьютеров и развитию теории, особенно теории функционала плотности [1], появилась возможность получать надежные силовые и электрооптические поля органических молекул, содержащих в своем составе до 100 атомов первого периода, путем проведения прямых квантово-механических расчетов с применением базовой программы (БП) [2].

В БП решение колебательной задачи осуществляется в декартовых колебательных координатах, а масштабирование квантово-механического поля реализуется в системе естественных колебательных координат, поэтому при создании обсуждаемой программы необходимо было прежде всего реализовать переход от решения колебательной задачи в декартовой системе к решению задачи в естественных координатах.

Первые три части данной работы посвящены описанию оптимального алгоритма для такого перехода, а последние две части – методу вычисления масштабирующих множителей и его программной реализации.

СВЯЗЬ ФОРМЫ КОЛЕБАНИЙ СО СМЕЩЕНИЯМИ АТОМОВ В СИСТЕМЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ КООРДИНАТ

В системе естественных координат под смещениями атомов понимаются амплитуды декартовых смещений атомов \vec{R} , которые вычисляются по формуле [3,4]

$$\vec{R} = \varepsilon \vec{B}^T (L^{-1})^T. \quad (1)$$

Здесь ε - диагональная матрица обратных масс атомов, \vec{B} - матрица b - векторов, L - матрица нормированных форм колебаний, которую называют еще матрицей нормальных колебаний, так как она связывает естественные координаты q с нормальными Q

$$q = LQ. \quad (2)$$

Умножая(1) на \vec{B} слева, получаем выражение

$$\vec{B}\vec{R} = \vec{B}\varepsilon\vec{B}^T (L^{-1})^T, \quad (3)$$

в котором первые три множителя правой части определяют матрицу кинематических коэффициентов A , которая, в свою очередь, вычисляется через матрицу форм колебаний L

$$A = \vec{B} \epsilon \vec{B}^T = LL^T. \quad (4)$$

Подставляя (4) в (3), получаем искомую связь нормированной формы колебаний со смещениями атомов

$$L = \vec{B} \vec{R} = B_x R_x + B_y R_y + B_z R_z. \quad (5)$$

При решении колебательной задачи в естественных координатах выражения для кинетической T и потенциальной V энергий в нормальных координатах Q имеют вид [5]

$$2T = \dot{Q}^T L^T A^{-1} L \dot{Q} = \dot{Q}^T E \dot{Q}, \quad (6)$$

$$2V = Q^T L^T K L Q = Q^T \Lambda Q. \quad (7)$$

Из (6) и (7) вытекают два других матричных соотношения

$$L^T A^{-1} L = E, \quad (8)$$

$$L^T K L = \Lambda. \quad (9)$$

Из (8) в качестве следствия получается соотношение (4), а в (9) используется форма колебательного уравнения вида

$$AKL = L\Lambda, \quad (8)$$

в которой Λ представляет диагональную матрицу квадратов частот колебаний ν_s^2 .

Соотношение (9) используется для нормировки формы колебаний и нормировочный множитель для s -го колебания вычисляется по формуле

$$N_s = \left(\sum_{ij} K_{ij} L_{is} L_{js} \right)^{1/2}.$$

Здесь матрица L представляет ненормированную форму колебаний, вычисляемую при решении уравнения (8).

НОРМАЛЬНЫЕ КООРДИНАТЫ В ДЕКАРТОВОЙ СИСТЕМЕ И ПРИВЕДЕННЫЕ МАССЫ

При введении нормальных координат на элементы матриц кинетической энергии T_{ij} и потенциальной энергии K_{ij} накладывается два условия [3]

$$\sum_{ij} T_{ij} S_{is} S_{jt} = M_s \delta_{st}, \quad (9)$$

$$\sum_{ij} K_{ij} S_{is} S_{jt} = M_s \nu_s^2 \delta_{st}, \quad (10)$$

где S_{is} - элементы матрицы нормальных колебаний, ν_s - частота нормального колебания, а M_s - приведенная масса нормального колебания.

При подстановке (9) и (10) в выражения для кинетической T и потенциальной V энергий в приближении малых колебаний получаем соотношения

$$2T = \sum_s M_s Q_s^2, \quad (11)$$

$$2V = \sum_s M_s \nu_s^2 Q_s^2, \quad (12)$$

которые приводят колебательную задачу к совокупности независимых гармонических осцилляторов в системе нормальных координат.

Каждому осциллятору можно поставить в соответствие силовую постоянную K_s и тогда его потенциальная энергия будет равна

$$2V_s = K_s Q_s^2. \quad (13)$$

С другой стороны из (8) мы получаем

$$2V_s = M_s \nu_s^2 Q_s^2. \quad (14)$$

Сравнивая (13) и (14), получаем связь силовой постоянной с частотой колебаний осциллятора

$$K_s = M_s \nu_s^2. \quad (15)$$

Таким образом, каждому нормальному колебанию ставится в соответствие силовая постоянная K_s , приведенная масса M_s и частота ν_s .

В различных системах координат по-разному определяются элементы матрицы кинетической энергии T_{ij} в (9), поэтому различными свойствами обладают элементы матрицы нормальных колебаний S_{ij} и различные значения имеют приведенные массы M_s .

В декартовых колебательных координатах матрица с элементами T_{ij} представлена диагональной матрицей масс атомов m_i , поэтому приведенная масса, как видно из (9), вычисляется по формуле

$$M_s = \sum_i m_i S_{is}^2. \quad (16)$$

Если (9) поделить на M_s , то получим при условии $T_{ij} = m_i \delta_{ij}$

$$\sum_i (m_i^{1/2} S_{is} / M_s^{1/2}) (m_i^{1/2} S_{jt} / M_s^{1/2}) = \sum_i S_{is}^+ S_{jt}^+ = 0, (s \neq t) \quad (17)$$

$$\sum_i (m_i^{1/2} S_{is} / M_s^{1/2})^2 = \sum_i (S_{is}^+)^2 = 1, (s = t) \quad (18)$$

где матрица S^+ с элементами

$$S_{is}^+ = m_i^{1/2} S_{is} / M_s^{1/2}$$

имеет вид

$$S^+ = \text{diag}(m_i^{1/2}) S \text{diag}(M_s^{-1/2}). \quad (19)$$

Из условий (17) и (18) видно, что матрица S^+ является ортогональной. Используя условие ортогональности

$$(S^+)^T S^+ = E,$$

получаем соотношение для матрицы нормальных колебаний S

$$S^T \text{diag}(m_i) S = \text{diag}(M_s). \quad (20)$$

Вводим матрицу смещений атомов \vec{R} с проекциями по определению

$$R_u = S_u \text{diag}(M_s^{-1/2}), (u = x, y, z) \quad (21)$$

и тогда получаем известное соотношение для смещений атомов

$$\vec{R}^T \text{diag}(m_i) \vec{R} = E. \quad (22)$$

Легко показать, что смещения атомов, вычисляемые по формуле (1) при решении колебательной задачи в естественных координатах, тоже удовлетворяют соотношению (22)

$$\vec{R}^T \text{diag}(m_i) \vec{R} = L^{-1} \vec{B} \varepsilon \vec{B}^T (L^{-1})^T = L^{-1} L L^T (L^{-1})^T = E. \quad (23)$$

Идентичность смещений атомов в двух системах координат заметно упрощает переход от решения колебательной задачи в декартовых колебательных координатах к решению колебательной задачи в естественных координатах. Данный вопрос обсуждается в следующем разделе.

Здесь же отметим, что матрица смещений атомов \vec{R} является аналогом нормированной формы колебаний L в системе естественных координат и по аналогии с соотношением (2) связывает декартовы колебательные координаты (проекции векторов смещений атомов из положения равновесия $\vec{r}(\Delta x, \Delta y, \Delta z)$) с нормальными координатами

$$\vec{r} = \vec{R} Q. \quad (24)$$

Условием нормировки смещений атомов \vec{R} является соотношение (22).

Сами же координаты в двух системах связаны между собой через посредство матрицы в-векторов

$$q = \vec{B}\vec{r}. \quad (25)$$

Если подставить (24) в (25) и использовать соотношение (5), то получим соотношение (2) в системе естественных координат

$$q = \vec{B}\vec{R}Q = LQ,$$

которое показывает, что для двух рассматриваемых систем колебательных координат выбирается один и тот же набор независимых нормальных координат Q .

Заметим, что ортогональная матрица S^+ из (19) играет ту же роль, что и матрица смещений атомов R , но для масс-взвешенных декартовых колебательных координат.

В декартовой системе выражения для кинетической T и потенциальной V энергий в нормальных координатах имеют вид, аналогичный (6) и (7) для естественных координат

$$2T = \dot{Q}^T R^T \text{diag}(m_i) R \dot{Q} = \dot{Q}^T E \dot{Q}, \quad (26)$$

$$2V = Q^T R^T K R Q = Q^T \Lambda Q. \quad (27)$$

В (26) используется соотношение (22), а в (27) - форма колебательного уравнения в декартовой системе

$$\varepsilon K R = R \Lambda, \quad (27)$$

из которой после умножения ее слева сначала на ε^{-1} , а затем на R^T , при учете (22), получается соотношение

$$R^T K R = \Lambda. \quad (28)$$

В уравнении (27) матрица обратных масс атомов ε имеет размерность $3N \times 3N$ и соответствует полному набору декартовых колебательных координат в формате $\Delta x_1, \dots, \Delta x_N, \Delta y_1, \dots, \Delta y_N, \Delta z_1, \dots, \Delta z_N$.

Соотношение (28) является весьма полезным, так как позволяет вычислять с использованием метода обобщенной инверсии силовые постоянные в декартовой системе, используя смещения атомов R , вычисленные по формуле (1) в системе естественных координат:

$$K = (R_{in}^{-1})^T \Lambda R_{in}^{-1}. \quad (29)$$

Здесь R_{in}^{-1} есть левая обратная матрица для R - матрица обобщенной инверсии. Сама же матрица R , состоящая из трех компонент R_x, R_y, R_z , имеет размерность $3N \times 3N - 6$, где N - число атомов в молекуле.

АЛГОРИТМ ПЕРЕВОДА КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЗАДАЧИ ИЗ ДЕКАРТОВЫХ КООРДИНАТ В ЕСТЕСТВЕННЫЕ

При расчете квантово-механических силовых полей в декартовых координатах с применением БП в качестве выходных данных вычисляются матрица нормальных колебаний S из (9,10), приведен-

ные массы M_s из (16) и частоты колебаний ν_s для каждого нормального колебания. При этом в БП используется формат декартовых колебательных координат, который указан ниже

$$\begin{array}{ccc} \Delta x_1 & \Delta y_1 & \Delta z_1 \\ \Delta x_2 & \Delta y_2 & \Delta z_2 \\ - & - & - \\ \Delta x_N & \Delta y_N & \Delta z_N \end{array} \cdot \quad (30)$$

Поэтому матрица нормальных колебаний S для каждого s – го нормального колебания в БП печатается в том же формате, что и координаты

$$\begin{array}{ccc} S_{1s}^x & S_{1s}^y & S_{1s}^z \\ S_{2s}^x & S_{2s}^y & S_{2s}^z \\ - & - & - \\ S_{Ns}^x & S_{Ns}^y & S_{Ns}^z \end{array} \cdot \quad (31)$$

С целью использования векторных операций типа (20-22) при расчетах, удобнее сгруппировать матрицы нормальных колебаний (31) по проекциям x,y,z с учетом всех колебаний ($n = 3N - 6$) (колебания с нулевыми частотами не учитываются). Тогда получаются координатные матрицы S_u размерности $3N \times n$ с проекциями $u=x,y,z$:

$$S_u = \begin{array}{ccc} S_{11}^u & S_{12}^u & - & S_{1n}^u \\ S_{21}^u & S_{22}^u & - & S_{2n}^u \\ - & - & - & - \\ S_{N1}^u & S_{N2}^u & - & S_{Nn}^u \end{array} \cdot \quad (32)$$

С помощью (31) формула (16) принимает вид

$$M_s = \sum_i^N m_i [(S_{is}^x)^2 + (S_{is}^y)^2 + (S_{is}^z)^2], \quad (33)$$

а с помощью (32) получаем матричное соотношение для вычисления матрицы приведенных масс

$$M = \text{diag}(M_s) = \vec{S}^T \varepsilon^{-1} \vec{S} = S_x^T \varepsilon^{-1} S_x + S_y^T \varepsilon^{-1} S_y + S_z^T \varepsilon^{-1} S_z \quad (34)$$

и простое соотношение для вычисления проекций векторов смещений атомов (21)

$$R_u = S_u M^{-1/2}, \quad (35)$$

где

$$M^{-1/2} = \text{diag}(M_s^{-1/2}) = \text{diag}\left(\frac{1}{\sqrt{M_s}}\right). \quad (36)$$

Смещения атомов R обладают универсальными свойствами, потому что они инвариантны к выбору естественных координат или их линейных комбинаций (координат симметрии).

Действительно, перейдем от исходной системы естественных координат q к системе q' с помощью преобразования

$$q' = Cq. \quad (37)$$

При этом в системе q' получим новые матрицы b - векторов и форм колебаний

$$B' = CB, \quad L' = CL. \quad (38)$$

Тогда для смещений атомов в системе q' с учетом (1) получим

$$\vec{R}' = \varepsilon \vec{B}'^T (L'^{-1})^T = \varepsilon B^T C^T (C^{-1})^T (L^{-1})^T = R. \quad (39)$$

Поэтому смещения атомов удобно использовать для перевода колебательной задачи из одной системы естественных координат в другую. В новой системе вычисляется только матрица B' из (38). По формуле (5) вычисляется матрица форм колебаний в новой системе

$$L' = B'R, \quad (40)$$

а по формуле

$$K' = (L'^{-1})^T \Lambda L'^{-1} \quad (41)$$

- силовое поле в новой системе.

Этот алгоритм удобен тем, что в новой системе отпадает необходимость в решении колебательной задачи. Кроме того, если матрица B' задана в координатах симметрии, то (40) и (41) дают результаты в координатах симметрии.

Описанный алгоритм может быть использован и для перевода колебательной задачи из декартовых координат в естественные. Он основан на расчете смещений атомов в декартовой системе по формуле (35).

Сам алгоритм складывается из следующих этапов.

1. Матрицы (31), приведенные массы M_s и частоты колебаний ν_s рассматриваются как исходные данные и берутся из выходных данных БП.
2. На их основе строятся матрицы S_u из (32) ($u = x, y, z$).
3. Создается диагональная матрица приведенных масс M из (34).
4. Вычисляются матрицы проекций смещений атомов R_u из (35).
5. В выбранной системе естественных координат вычисляются матрицы проекций b - векторов B_{nu} в независимых координатах.
6. Вычисляется матрица нормированных форм колебаний L из (5).
7. Создается диагональная матрица квадратов вычисленных частот Λ .
8. Вычисляется силовое поле K из (41) в независимых координатах.

Приведенный алгоритм можно отнести к числу оптимальных, так как 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 смещений атомов. В предложенном алгоритме дополнительно вычисляются только матрицы проекций \vec{b} -векторов B_{nu} в независимых координатах.

Описанный алгоритм легко обобщается на случай зависимых естественных координат. Если следовать приведенной выше нумерации этапов алгоритма, то это обобщение состоит в следующем.

5. В выбранной системе естественных координат вычисляются матрицы проекций \vec{b} -векторов в зависимых координатах B_{zu} .
6. Вычисляется матрица нормированных форм колебаний из (5) в зависимых координатах

$$L_z = \vec{B}_z \vec{R}. \quad (42)$$

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

$$(L_z^{-1})_{in} L_z = E.$$

7. Создается диагональная матрица квадратов вычисленных частот Λ .
8. Вычисляется силовое поле в зависимых естественных координатах

$$K_z = (L_z^{-1})_{in}^T \Lambda (L_z^{-1})_{in}. \quad (43)$$

Метод обобщенной инверсии в предложенной здесь форме позволяет вычислить матрицу силовых постоянных в зависимых координатах. Матрица K_z имеет каноническую форму [6], когда ее строки и столбцы связаны, как и в матрице кинематических коэффициентов, теми же дополнительными соотношениями, что и координаты. Заметим, что до сих пор было проблематичным вычисление силового поля в зависимых координатах в рамках традиционных вычислительных методов колебательной спектроскопии [7]. Формулы (42) и (43) снимают эту проблему, так как, если колебательная задача решена в независимых координатах, то в этих координатах можно вычислить смещения атомов по формуле (1), а затем, используя (42), (43), найти силовое поле в зависимых координатах.

МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЯ МАСШТАБИРУЮЩИХ МНОЖИТЕЛЕЙ

Масштабирование квантово-механических силовых полей выполняется по методу Пулаи [8] с применением преобразования силового поля по соотношению

$$K' = TKT, \quad (44)$$

где T является диагональной матрицей с элементами $\sqrt{t_i}$, через которые преобразуются сами силовые постоянные

$$K'_{ij} = \sqrt{t_i t_j} K_{ij} \quad (45)$$

Нами предложен матричный метод вычисления масштабирующих множителей $\sqrt{t_i}$, который отличается от общепринятых [9,10] тем, что его применение не требует вычисления производных от частот по масштабирующим множителям. В основе метода лежит матричное соотношение [11]

$$T_i = (L\Omega L^{-1})_{ii}, \quad (46)$$

которое, как видно, по диагональным элементам правой части позволяет найти элементы матрицы масштабирования, используя лишь матрицу форм колебаний молекулы L и диагональную матрицу Ω с элементами в виде отношения опытных и вычисленных частот колебаний

$$\Omega_i = \frac{\nu_i^{on}}{\nu_i^{6blч}}. \quad (46)$$

Сам вычислительный процесс для нахождения матрицы масштабирования T складывается из следующих итерационных процедур:

1. На первом шаге матрица масштабирования полагается равной единичной матрице E .
2. Масштабируется исходное квантовое силовое поле: $K1 = TKT = EKE$.
3. Решается колебательное уравнение в независимых естественных координатах с заданной матрицей кинематических коэффициентов A и исходным квантовым силовым полем $K1$: $AK1L1 = L1\Lambda1_{6blч}$. Из решения находятся нормированные формы колебаний $L1$ и вычисленные частоты колебаний $\nu1_i^{6blч}$.
4. В соответствии с выбранным отношением опытных и вычисленных частот строится диагональная матрица отношения частот $\Omega1$ с элементами $\nu_i^{on} / \nu_i^{6blч}$.
5. По (46) вычисляются элементы матрицы масштабирования: $T1_i = (L1\Omega1L1^{-1})_{ii}$.
6. Для каждой совокупности эквивалентных по масштабированию естественных координат γ вычисляется средний масштабирующий элемент

$$T1 = \sum_{j=1}^{n_\gamma} \frac{T1_j}{n_\gamma},$$

где n_γ - число естественных координат в совокупности γ ($n_\gamma = n_1, n_2, \dots, n_p$), p - число различных совокупностей эквивалентных по масштабированию координат.

7. Из средних масштабирующих элементов $T1^{(\gamma)}$ строится матрица масштабирования $T1_{cp}$ для всей молекулы.

8. Вычисляется матрица масштабирования для второго шага как произведение матрицы масштабирования предыдущего шага на $T1_{cp}$

$$T2 = ET1_{cp} \quad (47)$$

На втором шаге с помощью $T2$ вычисляется силовое поле: $K2 = T2K1T2$.

Решается колебательное уравнение: $AK2L2 = L2\Lambda2_{6blч}$.

Вычисляются элементы матрицы отношения частот: $\Omega2_i = \nu_i^{on} / \nu2_i^{6blч}$.

Находятся элементы матрицы масштабирования: $T2_i = (L2\Omega2L2^{-1})_{ii}$.

Проводится их усреднение в пределах каждой эквивалентной по масштабированию совокупности координат: $T2^{(\gamma)} = \sum_{j=1}^{n_\gamma} \frac{T2_j}{n_\gamma}$.

Из средних масштабирующих элементов $T2^{(\gamma)}$ строится матрица масштабирования $T2_{cp}$ для всей молекулы.

Вычисляется матрица масштабирования для третьего шага как произведение матриц масштабирования первого шага на $T2_{cp}$

$$T3 = T1_{cp} T2_{cp}. \quad (48)$$

Описанный матричный итерационный метод является сходящимся благодаря условиям (47), (48).

Если при масштабировании используются частоты колебаний изотопозамещенных молекул, то вводится дополнительное усреднение элементов матрицы масштабирования по изотопам. На шестом шаге процедуры находится средний масштабирующий элемент матрицы масштабирования для m изотопов

$$T1_{изом}^{(\gamma)} = \sum_{s=1}^m \frac{T2_s^{(\gamma)}}{m},$$

а на седьмом шаге процедуры матрица масштабирования $T1_{cp}$ строится из средних элементов матрицы масштабирования для изотопов $T1_{изом}^{(\gamma)}$.

В системе зависимых естественных координат матрица нормированной формы колебаний L в (46) становится особенной из-за условия нормировки, так как нормировочный множитель для зависимых колебаний, имеющих нулевые частоты, тоже становится нулевым. Анализ этой проблемы показал, что в случае зависимых координат вместо L в (46) можно использовать ненормированную форму колебаний, т.е. собственные векторы колебательной задачи S_z в зависимых естественных координатах. Векторы S_z находятся из преобразования подобия

$$S_z^{-1}(A_z K_z)S_z = \Lambda \quad (49)$$

и по определению обратная матрица S_z^{-1} существует.

В связи с этим основное соотношение итерационного метода (46) легко обобщается на случай зависимых координат и принимает вид

$$T_i = (S_z \Omega S_z^{-1})_{ii}. \quad (50)$$

Матрица Ω содержит дополнительно отношения нулевых частот для зависимых колебаний, которые полагаются равными единице.

ПРОГРАММА РАСЧЕТА МАСШТАБИРУЮЩИХ МНОЖИТЕЛЕЙ

Описанные выше алгоритмы реализованы в виде общей программы расчета масштабирующих множителей для квантово-механических силовых полей. Кроме выходных данных из БП, в программе используются опытные частоты колебаний, на основе которых вычисляются масштабирующие множители и само силовое поле молекулы, а также частоты и формы колебаний молекулы в первом приближении.

В связи с тем, что масштабирующий множитель может относиться не к одной естественной координате, а к целой совокупности естественных координат эквивалентных по масштабированию, потребовалась процедура построения матрицы эквивалентности, в которой всем координатам одной совокупности ставится в соответствие один номер.

Число элементов в матрице T_i равно числу естественных координат. Чтобы учесть структурные особенности молекулы все естественные координаты разбиваются на *эквивалентные совокупности по масштабированию* подобно тому, как в симметричных молекулах все естественные координаты разбиваются на *эквивалентные совокупности по симметрии*. Эти совокупности могут совпадать, но совокупность по масштабированию может содержать и большее число координат. Ниже на рис.1

приведен пример такого разбиения с учетом симметрии для естественных координат молекулы s-тетразина и показана матрица эквивалентности, вводимая в программу для расчета.

Матрица эквивалентности представляет собой столбцовую матрицу с номерами масштабирующих множителей для всех естественных координат. Если координаты объединены в одну совокупность по масштабированию, то им в матрице эквивалентности соответствует один и тот же номер. Как видно из рис. 1, в s-тетразине введено 9 масштабирующих множителей.

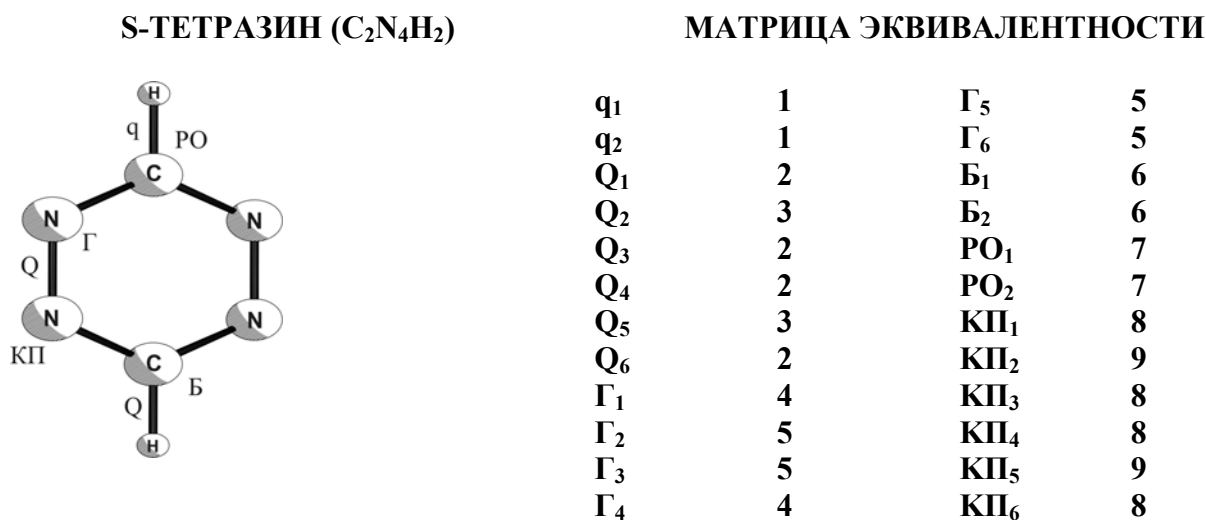


Рис. 1. Естественные координаты q, Q, Г, Б, РО, КП и матрица эквивалентности s-тетразина

Для больших молекул с числом атомов более 100 число зависимых естественных координат (число элементов матрицы эквивалентности) может превышать тысячу. Создавать такую матрицу вручную становится проблематичным. Поэтому с целью автоматизации процесса построения матрицы эквивалентности были введены индексы эквивалентности, которые вычисляются для деформационных координат на основе масс атомов и атомных номеров в таблице Менделеева для атомов, образующих координату, а для валентных координат дополнительно учитывается порядок связи. Для этого в программу введена таблица ковалентных радиусов атомов [12], которая указана ниже.

Таблица.
Ковалентные радиусы атомов (ангстремы)

АТОМ	ОДИ-НАРНАЯ СВЯЗЬ	ДВОЙ-НАЯ СВЯЗЬ	ТРОЙ-НАЯ СВЯЗЬ	АТОМ	ОДИ-НАРНАЯ СВЯЗЬ	ДВОЙ-НАЯ СВЯЗЬ	ТРОЙ-НАЯ СВЯЗЬ
H	0.30	-	-	S	1.04	0.95	-
B	0.88	0.76	0.68	Cl	0.99	-	-
C	0.77	0.67	0.60	As	1.21	1.11	-
N	0.70	0.61	0.55	Se	1.17	1.08	-
O	0.66	0.57	-	Br	1.14	-	-
F	0.64	-	-	Sn	1.40	1.30	-
Si	1.17	1.07	1.00	Te	1.37	1.28	-
P	1.10	1.00	0.93	J	1.33	-	-

Процедура автоматизированного построения матрицы эквивалентности основана на следующих трех программах:

программа KRad построения ковалентных радиусов для одинарных, двойных и тройных связей атомов.

программа NKR определения типов связей.

программа ZASV построения матрицы порядков связей.

В качестве примера работы процедуры автоматизированного построения матрицы эквивалентности на рис.2 приведены порядки связей в акридоне, вычисленные по программе.

Из рис.2 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 процедуры. Для валентных связей акридона автоматически было введено 6 масштабирующих множителей- 3 для кольцевых связей и 3 для внешних связей. Всего для акридона вводилось 132 естественные координаты. Полное же число автоматически введенных масштабирующих множителей составило 17.

В заключение отметим, что программа прошла успешную апробацию на примере масштабирования квантово-механических силовых полей, полученных методом функционала плотности B3LYP с различными наборами гауссовых функций для молекул N- окиси пиридина, порфина, тетразапорфина и ряда других соединений.

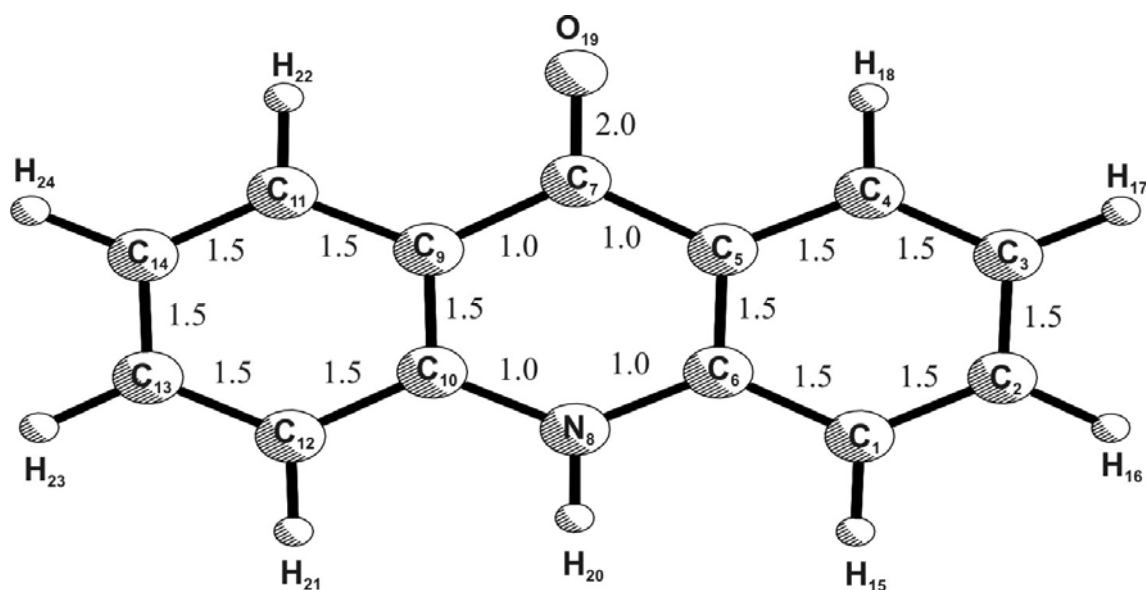


Рис.2. Порядки связей в акридоне, вычисленные по программе (порядок связи указан рядом со связью)

ВЫВОДЫ

Представлена структура программы расчета масштабирующих множителей для квантово-механических силовых полей и моделирования колебательных спектров многоатомных молекул. Описаны оптимальный алгоритм перевода колебательной задачи из декартовых координат в естественные и процедура автоматизированного построения матрицы эквивалентности для масштабирования силового поля. Эффективность алгоритма и процедуры продемонстрированы на примере молекулы акридона.

Список литературы

1. В. Кон // Усп. Физ. Наук. 2002. Т.172. №3. С.336-348.
2. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.V. Schlegel et al. Gaussian 03; Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2003.
3. М.В. Волькенштейн, М.А. Ельяшевич, Б.И. Степанов “Колебания молекул” Т.1,2. М.,-Л.: ГИТТЛ. 1949. 1200с.
4. Л.М. Сverdlov, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов “Колебательные спектры многоатомных молекул”Л.: Наука.1970. 559с.
5. Е. Вильсон, ДЖ. Дешиус, П. Кросс “Теория колебательных спектров молекул” М.: ИЛ. 1960. 357с.
6. Г.М. Курамшина,Ф. Вэйхолд, И.В. Кочиков и др. //Журн. физ. хим. 1994. Т. 68.№ 3. С. 401-414.
7. Л.С. Маянц “Теория и расчет колебаний молекул” М.: Изд. АН СССР. 1960. 526с.

8. P. Pulay, G. Fogarasi, G. Pongor, J.E. Boggs, A. Vargha //J. Am. Chem. Soc. 1983. Vol.105. P. 7037-7047.
9. С.В. Краснощек, А.В. Абраменков, Ю.Н. Панченко //Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. 1985. Т.26. №1. С.29-33.
10. J. Baker, A.A. Jarzecki, P. Pulay //J. Phys. Chem. A.1998. Vol. 102. P.1412-1424.
11. К.В. Березин //Оптика и спектр. 2003. Т.94. №3. С. 309-314.
12. С. Мидзусима С. “Строение молекул и внутреннее вращение” М.: ИЛ. 1957.263с.

ПРОГРАММА РАСЧЕТА ЭФФЕКТИВНЫХ СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ МОЛЕКУЛ

К.В. Березин, С.Н. Черняев, Н.А. Киринос, В.И. Березин
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Обсуждается перспективность применения метода линейного масштабирования частот для интерпретации колебательных спектров сложных молекул. Разработан алгоритм и создана программа, которая позволяет в сочетании этого метода с методом масштабирования квантово-механических силовых полей Пулаи вычислять эффективные силовые поля сложных молекул без привлечения экспериментальных данных.

ВВЕДЕНИЕ

Решение колебательной задачи для многоатомных молекул методами квантовой механики приводит в силу приближенности самих методов к систематическому завышению вычисленных частот колебаний по отношению к экспериментальным. Это влечет за собой необходимость решения обратной колебательной задачи с привлечением эксперимента. Однако в последнее время стали развиваться эффективные методы предсказания вычисленных частот (эффективных частот) на базе квантовых расчетов, например, метод линейного масштабирования частот. Поэтому появилась возможность вычислять чисто теоретически силовые поля (эффективные силовые поля) молекул без привлечения эксперимента путем использования эффективных частот при решении обратной колебательной задачи. В данной работе обсуждается программа для расчета эффективных силовых полей многоатомных молекул с привлечением метода линейного масштабирования частот.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА ЛИНЕЙНОГО МАСШТАБИРОВАНИЯ ЧАСТОТ

Впервые в [1] было показано, что отношение колебательных частот, полученных в рамках метода теории функционала плотности (DFT-приближения), к соответствующим экспериментальным частотам для широкого класса многоатомных молекул подчиняется простому эмпирическому соотношению

$$\frac{\nu_{on}}{\nu_{выч}} = a\nu_{выч} + b \quad (1)$$

где ν_{on} , $\nu_{выч}$ - опытные и вычисленные частоты, a и b - коэффициенты, подлежащие определению. Численные значения a и b были найдены в [1] для базиса 6-311+G** путем обработки методом наименьших квадратов 1729 частот для 205 органических и неорганических соединений. Указанное уравнение, записанное в форме

$$\nu_{on} = a\nu_{выч}^2 + b\nu_{выч} \quad (2)$$

дает возможность по вычисленным частотам предсказывать опытные частоты.

Базис 6-311+G** применяется к молекулам среднего размера, а для больших молекул, когда временные затраты играют существенную роль, наиболее приемлемым является более простой базис 6-31G*. Для этого базиса нами были вычислены коэффициенты a и b в путем обработки 1189 частот для 88 соединений, состоящих из атомов первого периода. На рис. 1 показаны результаты нашего расчета [2] (прямая 2) и расчета [1] (прямая 1).

На примере молекулы порфина нами было показано [2] хорошее согласие частот, вычисленных методом масштабирования Пулаи [3] и методом линейного масштабирования по уравнению (2). В большинстве случаев отклонение не превышало 10см^{-1} .

С целью теоретического обоснования эмпирического соотношения (1) нами были проведены расчеты частот колебаний ряда молекул, в частности пиримидина [4], в ангармоническом приближении и была построена зависимость ангармонического сдвига частоты колебаний $\Delta\nu = \nu_i^c - \nu_i^a$ от частоты колебаний ν_i^c . На рис. 2 представлена эта зависимость. Она хорошо аппроксимируется параболой, причем коэффициент $(-1,323 \times 10^{-5})$ при квадратичном члене согласуется по порядку величины с аналогичным по смыслу коэффициентом в зависимости (2), что может рассматриваться как теоретическое обоснование выбора вида масштабирующей функции (1).

Таким образом, путем решения колебательной задачи в ангармоническом приближении было показано, что квадратичный член в (2) корректирует частоты нормальных колебаний с учетом их *ангармонизма*, а линейный член в (2) исправляет *гармонические вклады*, которые не достаточно полно учитываются при квантово-механических расчетах из-за приближенности самих квантовых методов.

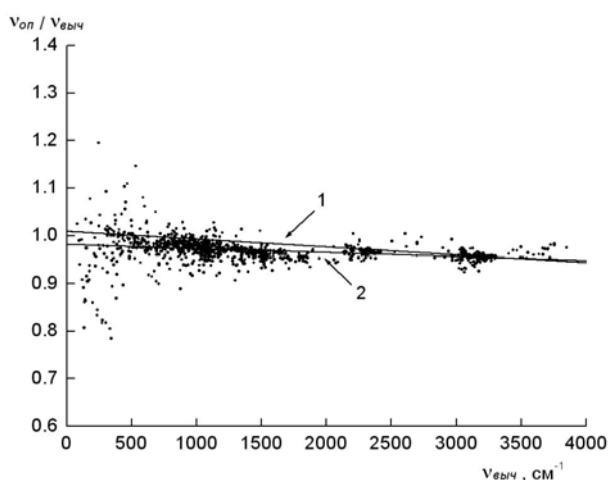


Рис.1. Зависимости отношения опытных частот к вычисленным $\nu_{оп} / \nu_{выч}$ от значений вычисленных частот, выраженных в единицах см^{-1} . 1 – по данным работы [1] для базиса $6 - 311 + G^{**}$. 2 – по данным работы [2] для базиса $6 - 31 G^*$.

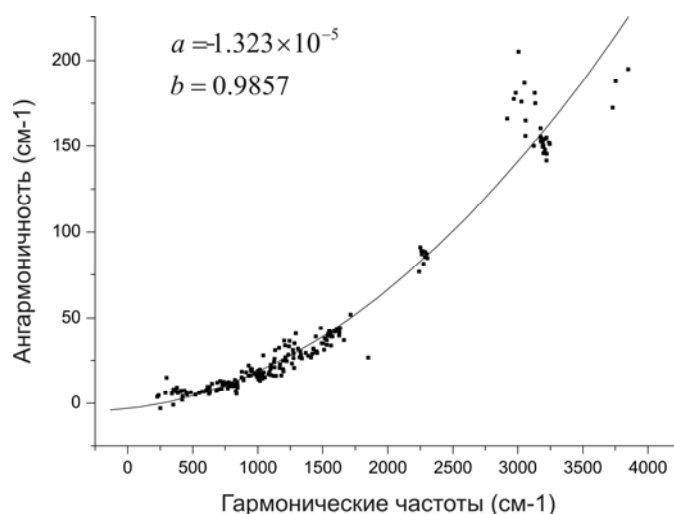


Рис.2. Зависимость ангармонического сдвига частоты колебаний молекулы от гармонической частоты

РАСЧЕТ ШКАЛ ДЛЯ ЛИНЕЙНОГО МАСШТАБИРОВАНИЯ ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ

Возможность применения функции линейного масштабирования зависит от расчетного метода. На рис. 3 точками показаны отношения колебательных частот, полученных в рамках приближения DFT/B3LYP (а) и приближения Хартри-Фока (ХФ)(б) с базисом 6-311+G(d,p), к соответствующим экспериментальным частотам молекул бензола и s-триазина [5].

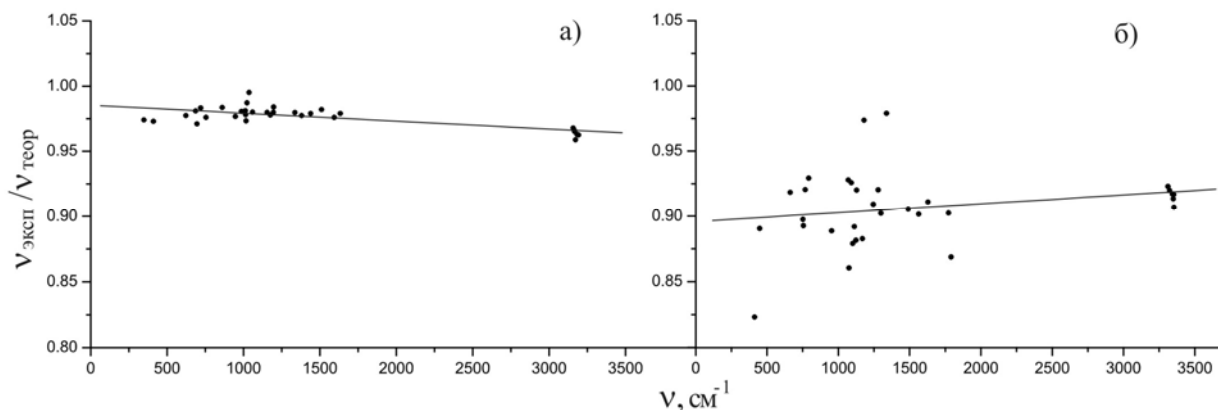


Рис.3. Линейная корреляция величины $\nu_{\text{эксп}} / \nu_{\text{теор}}$ от $\nu_{\text{теор}}$ для метода B3LYP(а) и метода ХФ(б) с базисным набором 6-311+G(d,p)

По этим точкам методом наименьших квадратов были проведены прямые. Как видно из рис.3, отношение $\nu_{\text{эксп}} / \nu_{\text{теор}}$ для метода DFT/ B3LYP с базисом 6-311+G(d,p) хорошо описывается эмпирическим соотношением (1), причем такая ситуация прослеживается для всех использованных в работе базисных наборов, что позволило достаточно надежно определить коэффициенты а и b в (1) для 22 базисных наборов. При расчете методом ХФ из-за больших отклонений от линейной зависимости в области кольцевых колебаний бензола и s-триазина наклон построенной прямой имеет качественно неправильный характер.

Порядковые номера использованных базисных наборов приведены в табл.1, а найденные для них коэффициенты линейной масштабирующей функции для метода DFT/ B3LYP представлены в табл.2. При нахождении этих коэффициентов неправильно определенные в некоторых расчетах значения колебательных частот были исключены из рассмотрения [5]. Будем в дальнейшем для краткости коэффициенты а и b называть шкалой для масштабирования частот. Как видно из табл.2, каждому базисному набору в рамках метода DFT/ B3LYP соответствует своя шкала для масштабирования частот.

Полученные шкалы для масштабирования частот были апробированы на молекулах порфина (базис 6-31G(d,p)), пиррола(6-31G(2df,2pd)), пиридина(6-31G(d)) и индена(6-311+G(d,p)). Во всех рассмотренных случаях были получены хорошие результаты. Например, для молекулы индена, которая в работе [6] являлась базовой при построении шкалы для масштабирования частот, указанной в табл.2, величина максимального отклонения масштабированных частот по нашей шкале (см. базис №16 в табл.2) от опытных для кольцевых колебаний составила 6 см⁻¹.

Таблица 1
Порядковые номера базисных наборов

№	Базис	№	Базис	№	Базис	№	Базис
1	6-31G	7	6-31G(df,pd)	13	6-311G	19	6-311G(df,pd)
2	6-31G(d)	8	6-31G(2df,pd)	14	6-311G(d)	20	6-311G(2df,pd)
3	6-31G(d,p)	9	6-31G(2df,2pd)	15	6-311G(d,p)	21	6-311G(2df,2pd)
4	6-31+G(d,p)	10	6-31G(3df,3pd)	16	6-311+G(d,p)	22	6-311G(3df,3pd)
5	6-31++G(d,p)	11	6-31+G(3df,3pd)	17	6-311++G(d,p)	23	6-311+G(3df,3pd)
6	6-31G(df,p)	12	6-31++G(3df,3pd)	18	6-311G(df,p)	24	6-311++G(3df,3pd)

Таблица 2

Коэффициенты в функции линейного масштабирования (1), вычисленные для различных базисных наборов в приближении DFT/B3LYP (шкалы для масштабирования частот)

Базис №	Коэффициент a	Коэффициент b	Базис №	Коэффициент a	Коэффициент b
2 [2]	$-8.3526 \cdot 10^{-6}$	0.98134	14	$-5.5036 \cdot 10^{-6}$	0.98288
2	$-7.4573 \cdot 10^{-6}$	0.98246	15	$-4.9421 \cdot 10^{-6}$	0.98299
3	$-7.1692 \cdot 10^{-6}$	0.98347	16 [6]	$-1.636 \cdot 10^{-5}$	1.00879
4	$-8.5206 \cdot 10^{-6}$	0.98727	16	$-6.1140 \cdot 10^{-6}$	0.98543
5	$-8.7870 \cdot 10^{-6}$	0.98810	17	$-6.3520 \cdot 10^{-6}$	0.98597
6	$-6.6655 \cdot 10^{-6}$	0.98309	18	$-3.8632 \cdot 10^{-6}$	0.97929
7	$-5.8439 \cdot 10^{-6}$	0.98221	19	$-3.3806 \cdot 10^{-6}$	0.97835
8	$-4.0800 \cdot 10^{-6}$	0.98135	20	$-3.4853 \cdot 10^{-6}$	0.97923
9	$-4.0918 \cdot 10^{-6}$	0.98144	21	$-3.1261 \cdot 10^{-6}$	0.97713
10	$-6.2636 \cdot 10^{-6}$	0.98666	22	$-4.0364 \cdot 10^{-6}$	0.98049
11	$-5.9848 \cdot 10^{-6}$	0.98547	23	$-5.0329 \cdot 10^{-6}$	0.98218
12	$-5.7513 \cdot 10^{-6}$	0.98483	24	$-5.2333 \cdot 10^{-6}$	0.98270

АЛГОРИТМ И ПРОГРАММА РАСЧЕТА ЭФФЕКТИВНЫХ СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ МОЛЕКУЛ

Наибольшее распространение в практике теоретических расчетов приобрела базовая программа (БП) [7]. 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, как упоминалось выше, с более или менее систематическим завышением силовых постоянных. Наиболее распространенным среди методов коррекции квантово-механических силовых полей (методов решения обратной колебательной задачи) является метод масштабирующих множителей Пулаи [3]. Этот метод и используется в разработанной программе. В качестве опытных частот в программе используются эффективные частоты, вычисляемые с помощью функции масштабирования частот (2). После масштабирования получается эффективное силовое поле максимально приближенное к истинному силовому полю, которое можно получить, если использовать при масштабировании поля опытные частоты колебаний. В итоге получается решение колебательной задачи в первом приближении, которое отличается от решения в рамках БП. Структура алгоритма решения указанной задачи следующая.

9. 1. Матрицы нормальных колебаний S , приведенные массы M_s и частоты колебаний ν_s для каждого s – го нормального колебания рассматриваются как исходные данные и берутся из выходных данных БП.
10. Группируются матрицы нормальных колебаний S по проекциям x, y, z с учетом всех колебаний ($n = 3N - 6$) (колебания с нулевыми частотами не учитываются) и получаются координатные матрицы S_u размерности $3N \times n$ с проекциями $u=x, y, z$

$$S_u = \begin{pmatrix} S_{11}^u & S_{12}^u & \dots & S_{1n}^u \\ S_{21}^u & S_{22}^u & \dots & S_{2n}^u \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ S_{N1}^u & S_{N2}^u & \dots & S_{Nn}^u \end{pmatrix}$$

11. Вычисляются матрицы проекций смещений атомов R_u

$$R_u = S_u \text{diag}(M_s^{-1/2})$$

12. В выбранной системе зависимых естественных координат вычисляются матрицы проекций b -векторов B_u .

13. Вычисляется матрица нормированных форм колебаний L в зависимых естественных координатах

$$L = \vec{B}\vec{R} = B_x R_x + B_y R_y + B_z R_z.$$

14. Вычисляется силовое поле в зависимых естественных координатах с применением метода обобщенной инверсии (L_{in}^{-1} - матрица обобщенной инверсии для L в зависимых координатах) и диагональной матрицы квадратов вычисленных частот Λ

$$K = (L_{in}^{-1})^T \Lambda (L_{in}^{-1}).$$

15. . Вычисляются эффективные частоты $\nu_i^{\text{эф}}$ по соотношению (2) для выбранного базиса в рамках DFT/B3LYP- приближения, используемого в БП.

16. Проводится масштабирование силового поля с применением итерационной процедуры [8] на основе матричного соотношения для вычисления масштабирующих множителей T_i

$$T_i = (L\Omega L^{-1})_{ii},$$

где Ω - диагональная матрица с элементами в виде отношения эффективных и вычисленных частот колебаний

$$\Omega_i = \nu_i^{\text{эф}} / \nu_i^{\text{выч}}.$$

17. В итоге вычисляются эффективное силовое поле, частоты и формы нормальных колебаний молекулы в зависимых естественных координатах в первом приближении, а также матрицы проекций декартовых смещений атомов.

18. Вычисляется матрица соотношений частот M 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 $R1$.

По описанному алгоритму была составлена программа расчета эффективных силовых полей молекул.

В выходных данных программы представлена полная информация в матричном виде о параметрах колебательной задачи в первом приближении. Выделим здесь только некоторые из них :

- основную выходную матрицу программы, которая содержат сумму абсолютных разностей эффективных и вычисленных частот в изотопмерах, разности эффективных и вычисленных частот и сами частоты, число шагов масштабирования, среднее абсолютное отклонение и среднеквадратичное отклонение эффективных и вычисленных частот в изотопмерах, матрицу силовых постоянных, частоты и столбцы форм колебаний для этих частот в естественных координатах;
- матрицу масштабированных частот, вычисленных с помощью линейной масштабирующей функции с коэффициентами a и b ;
- матрицу, в которой приводятся суммы абсолютных разностей эффективных и вычисленных частот и сами масштабирующие множители на каждом шаге;
- матрицу масштабирующих множителей на последнем шаге;
- масштабированное на последнем шаге эффективное силовое поле в зависимых естественных координатах;
- частоты колебаний и декартовы смещения атомов, упорядоченные по типам симметрии;
- распределение частот колебаний изотопмеров по типам симметрии;

- матрицы соотношений частот изотопических молекул с основной, вычисленные по декартовым смещениям атомов; максимальный коэффициент в строке матрицы соотношений позволяет установить корреляцию частот в ряду изотопомеров.

Отметим ряд алгоритмических особенностей программы.

1. За счет управляющих параметров программа решает прямую колебательную задачу при минимальном числе вводимых параметров автоматически без введения эффективных частот. В результате этого решения вычисляется матрица частот изотопомеров. Эта матрица, будучи подставленной в исходные данные, при повторном решении прямой колебательной задачи позволяет вычислить масштабированные частоты. Таким образом, в результате двух последовательных автоматических решений прямой колебательной задачи мы получаем масштабированные частоты для изотопомеров. Эти данные позволяют затем перейти к расчету эффективного силового поля на основе масштабированных частот.

2. Одной из важных проблем при решении обратной колебательной задачи является учет симметрии. 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. Поэтому в алгоритм программы внесен шаг 10 для построения матрицы соотношений частот для нулевого и первого приближения M .

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. Автоматизирован так же процесс построения матрицы номеров масштабирующих множителей для совокупностей естественных координат, эквивалентных по масштабированию. 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, [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 [9] (методы DFT) и, в частности, метод Беке-Ли-Янга-Парра (B3LYP) [10,11]. 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. По этой причине нами и были созданы применительно к этому методу масштабирующие шкалы для различных базисов, которые представлены в табл.2. Эти шкалы введены в программу как исходные данные. Чтобы выбрать шкалу, соответствующую базису, использованному в БП, в программе достаточно указать лишь номер базиса в соответствии с табл.1.

ВЫВОДЫ

Представлена структура программы для расчета эффективных силовых полей и моделирования колебательных спектров многоатомных молекул на основе квантово-механических моделей. Описаны десять этапов алгоритмической реализации программы. С созданием этой программы впервые появилась возможность оценивать с достаточно хорошей точностью квантово-механические силовые поля и моделировать спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света многоатомных молекул в приближении DFT/B3LYP без привлечения экспериментальных данных.

Список литературы

1. Н. Yoshida, A. Ehara, H. Matsuura //Chem. Phys. Lett. 2000. Vol.325. №4. P. 477.
2. К.В. Березин, В.В. Нечаев, Е.В. Кривохижина //Оптика. и спектр. 2003. Т. 94. №3. С.398-401.
3. P. Pulay, G. Fogarasi, G. Pongor, J.E. Boggs, A. Vargha //J. Am. Chem. Soc. 1983. Vol.105. P. 7037-7047.
4. К.В. Березин, В.В. Нечаев, П.К. Элькин //Оптика. и спектр. 2004. Т. 97. №2. С.221-231
5. К.В. Березин, В.В. Нечаев //ЖПС. 2004. Т. 71. №2. С. 152-159.
6. Н. Yoshida, K. Takeada, J. Okamura, A. Ehara, H. Matsuura //J. Phys. Chem. A. 2002. Vol.106. №14. P. 3580.
7. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03; Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2003.
8. К.В. Березин //Оптика. и спектр. 2003. Т. 94. №3. С.394-397.
9. В. Кон //Усп. Физ. Наук. 2002.Т.172.№3. С.336-348.
10. A.D. Becke //J. Chem. Phys. Vol.98. №7. P. 5648-5652.
11. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr //Phys. Rev. 1988. Vol.37B. №2. P. 785-789.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОПРАВОК К ИЗВЕСТНОМУ ЗНАЧЕНИЮ ТОНКОГО СДВИГА В ВЫСШИХ ПОРЯДКАХ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

Н.А. Бойкова, О.А. Бойкова, С.В. Клещевская, Ю.Н. Тюхтяев
Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского

Водородоподобные атомы являются идеальным объектом для прецизионных теоретических и экспериментальных исследований связанных состояний системы двух частиц. В настоящее время, благодаря использованию методов двухфотонной лазерной спектроскопии, интервал $2S_{1/2} - 1S_{1/2}$ в атоме водорода [1] измерен с точностью до десятка Гц

$$\nu_{1S-2S} = 2\,466\,061\,413\,187\,103\,(46)\text{ Гц}.$$

Это позволяет с рекордной точностью определить значение такой фундаментальной величины, как постоянная Ридберга. Заметим, что при обосновании рекомендуемого CODATA значения этой универсальной мировой константы [2] учитывались, в частности, и наши теоретические разработки [3].

Тонкое и сверхтонкое расщепление спектров водородоподобных атомов являются чисто квантовоэлектродинамическими эффектами. Теоретические исследования указанных эффектов имеют фундаментальное значение, так как на достаточно простой модели двух заряженных взаимодействующих частиц (e^-e^+ , π^+e^- , p^+e^- , μ^+e^-) можно проверить методы квантовой теории с высокой точностью. Развитие квантовоэлектродинамических методов оказывает влияние на теорию сильных взаимодействий – квантовую хромодинамику. Так, в квантовой хромодинамике различие масс пионов определяется как сверхтонкое расщепление уровней энергии связанной системы кварк–антикварк в пределе асимптотической свободы, когда константа связи много меньше 1. В этом случае описание сверхтонкой структуры может быть выполнено методами, проверенными в квантовой электродинамике на водородоподобных системах. Результаты проведенных расчетов совпадает с экспериментальными значениями с высокой степенью точности.

Квазипотенциальный подход дает два способа вычисления значения тонкого сдвига водородоподобного атома с точностью до пятого порядка по константе тонкой структуры α . Метод, не учитывающий зависимости квазипотенциала от внешних импульсов [4], сопровождается появлением расходимостей, которые устраняются в суммарном выражении. В связи с этим при использовании первого способа вычислений возникла необходимость введения нефизического параметра обрезания. Он не дает возможности полного вычисления поправок более высокого порядка, чем α^5 .

Для прецизионных исследований необходимо учесть зависимость квазипотенциала от импульсов \vec{p} , \vec{q} и энергии E

$$V = V(\vec{p}, \vec{q}; E).$$

При таком подходе квазипотенциал определяется через амплитуду рассеяния

$$T(\vec{p}, \vec{q}; E) = T(\vec{p}, \vec{q}, p_0, q_0; E)|_{p_0=q_0=0},$$

которую можно разложить в ряд по степеням тонкой структуры α , так что с точностью до второго порядка теории возмущений имеем

$$V = \Delta V_{1\gamma} + v_C + V_{2\gamma}, \quad \Delta V_{1\gamma} = V_{1\gamma} - v_C,$$

где v_C – кулоновский потенциал.

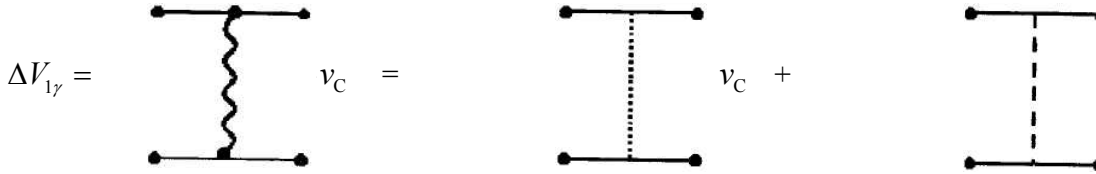


Рис.1. Квазипотенциал, отвечающий однофотонному обмену.

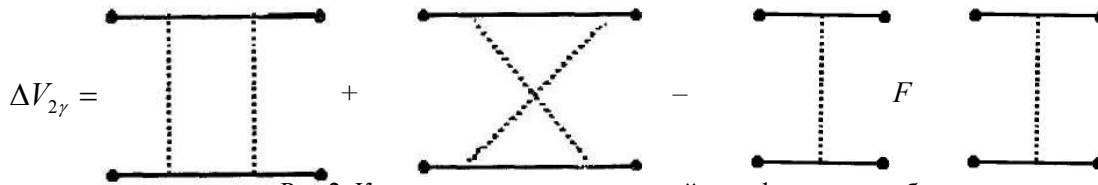


Рис.2. Квазипотенциал, отвечающий двухфотонному обмену.

Поправки к кулоновским уровням энергии получаются при решении по теории возмущений квазипотенциального уравнения

$$F^{-1}\Psi_E(\vec{q}) = V(\vec{p}, \vec{q}; E)\Psi_E(\vec{q}),$$

где $F^{-1}(E) = (2\pi)^3 \delta^3(\vec{p} - \vec{q})(E - \varepsilon_{1p} - \varepsilon_{2p})$, $\Psi_E(\vec{q})$ – волновая функция, E – собственное значение полной энергии, $\varepsilon_{ip} = \sqrt{p^2 + m_i^2}$, $i = 1, 2$.

$$\Delta E_C = \langle \varphi_C | V_{\text{kin}} + \Delta V_{1\gamma} + V_{2\gamma} + (\Delta V_{1\gamma} + V_{\text{kin}}) \frac{|m\rangle\langle m|}{E_n - E_m} (\Delta V_{1\gamma} + V_{\text{kin}}) | \varphi_C \rangle,$$

где $V_{\text{kin}} = -(2\pi)^3 \delta^3(\vec{p} - \vec{q}) \frac{p^4}{2} \left(\frac{1}{m_1 M_{1p}^2} + \frac{1}{m_2 M_{2p}^2} \right)$, $M_{ip} = \varepsilon_{ip} + m_i$,

$$\Delta V_{1\gamma} = V_{1\gamma} - v_C = (K_C)_+ - v_C + (K_T)_+.$$

Ядра $(K_C)_+$ и $(K_T)_+$ описывают обмен одним кулоновским и одним поперечным фотоном соответственно.

Учитывая, что в водородоподобном атоме основным взаимодействием является кулоновское, будем использовать кулоновскую калибровку фотонного пропагатора. При исследовании тонкого сдвига ограничиваемся обменами двумя кулоновскими фотонами

$$\begin{aligned} \Delta E_C = & \langle \varphi_C | V_{\text{kin}} + (K_C)_+ - v_C + (K_T)_+ + (V_{\text{kin}} - v_C)F((K_C)_+ - v_C) + \\ & + ((K_C)_+ - v_C)F(V_{\text{kin}} - v_C) + V_{\text{kin}}FV_{\text{kin}} + (K_C \bar{G}_0 K_C)_+ - v_C F v_C + (K_{CC})_+ | \varphi_C \rangle, \end{aligned} \quad (1)$$

где G_0 – функция Грина для двух не взаимодействующих фермионов, $K_C = \gamma_{10}\gamma_{20}V_C$, $\gamma_{i\mu}$ – матрицы Дирака, $i = 1, 2$, $\mu = 0, 1, 2, 3$.

Ядро K_{CC} соответствует перекрестному обмену двумя кулоновскими фотонами и схематически представляется в виде

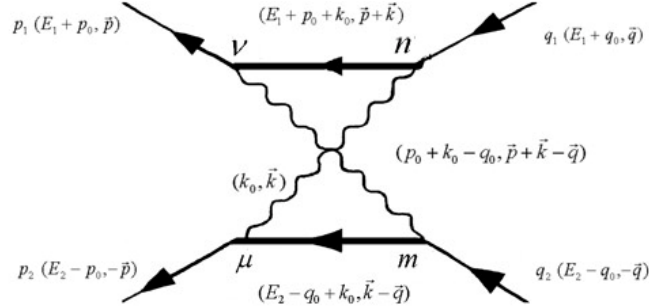


Рис.3. Диаграмма перекрестного обмена.

Соответствующее ему аналитическое выражение записывается следующим образом

$$K^{cr} = \frac{ie^4}{(2\pi)^4} \int \gamma_{1\nu} D^{\nu m}(k_0, \vec{k}) S_1(E_1 + p_0 + k_0, \vec{k} + \vec{p}) \gamma_{1n} \times \\ \times D^{n\mu}(p_0 + k_0 - q_0, \vec{p} + \vec{k} - \vec{q}) \gamma_{2\mu} S_2(E_2 - q_0 + k_0, \vec{k} - \vec{q}) \gamma_{2m} d^4k.$$

Выполняя контурное интегрирование с помощью теории вычетов и записывая матричную структуру через проекционные операторы Λ^\pm , получим

$$(K_{CC}^{cr})_+ = \frac{2\alpha^2}{\pi} \int \frac{d^3k}{(\vec{k} - \vec{p})^2 (\vec{k} - \vec{q})^2} u_1^*(\vec{p}) u_2^*(-\vec{p}) \left\{ \frac{\Lambda_1^+(\vec{k}) \Lambda_2^-(\vec{k} - \vec{p} - \vec{q})}{\varepsilon_{1k} - E_1 + \varepsilon_{2kpq} + E_2} + \frac{\Lambda_1^-(\vec{k}) \Lambda_2^+(\vec{k} - \vec{p} - \vec{q})}{\varepsilon_{1k} + E_1 + \varepsilon_{2kpq} - E_2} \right\} u_1(\vec{q}) u_2(-\vec{q}),$$

$$\text{где } \Lambda_i^\pm(\vec{k}) = \frac{1}{2\varepsilon_{ik}} \begin{pmatrix} \varepsilon_{ik} \pm m_i & \pm \vec{\sigma}_i \vec{k} \\ \pm \vec{\sigma}_i \vec{k} & \varepsilon_{ik} \mp m_i \end{pmatrix}.$$

Поправка к сдвигу основного уровня энергии, обусловленная перекрестным обменом двумя кулоновскими фотонами, в соответствии с общим выражением (1) принимает вид

$$\Delta E^{cr} = \langle \varphi_C(\vec{p}) | (K_{CC}^{cr})_+ | \varphi_C(\vec{q}) \rangle. \quad (2)$$

При использовании δ -приближения кулоновских волновых функций

$$\varphi_C(\vec{p}) = (2\pi)^3 \delta^3(\vec{p}) \varphi_C(0)$$

устраняется зависимость от внешних импульсов \vec{p} и \vec{q} как в проекционных операторах Λ^\pm , так и в двухфотонных пропагаторах. В результате выражение (2) для сдвига уровня энергии от перекрестного обмена двумя кулоновскими фотонами принимает следующий вид

$$\Delta E_{\max}^{cr} = \frac{2\alpha^2}{\pi} |\varphi_C(0)|^2 \int \frac{d^3k}{k^4} u_1^*(0) u_2^*(0) \left\{ \frac{\Lambda_1^+(\vec{k}) \Lambda_2^-(\vec{k})}{\varepsilon_{1k} - m_1 + \varepsilon_{2k} + m_2} + \frac{\Lambda_1^-(\vec{k}) \Lambda_2^+(\vec{k})}{\varepsilon_{1k} + m_1 + \varepsilon_{2k} - m_2} \right\} u_1(0) u_2(0) \quad (3)$$

и позволяет определить только поправки основного порядка α^5 .

Учитывая следующие результаты вычислений матричной структуры выражения (3)

$$u_1^*(0) u_2^*(0) \Lambda_1^+(\vec{k}) \Lambda_2^-(\vec{k}) u_1(0) u_2(0) = \frac{(\varepsilon_{1k} + m_1)(\varepsilon_{2k} - m_2)}{4\varepsilon_{1k}\varepsilon_{2k}}, \\ u_1^*(0) u_2^*(0) \Lambda_1^-(\vec{k}) \Lambda_2^+(\vec{k}) u_1(0) u_2(0) = \frac{(\varepsilon_{1k} - m_1)(\varepsilon_{2k} + m_2)}{4\varepsilon_{1k}\varepsilon_{2k}},$$

получаем аналитическое выражение для сдвига

$$\Delta E_{\max}^{\text{cr}} = \frac{\alpha^2}{2\pi} |\varphi_C(0)|^2 \int \frac{d^3k}{k^4} \frac{1}{\varepsilon_{1k}\varepsilon_{2k}} \left\{ \frac{(\varepsilon_{1k} - m_1)(\varepsilon_{2k} + m_2)}{\varepsilon_{1k} + m_1 + \varepsilon_{2k} - m_2} + \frac{(\varepsilon_{1k} + m_1)(\varepsilon_{2k} - m_2)}{\varepsilon_{1k} - m_1 + \varepsilon_{2k} + m_2} \right\}, \quad (4)$$

совпадающее с выражением (3.9) работы [5].

Задача определения поправок более высокого, чем α^5 , порядка связана с учетом зависимости квазипотенциала от внешних импульсов \vec{p} и \vec{q} . Для неприводимой диаграммы (рис. 3) этот шаг существенно изменяет проекционные операторы и пропагаторы аналитического выражения для сдвига ΔE^{cr} .

Однако, другая ситуация возникает при исследовании параллельного обмена двумя кулоновскими фотонами. Схематически параллельный обмен представляется следующей диаграммой

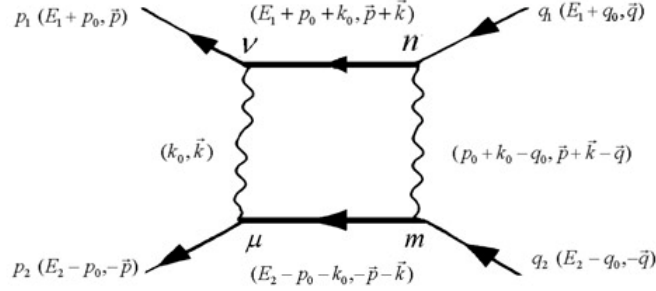


Рис.4. Диаграмма параллельного обмена.

В квазипотенциальном подходе простейшему взаимодействию лестничного типа соответствует выражение для сдвига уровня энергии

$$\Delta E^{\text{par}} = \langle \varphi_C | (K_C \bar{G}_0 K_C)_+ - v_C F v_C | \varphi_C \rangle, \quad (5)$$

где $\bar{G}_0 = (\Lambda_1^+ \Lambda_2^+ F - \Lambda_1^- \Lambda_2^- F') \gamma_{10} \gamma_{20}$, $F' = (2\pi)^3 \delta^3(\vec{k} - \vec{k}') (E + \varepsilon_{1k} + \varepsilon_{2k})^{-1}$,

$$F = (2\pi)^3 \delta^3(\vec{k} - \vec{k}') \frac{1}{E_1 + E_2 - \varepsilon_{1k} - \varepsilon_{2k}} \approx -(2\pi)^3 \delta^3(\vec{k} - \vec{k}') \frac{(\varepsilon_{1k} + m_1)(\varepsilon_{2k} + m_2)}{(\varepsilon_{1k} + \varepsilon_{2k} + m_1 + m_2)k^2}. \quad (6)$$

В этом случае независимо от того, связано ли описание данного взаимодействия с квазипотенциалом $V(\vec{p}, \vec{q}; E)$ или $V(0, 0; m_1 + m_2)$, проекционные операторы и двухчастичная функция распространения остаются неизменными.

$$\Delta E^{\text{par}} = \frac{2\alpha^7 \mu^5}{\pi^6} \int \frac{d^3p}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{d^3q}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{d^3k}{(\vec{p} - \vec{k})^2 (\vec{k} - \vec{q})^2} \times \left\{ \frac{I - u_1^*(\vec{p}) u_2^*(-\vec{p}) \Lambda_1^+(\vec{k}) \Lambda_2^+(-\vec{k}) u_1(\vec{q}) u_2(-\vec{q})}{\varepsilon_{1k} - m_1 + \varepsilon_{2k} - m_2} - \frac{u_1^*(\vec{p}) u_2^*(-\vec{p}) \Lambda_1^-(\vec{k}) \Lambda_2^-(-\vec{k}) u_1(\vec{q}) u_2(-\vec{q})}{\varepsilon_{1k} + m_1 + \varepsilon_{2k} + m_2} \right\}. \quad (7)$$

Отметим, что выражение (5) имеет особенность в инфракрасной области, как следует из выражения (6). Ее устранение требует специального анализа. Учитывая условие полноты, матричную структуру, соответствующую фактору F , можно представить в виде

$$\Lambda_1^+ \Lambda_2^+ = I - \Lambda_1^+ \Lambda_2^- - \Lambda_1^- \Lambda_2^+ - \Lambda_1^- \Lambda_2^-.$$

Тогда выражение для сдвига основного уровня энергии, соответствующее двухфотонному параллельному кулоновскому обмену, оказывается следующим

$$\Delta E^{\text{par}} = \frac{2\alpha^7 \mu^5}{\pi^6} \int \frac{d^3p}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{d^3q}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{d^3k}{(\vec{p} - \vec{k})^2 (\vec{k} - \vec{q})^2} \left\{ \frac{I - u_1^*(\vec{p}) u_2^*(-\vec{p}) u_1(\vec{q}) u_2(-\vec{q})}{\varepsilon_{1k} - m_1 + \varepsilon_{2k} - m_2} + u_1^*(\vec{p}) u_2^*(-\vec{p}) \left(\frac{\Lambda_1^+(\vec{k}) \Lambda_2^-(-\vec{k}) + \Lambda_1^-(\vec{k}) \Lambda_2^+(-\vec{k}) + \Lambda_1^-(\vec{k}) \Lambda_2^-(-\vec{k})}{\varepsilon_{1k} - m_1 + \varepsilon_{2k} - m_2} - \frac{\Lambda_1^-(\vec{k}) \Lambda_2^-(-\vec{k})}{\varepsilon_{1k} + m_1 + \varepsilon_{2k} + m_2} \right) u_1(\vec{q}) u_2(-\vec{q}) \right\}. \quad (8)$$

Используем в выражении (7) приближение больших компонент

$$u_i(\vec{p}) \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

$$\Delta E^{\text{par}} = \frac{\alpha^7 \mu^5}{2\pi^6} \int \frac{d^3 p}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{d^3 q}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{d^3 k}{(\vec{p} - \vec{k})^2 (\vec{k} - \vec{q})^2 \varepsilon_{1k} \varepsilon_{2k}} \times$$

$$\times \left\{ \frac{(\varepsilon_{1k} + m_1)(\varepsilon_{2k} - m_2) + (\varepsilon_{1k} - m_1)(\varepsilon_{2k} + m_2) + (\varepsilon_{1k} - m_1)(\varepsilon_{2k} - m_2)}{\varepsilon_{1k} - m_1 + \varepsilon_{2k} - m_2} - \frac{(\varepsilon_{1k} - m_1)(\varepsilon_{2k} - m_2)}{\varepsilon_{1k} + m_1 + \varepsilon_{2k} + m_2} \right\}. \quad (9)$$

При этом устраняется инфракрасная особенность, связанная с вкладом порядка α^4 , содержащаяся в первом слагаемом (8). Однако инфракрасная особенность, содержащаяся во втором слагаемом выражения (8), требует дальнейшего исследования.

Преобразуем знаменатель выражения (8) $(\varepsilon_{1k} - m_1 + \varepsilon_{2k} - m_2)^{-1}$ и применим δ -приближение кулоновских волновых функций. Тогда

$$\Delta E^{\text{par}} = \frac{\alpha^5 \mu^3}{2\pi^2} \int \frac{d^3 k}{k^4 \varepsilon_{1k} \varepsilon_{2k}} \left\{ \frac{1}{m_1 + m_2} \left(\frac{k^2}{M_{1k} M_{2k}} \left(\frac{m_2}{\varepsilon_{2k}} + \frac{m_1}{\varepsilon_{1k}} \right) + \frac{M_{2k}^2}{\varepsilon_{2k} M_{1k}} + \frac{M_{1k}^2}{\varepsilon_{1k} M_{2k}} \right) + \right.$$

$$\left. + \left[\frac{(\varepsilon_{1k} + m_1)(\varepsilon_{2k} - m_2)}{\varepsilon_{1k} - \varepsilon_{2k} - m_1 - m_2} + \frac{(\varepsilon_{1k} - m_1)(\varepsilon_{2k} + m_2)}{\varepsilon_{2k} - \varepsilon_{1k} - m_1 - m_2} - \frac{2(\varepsilon_{1k} - m_1)(\varepsilon_{2k} - m_2)}{\varepsilon_{1k} + m_1 + \varepsilon_{2k} + m_2} \right] \right\} \quad (10)$$

Учитывая, что часть выражения (10) в круглых скобках уничтожается с выражением $\Delta E^{\text{kin}} = \langle \varphi_C | V_{\text{kin}} + V_{\text{kin}} F V_{\text{kin}} | \varphi_C \rangle$, получаем

$$\Delta E^{\text{par+kin}} = \frac{\alpha^5 \mu^3}{2\pi^2} \int \frac{d^3 k}{k^4 \varepsilon_{1k} \varepsilon_{2k}} \left\{ \frac{(\varepsilon_{1k} + m_1)(\varepsilon_{2k} - m_2)}{\varepsilon_{1k} - \varepsilon_{2k} - m_1 - m_2} + \frac{(\varepsilon_{1k} - m_1)(\varepsilon_{2k} + m_2)}{\varepsilon_{2k} - \varepsilon_{1k} - m_1 - m_2} - \frac{2(\varepsilon_{1k} - m_1)(\varepsilon_{2k} - m_2)}{\varepsilon_{1k} + m_1 + \varepsilon_{2k} + m_2} \right\}. \quad (11)$$

Отметим, что выражение (11) совпадает с формулой (3.6) работы Фултона и Мартина и обеспечивает известный вклад порядка α^5 .

Для определения поправок α^6 от параллельного обмена недостаточно приближения больших компонент, необходим учет внешних импульсов \vec{p} и \vec{q} в спинорах матричной структуры. Выпишем полное выражение для спиноров

$$u_i(\vec{p}) = \sqrt{\frac{M_{ip}}{2\varepsilon_{ip}}} \begin{pmatrix} 1 \\ \vec{\sigma}_i \vec{p} \\ M_{ip} \end{pmatrix}, \quad u_i^*(\vec{p}) = \sqrt{\frac{M_{ip}}{2\varepsilon_{ip}}} \begin{pmatrix} 1 & \vec{\sigma}_i \vec{p} \\ & M_{ip} \end{pmatrix}, \quad i = 1, 2. \quad (12)$$

Чтобы сравнить аналитические выражения для сдвигов уровней энергии от параллельного и перекрестного обменов, полученные в квазипотенциальном подходе, с результатами других авторов, используем следующее приближение

$$u_i(\vec{p}) \rightarrow u_i^{\text{D}}(\vec{p}) = \begin{pmatrix} 1 \\ \vec{\sigma}_i \vec{p} \\ 2m_i \end{pmatrix}, \quad u_i^*(\vec{p}) \rightarrow u_i^{*\text{D}}(\vec{p}) = \begin{pmatrix} 1 & \vec{\sigma}_i \vec{p} \\ & 2m_i \end{pmatrix}, \quad i = 1, 2, \quad (13)$$

а также замену $\varepsilon_{2k} \rightarrow m_2$. Тогда в выражении (7) отличен от нуля только матричный блок, пропорциональный $\Lambda_1^- \Lambda_2^+$,

$$\Delta E^{\text{par}} = \frac{2\alpha^7 \mu^5}{\pi^6} \int \frac{d^3 p}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{d^3 q}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{d^3 k}{(\vec{p} - \vec{k})^2 (\vec{k} - \vec{q})^2} \frac{u_1^{*\text{D}}(\vec{p}) \Lambda_1^-(\vec{k}) u_1^{\text{D}}(\vec{q})}{\varepsilon_{1k} - m_1 + \varepsilon_{2k} - m_2}.$$

Для выделения полюсного слагаемого используем следующее преобразование

$$\frac{1}{\varepsilon_{1k} - m_1 + \varepsilon_{2k} - m_2} = -\frac{\varepsilon_{1k} M_{2k}}{(m_2 + m_1)k^2} - \frac{1}{M_{1k}} - \frac{k^2}{2m_2 M_{1k}^2}.$$

Тогда

$$\Delta E^{\text{par}} = -\frac{2\alpha^7 \mu^5}{\pi^6} \int \frac{d^3 p}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{d^3 q}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{d^3 k u_1^{*D}(\vec{p}) \Lambda_1^-(\vec{k}) u_1^D(\vec{q})}{(\vec{p} - \vec{k})^2 (\vec{k} - \vec{q})^2} \times \left(\frac{\varepsilon_{1k} M_{2k}}{(m_2 + m_1) k^2} + \frac{1}{M_{1k}} + \frac{k^2}{2m_2 M_{1k}^2} \right). \quad (14)$$

Первое слагаемое выражения (14) обеспечивает наибольший дополнительный вклад порядка α^5 , другие слагаемые – порядка α^6 .

Аналогично, на основе выражения (2) для перекрестного обмена в указанном приближении получаем

$$\Delta E^{\text{cr}} = \frac{2\alpha^7 \mu^5}{\pi^6} \int \frac{d^3 p}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{d^3 q}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{d^3 k u_1^{*D}(\vec{p}) \Lambda_1^-(\vec{k}) u_1^D(\vec{q})}{(\vec{k} - \vec{p})^2 (\vec{k} - \vec{q})^2} \times \left(\frac{1}{M_{1k}} + \frac{\vec{k}(\vec{p} + \vec{q}) - \vec{p}\vec{q}}{m_2 M_{1k}^2} - \frac{k^2}{2m_2 M_{1k}^2} \right). \quad (15)$$

Тогда поправка порядка α^6 от перекрестного и параллельного обменов в приближении (13) определяется следующим выражением

$$\Delta E^{\text{cr+par}}(\alpha^6) = \frac{2\alpha^7 \mu^5}{\pi^6 m_2} \int \frac{d^3 p}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{d^3 q}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{d^3 k u_1^{*D}(\vec{p}) \Lambda_1^-(\vec{k}) u_1^D(\vec{q})}{(\vec{k} - \vec{p})^2 (\vec{k} - \vec{q})^2} \times \left(\frac{k^2 - \vec{k}(\vec{p} + \vec{q}) + \vec{p}\vec{q}}{M_{1k}^2} \right). \quad (16)$$

Выражение (16) совпадает с соответствующей формулой для тонкого сдвига, полученной авторами работы [6].

Возникает вопрос, является ли выделенная поправка порядка α^6 единственной? Обратимся к выражению (7) для тонкого сдвига от параллельного обмена, полученному в квазипотенциальном подходе. Откажемся от использования приближения (13) и исследуем вклад от полюсных членов, пропорциональных $(\varepsilon_{1k} - m_1 + \varepsilon_{2k} - m_2)^{-1}$. Зависимость матричной структуры сдвига от внешних импульсов содержится в спинорах $u_i(\vec{p})$, $u_i(\vec{q})$. Приведем результат вычисления матричной структуры в спинорах (12)

$$u_1^*(\vec{p}) \Lambda_1^+(\vec{k}) u_1(\vec{q}) = \frac{N_{1p} N_{1q}}{2\varepsilon_{1k}} \left(\varepsilon_{1k} + m_1 - \frac{\vec{p}\vec{k}}{M_{1p}} - \frac{\vec{k}\vec{q}}{M_{1q}} + (\varepsilon_{1k} - m_1) \frac{\vec{p}\vec{q}}{M_{1p} M_{1q}} \right), \quad (17)$$

где $N_{1p} = \sqrt{M_{1p}/2\varepsilon_{1p}}$.

Все члены матричной структуры, кроме первого, содержат степени k и не являются полюсными. Особенность первого слагаемого, пропорционального M_{1k} , при $k=0$ устраняется в разности $I - u_1^*(\vec{p}) u_2^*(-\vec{p}) \Lambda_1^+(\vec{k}) \Lambda_2^+(-\vec{k}) u_1(\vec{q}) u_2(-\vec{q})$, поскольку

$$1 - \frac{M_{1k}}{2\varepsilon_{1k}} = \frac{k^2}{2\varepsilon_{1k} M_{1k}}.$$

Таким образом, проблема расходимости аналитического выражения для тонкого сдвига в инфракрасной области решена.

Интерес представляет анализ вклада от члена матричной структуры, пропорционального $k^2(\vec{p}\vec{q})$. Соответствующее выражение для сдвига уровней энергии имеет вид

$$\Delta E_{pq}^{\text{par}}(\alpha^6) = -\frac{\alpha^7 \mu^5}{\pi^6} \int \frac{d^3 p}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{d^3 q}{(q^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \int \frac{d^3 k}{(\vec{k} - \vec{p})^2 (\vec{k} - \vec{q})^2} \frac{M_{2k}(\vec{p}\vec{q})}{\varepsilon_{1k} M_{1p} M_{1q} (M_{1k} + M_{2k})}. \quad (18)$$

Выполняя переход в сферическую систему координат и используя результат вычисления интеграла по угловым переменным

$$\int \frac{d\Omega_p d\Omega_q(\vec{p}\vec{q})}{(\vec{p}-\vec{k})^2(\vec{k}-\vec{q})^2} = \frac{4\pi^2}{k^2} \left(1 + \frac{p^2+k^2}{2pk} \ln \frac{|k-p|}{p+k} \right) \left(1 + \frac{q^2+k^2}{2kq} \ln \frac{|k-q|}{q+k} \right),$$

получаем

$$\Delta E_{pq} = -\frac{4\alpha^7 \mu^5}{\pi^3 m_1^2} \int_0^\infty \frac{dk}{\epsilon_{1k}} \frac{M_{2k}}{M_{1k} + M_{2k}} \left[\int_0^\infty \frac{p^2 dp}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \left(1 + \frac{p^2+k^2}{2pk} \ln \frac{|p-k|}{p+k} \right) \right]^2. \quad (19)$$

Учитывая, что

$$\int_0^\infty \frac{p^2 dp}{(p^2 + \alpha^2 \mu^2)^2} \left(1 + \frac{p^2+k^2}{2pk} \ln \frac{|p-k|}{p+k} \right) = \frac{\pi}{2} \left(\frac{\alpha\mu}{k^2 + \alpha^2 \mu^2} - \frac{1}{k} \operatorname{arctg} \frac{k}{\alpha\mu} \right),$$

для исследуемого выражения находим

$$\Delta E_{pq} = \frac{\alpha^6 \mu^3}{m_1 m_2} \left(\frac{1}{2} - \frac{3}{4} \beta - \frac{1}{4\beta} \right). \quad (20)$$

Полученный результат (20) дополняет поправку (16) порядка α^6 , которая следует из выражения, совпадающего с соответствующим аналитическим выражением [6].

Таким образом,

- применяемый в нашей работе квазипотенциальный метод является наиболее общим из существующих подходов к прецизионному исследованию тонких сдвигов уровней энергии в водородоподобном атоме;
- приближения (13), используемые при исследовании матричной структуры, преобразуют квазипотенциальные выражения в соответствующие формулы для тонких сдвигов, полученных другими авторами [6];
- используемый метод квазипотенциала открывает возможность для повышения точности расчетов величины тонких сдвигов водородоподобных атомов;
- в нашей работе получена новая поправка шестого порядка по константе тонкой структуры от двухфотонных взаимодействий в водородоподобном атоме.

Список литературы

1. M. Niering, R. Holzwarth, J. Reichert, et al. //Phys. Rev. Lett. 2000. Vol.84. № 24. P.5496-5499.
2. P.J. Mohr, B.N. Taylor //Rev. Mod. Phys. 2000. Vol.72. № 2. P.351-495.
3. Н.А. Бойкова, Ю.Н. Тютяев, Р.Н. Фаустов //ЯФ. 1998. Т.61. С.866-870.
4. Н.Е. Ньюнко, Ю.Н. Тютяев, Р.Н. Фаустов //Сообщение ОИЯИ Р2-7493. Дубна. 1973.
5. T. Fulton, P.C. Martin //Phys. Rev. 1954. Vol.95. № 3. P.811-822.
6. M. Doncheski, H. Grotch, G.W. Erickson //Phys. Rev. A. 1991. Vol.43. № 5. P.2152-2170.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ МОД ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ

С.П. Гавва

Саратовский государственный технический университет

На основании модификации уравнения нормальных колебаний молекул с использованием операции прямого произведения и ее свойств для собственных значений и собственных векторов матриц-сомножителей в рамках матричной теории возмущений получено уравнение возбужденных колебаний с составными частотами.

Из решения уравнения определяются элементы тензора формы колебаний, для которых через проекторы матрицы динамических коэффициентов записаны формулы, учитывающие их изменения при возбужденных колебаниях. Полученные формулы позволяют исследовать влияние возмущений на изменение внутримолекулярных и спектроскопических параметров составных колебаний молекул.

ВВЕДЕНИЕ

Математическое моделирование является эффективным методом решения задач молекулярной спектроскопии. Этот метод основывается на концепции вычислительного эксперимента, объединяющей математическую теорию, вычислительные методы и результаты экспериментальной спектроско-

пии. В настоящей работе метод математического моделирования применяется для исследования взаимного влияния колебательных мод при возбужденных колебаниях молекул с составными частотами.

В теории колебаний молекул [1, 2] состояния, которые определяются переходами с изменением нескольких колебательных квантовых чисел, относятся к составным $(\omega_a \pm \omega_b)$, здесь a, b – номера колебаний ($a, b=1, 3N-6$) и N – число атомов в молекуле. Они вместе с обертонами дают дополнительные полосы поглощения в ИК спектрах молекул и, как отмечается в [1], нередко лежат в области, более удобной для исследований, чем фундаментальные полосы. Однако в экспериментальной спектроскопии существуют свои трудности анализа и идентификации спектров колебаний с составными частотами. Они заключаются в особенностях динамики молекул для возбужденных состояний. К ним относятся смещения центров полос составных колебаний. В [3] методами двумерной лазерной спектроскопии установлено смещение мод гармонически связанных осцилляторов и рассмотрено его влияние на механическую ангармоничность в ИК спектрах. В связи с этим актуальным является исследование влияния взаимодействий нормальных колебаний для составных частот на внутримолекулярные и электрооптические параметры.

Теоретические исследования составных колебаний, выполненные как по валентно-оптической схеме [1, 2], так и в рамках квантомеханического метода контактных преобразований [4, 5], сводятся к рассмотрению формул интегральных интенсивностей, а определяющие их параметры вводятся как некоторые эмпирические величины. Следовательно, одной из важнейших задач молекулярной спектроскопии остается разработка и применение методов прямого расчета структурно-динамических и спектроскопических параметров возбужденных колебаний молекул. Согласно расчетных формул из [1, 2], они сильно зависят от элементов формы колебаний, но в литературе отсутствует уравнение колебаний с составными частотами для вычисления элементов матрицы формы. Поэтому вывод такого уравнения колебаний с суммарными и разностными частотами составляет содержание настоящей работы, кроме того, в его записи учитывается взаимодействие между собой колебаний, которые образуют составные с частотами $(\omega_a \pm \omega_b)$. Существование взаимодействий колебаний нигде ранее не учитывалось и не исследовалось их влияние на элементы формы колебаний.

Целью работы является вывод уравнения возбужденных колебаний с составными частотами в результате модификации уравнения нормальных колебаний с использованием операции прямого произведения матриц и ее свойств для собственных значений и собственных векторов матриц сомножителей в рамках матричной теории возмущений. Из решения уравнения определяются элементы тензора формы колебаний, для которых через проекторы матрицы динамических коэффициентов получены формулы, определяющие их изменение при возбужденных колебаниях, и записаны выражения, позволяющие исследовать влияние взаимодействий на внутримолекулярные и электрооптические параметры, а также на коэффициенты кориолисова взаимодействия составных колебаний.

ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ

В колебательной спектроскопии [1,2] основное уравнение нормальных колебаний атомов в молекуле

$$D L = \Lambda L, \quad (1)$$

записанное в матричной форме, относится к типу уравнений по определению собственных значений, которые являются элементами диагональной матрицы Λ и пропорциональны квадратам частот нормальных колебаний $\lambda_s = 4\pi^2 c^2 \omega_s^2$ ($s=1, \dots, 3N-6$), а также соответствующих им собственных векторов L_s ($s=1, \dots, 3N-6$), координаты которых определяют элементы столбцов формы колебаний L . Матрица коэффициентов динамического взаимодействия D равна произведению матрицы кинематических коэффициентов G на матрицу F силовых постоянных: $D=GF$. Приведенная по типам симметрии колебаний, она становится блочно-диагональной, вдоль диагонали которой стоят квадратные подматрицы. Каждая из них является матрицей динамических коэффициентов нормальных колебаний атомов в молекуле определенного типа симметрии [1].

Представим матрицу D через сумму квадратных подматриц

$$D = D_1 \oplus D_2 \oplus D_3 \oplus \dots \oplus D_n. \quad (2)$$

Такое преобразование понижает степень уравнения (1) и позволяет перейти к решению нескольких уравнений меньшего порядка. Для каждой подматрицы имеет место уравнение, аналогичное (1). Запишем два уравнения для любых двух подматриц

$$D_k L_k = \Lambda_k L_k, \quad (3)$$

$$D_m L_m = \Lambda_m L_m. \quad (4)$$

Пусть квадратная матрица D_k , имеет порядок $(k \times k)$, а вторая D_m – порядка $(m \times m)$. Обозначим через λ_{ki} ($i=1, k$) – собственные значения, определяемые в результате решения характеристического уравнения $|D_k - \lambda_k I_k| = 0$, а собственными значениями матрицы D_m будут числа λ_{mj} ($j=1, m$). Координаты соответствующих собственных векторов L_{ki} ($i=1, k$) совпадают с элементами i -го столбца матрицы L_k в (3), а для вектора L_{mj} ($j=1, m$) координатами являются элементы j -го столбца L_m из (4).

Приступим к выводу уравнения колебаний с составными частотами. Для этого выполним операцию прямого произведения обеих частей уравнения (3) справа на единичную диагональную матрицу $I_{m \times m}$, а уравнение (4) умножим слева на матрицу $I_{k \times k}$. Учитывая свойство некоммутативности операции прямого произведения, получим уравнения

$$(D_k \otimes I_m)(L_k \otimes I_m) = (\Lambda_k \otimes I_m)(L_k \otimes I_m), \quad (5)$$

$$(I_k \otimes D_m)(I_k \otimes L_m) = (I_k \otimes \Lambda_m)(I_k \otimes L_m). \quad (6)$$

После обычного умножения справа (5) на матрицу $(I_k \otimes L_m)$, а уравнения (6) на $(L_k \otimes I_m)$, и применения свойства прямого произведения $(A \otimes B)(C \otimes D) = (AC) \otimes (BD)$ и вычитания затем (6) из (5) имеем матричное уравнение

$$(D_k \otimes I_m - I_k \otimes D_m)(L_k \otimes L_m) = (\Lambda_k \otimes I_m - I_k \otimes \Lambda_m)(L_k \otimes L_m). \quad (7)$$

Собственными значениями в (7) являются диагональные элементы матрицы $(\Lambda_k \otimes I_m - I_k \otimes \Lambda_m)$. Они определяются разностью чисел $(\lambda_{ki} - \lambda_{mj})$ и ($i=1, k; j=1, m$). Этот результат следует из теоретического утверждения матричной теории [6]. Если $\varphi(A, B)$ является многочленом, составленным из матриц $A_{k \times k}$ и $B_{m \times m}$ вида $\varphi(A, B) = \sum C_{ij} A^i \otimes B^j$, в котором C_{ij} – вещественные коэффициенты, то собственными значениями этого многочлена будут числа $\varphi(\lambda_i, \mu_j)$, где λ_i ($i=1, k$) есть собственные значения матрицы A , μ_j ($j=1, m$) – собственные значения матрицы B .

Для того, чтобы получить уравнение, собственные значения в котором определяются выражением квадратами составных частот, необходимо выполнить операцию возведения в квадрат обеих частей уравнения (7). Учитывая обозначение $A^{[2]} = A \otimes A$, запишем

$$(D_k \otimes I_m - I_k \otimes D_m)^{[2]} (L_k \otimes L_m)^{[2]} = (\Lambda_k \otimes I_m - I_k \otimes \Lambda_m)^{[2]} (L_k \otimes L_m)^{[2]}. \quad (8)$$

Заметим, что среди диагональных элементов матрицы собственных значений в (8) есть такие, которые не совпадают с составными частотами. Они не имеют физического смысла и опускаются из рассмотрения. Кроме этого, необходимо, чтобы для частот выполнялись неравенства $\omega_{ki} > \omega_{mj}$ ($i=1, k; j=1, m$).

Уравнение (8) позволяет определить матрицу формы колебаний для суммарных и разностных частот. Она равна прямому произведению двух подматриц $(L_k \otimes L_m)$, поэтому элементы ее столбцов совпадают с координатами векторов

$$L_{ki, mj} = (L_{ki} \otimes L_{mj}), \quad (i=1, k; j=1, m). \quad (9)$$

Для колебаний с разностными частотами знак минус учитывается в выражениях для интенсивностей [4, 5], полученных в рамках метода контактных преобразований теории возмущений [7].

Отметим, что вывод уравнения (8) основывался на гармоническом приближении обоих нормальных колебаний. Однако, экспериментальные измерения центров полос составных частот, например, для молекул воды [8] и ее изотопов показывают, что величина $\Delta\omega_n$ ($n=1, 2, 3$) принимает значения в интервале от десятков до сотен обратных сантиметров. Такое изменение частот является результатом взаимодействия нормальных колебаний, определяемым взаимным возмущением одного колебания другим, например, второго колебания первым. Его частота ω'_{mj} не совпадает с частотой нормального колебания ω_{mj} , совершаемого атомами из положения равновесия на величину $\Delta\omega_{mj} = \omega'_{mj} - \omega_{mj}$. Для исследования второго колебания с частотой ω'_{mj} ($j=1, m$) целесообразно применить теорию возмущений [6, 10].

В первом порядке приближений матричной теории возмущений для собственных значений и собственных векторов запишем выражения

$$\lambda'_{mj} = \lambda_{mj} + \varepsilon \lambda_{mj}^{(1)}, \quad (10)$$

$$\mathbf{L}'_{mj} = \mathbf{L}_{mj} + \varepsilon \mathbf{L}_{mj}^{(1)}, \quad (11)$$

в которых $\lambda_{mj}^{(1)} = 4\pi^2 c^2 (\Delta\omega_{mj})^2$ ($j=1, m$), а координаты векторов $\mathbf{L}_{mj}^{(1)}$ ($j=1, m$) определяют изменение элементов формы соответствующих колебаний, ε – параметр малости. Согласно [6], все λ'_{mj} и \mathbf{L}'_{mj} ($j=1, m$) являются собственными значениями и собственными векторами возмущенной матрицы D'_m , то есть решением матричного уравнения, аналогичного (4),

$$D'_m \mathbf{L}'_m = \Lambda'_m \mathbf{L}'_m. \quad (12)$$

В (12) используются обозначения:

$$D'_m = D_m + \varepsilon D_m^{(1)}, \quad (13)$$

матрица формы возбужденных колебаний L'_m имеет своими столбцами векторы \mathbf{L}'_{mj} (11); Λ'_m – диагональная матрица с элементами λ'_{mj} (10). Соотношения, аналогичные (10)–(13), выполняются и для измененных частот ω'_{ki} ($i=1, k$).

Теперь, чтобы учесть возмущения при колебаниях с составными частотами, подставим в (8) соответственно матрицы возбужденных колебаний и получим уравнение

$$(D'_k \otimes I_m - I_k \otimes D'_m)^{[2]} (L'_k \otimes L'_m)^{[2]} = (\Lambda'_k \otimes I_m - I_k \otimes \Lambda'_m)^{[2]} (L'_k \otimes L'_m)^{[2]}, \quad (14)$$

записанное в окончательном виде.

Спектроскопические параметры. Рассмотрим влияние возмущений на молекулярные и спектроскопические параметры при составных колебаниях. Для этого применим результаты работы [11] и запишем для $\mathbf{L}_{mj}^{(1)}$ формулу

$$\mathbf{L}_{mj}^{(1)} = -S D_m^{(1)} \mathbf{L}_{mj}, \quad (j=1, m). \quad (15)$$

Матрица S в (15) определяется через проекторы P_{ms} ($s=1, m$) матрицы динамических коэффициентов D_m (4) выражением

$$S = \sum_{\substack{s=1 \\ s \neq j}}^m \frac{1}{\lambda_{ms} - \lambda_{mj}} P_{ms}. \quad (16)$$

Проекторы P_{ms} ($s=1, m$) из (16), согласно определению из [10], равны произведению правого s -го собственного вектора на соответствующий ему транспонированный левый собственный вектор матрицы D_m и удовлетворяют равенствам

$$P_{mn} P_{ms} = \delta_{ns} P_{ms}, \quad (n, s=1, m); \quad (17)$$

$$\sum_{s=1}^m P_{ms} = I_m. \quad (18)$$

В [10] доказывается, что если все собственные числа λ_{mj} ($j=1, m$) матрицы D_m простые, то имеет место разложение

$$D_m = \lambda_{m1} P_{m1} + \lambda_{m2} P_{m2} + \dots + \lambda_{mm} P_{mm}. \quad (19)$$

Подставим (10), (11) и (13) в уравнение (12) и, приравняв матричные выражения слева, и справа при первой степени параметра ε по схеме метода теории возмущений [6], получим уравнение

$$D_m^{(1)} \mathbf{L}_m = \Lambda_m^{(1)} \mathbf{L}_m, \quad (20)$$

из которого следует, что для матрицы $D_m^{(1)}$ существует разложение через проекторы P_{ms} ($s=1, m$), аналогичное (19):

$$D_m^{(1)} = \lambda_{m1}^{(1)} P_{m1} + \lambda_{m2}^{(1)} P_{m2} + \dots + \lambda_{mm}^{(1)} P_{mm}. \quad (21)$$

Учитывая свойства проекторов (17) и (18), подставим (16), (21) в (15) и получим

$$\mathbf{L}_{mj}^{(1)} = \sum_{\substack{s=1 \\ s \neq j}}^m \frac{\lambda_{ms}^{(1)}}{\lambda_{mj} - \lambda_{ms}} \mathbf{L}_{mj}. \quad (22)$$

Перепишем (22) через частоты нормальных колебаний

$$\mathbf{L}_{mj}^{(1)} = \sum_{\substack{s=1 \\ s \neq j}}^m \frac{(\Delta\omega_{ms})^2}{\omega_{mj}^2 - \omega_{ms}^2} \mathbf{L}_{mj}, \quad (j=1, m). \quad (23)$$

Полученная формула (23) определяет изменение координат собственных векторов, а следовательно элементов формы исследуемых колебаний. Аналогичное соотношение имеет место для изменения собственных векторов $\vec{\mathbf{L}}_{ki}^{(1)}$ ($i=1, k$).

Теперь, если в (19) подставить $\vec{\mathbf{L}}_{ki}'$, $\vec{\mathbf{L}}_{mj}'$ вместе с $\vec{\mathbf{L}}_{ki}^{(1)}$, $\vec{\mathbf{L}}_{mj}^{(1)}$ то, учитывая свойства прямого произведения [6], получим выражение

$$\mathbf{L}_{ki, mj} = (\mathbf{L}_{ki}' \otimes \mathbf{L}_{mj}') = (\mathbf{L}_{ki} \otimes \mathbf{L}_{mj}) \left(1 + \sum_{\substack{r=1 \\ r \neq i}}^k \frac{(\Delta\omega_{kr})^2}{\omega_{ki}^2 - \omega_{kr}^2} + \sum_{\substack{s=1 \\ s \neq j}}^m \frac{(\Delta\omega_{ms})^2}{\omega_{mj}^2 - \omega_{ms}^2} \right), \quad (24)$$

в котором устанавливается явная зависимость изменения элементов формы от смещения центров полюсов составных колебаний.

Изменения элементов формы колебаний, определяемые в (24), получены в первом порядке теории возмущений, поэтому их необходимо учитывать при определении молекулярных и спектроскопических параметров возбужденных колебаний. Если для нормальных колебаний с частотами ω_{ki} ($i=1, k$) координаты симметрии S_{ki} ($i=1, k$) выражаются через нормальные координаты Q_{ki} ($i=1, k$) по формуле $S_k = L_k Q_k$ из [1,2], где S_k – столбец координат симметрии, Q_k – столбец нормальных координат, L_k – матрица из (3), то для возбужденных колебаний с частотой ω'_{mj} ($j=1, k$) аналогичная формула примет вид $S_m = L'_m Q_m$, но L'_m из уравнения (12).

Производные первого порядка от координат дипольного момента по нормальным координатам вычисляются по формуле $\mu_{ki}^\alpha = \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_{ki}} = \sum_r \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial S_{kr}} L_{k(r,i)}$ с элементами $L_{k(r,i)}$ матрицы L_k (3), стоящими в r -м столбце и i -й строке.

Для возбужденных колебаний имеем

$$\mu_{mj}^\alpha = \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_{mj}} = \sum_{t=1}^m \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial S_{mt}} L'_{m(t,j)}.$$

Анггармонические электрооптические параметры определяются выражением

$$\mu_{ki, mj}^\alpha = \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial Q_{ki} \partial Q_{mj}} = \sum_{t=1}^m \sum_{r=1}^k \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial S_{kr} \partial S_{mt}} (L_{k(r,i)} L'_{m(t,j)} + L'_{k(r,i)} L_{m(t,j)}). \quad (25)$$

В теории колебаний молекул [1,2] смещение атомов при нормальных колебаниях ω_{ki} ($i=1, k$) вычисляется по формуле $X_k = M^{-1} \tilde{B} \tilde{L}_k^{-1} Q_k = l_k Q_k$, в которой матрица $l_k = M^{-1} \tilde{B} \tilde{L}_k^{-1}$ равна произведению транспонированной для обратной матрицы L_k из (3) на \tilde{B} -транспонированную матрицу s – векторов Вильсона и на диагональную матрицу M^{-1} обратных масс атомов. Столбец X_k определяется векторами перемещения атомов в молекуле $X_k = (\Delta r_{k1}, \Delta r_{k2}, \dots, \Delta r_{kN})'$. При возбужденных колебаниях с частотами ω'_{mj} ($j=1, m$) смещение атомов определяется аналогичным выражением $X_m = M^{-1} \tilde{B} (\tilde{L}'_m)^{-1} Q_m = l'_m Q_m$, где $l'_m = M^{-1} \tilde{B} (\tilde{L}'_m)^{-1}$, но только с транспонированной к обратной матрице L'_m (11). Поэтому при вычислении коэффициентов кориолисова взаимодействия [1,2], определяющих колебательно-вращательное взаимодействие двух колебаний, необходимо учитывать влияние возмущений в случае составных колебаний согласно формуле

$$\xi_{ki, mj}^\alpha = -\xi_{mj, ki}^\alpha = \sum_S^N \left[(l_{s, ki}^\beta \cdot (l'_{s, mj})^\gamma - l_{s, ki}^\gamma (l'_{s, mj})^\beta) + ((l'_{s, ki})^\beta l_{s, mj} - (l'_{s, li})^\gamma l_{s, mj}^\beta) \right], \quad (26)$$

где $l_{s, ki}^\beta$ – элементы матрицы l_k , $(l'_{s, mj})^\gamma$ – элементы матрицы l'_m ($\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$). Алгоритм вычислительного эксперимента включает блок-схему решения прямой механической задачи вместе с полученными формулами (23)-(26). Реализованный алгоритм представляет собой новую подпрограмму в комплексе расчетных программ [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основным результатом работы является вывод уравнения возбужденных колебаний с составными частотами, записанное с учетом взаимодействий между колебаниями их образующими. При решении уравнения определяются элементы матрицы формы колебаний, позволяющие оценить влияние взаимодействий, которые не учитываются при гармоническом приближении, на координаты смещений атомов, изменения структурно-геометрических параметров, ангармонических электрооптических параметров и коэффициентов кориолисова взаимодействия. Согласно полученным формулам, изменения внутримолекулярных параметров имеют значения, соответствующие первому порядку приближений теории возмущений. Поскольку колебания с составными частотами относятся к возбужденным, то выполненные исследования необходимо применять для развития теоретических представлений и повышения точности прикладных вычислений.

Список литературы

1. М.В. Волькенштейн, Л.А. Грибов, М.А. Ельяшевич, Б.И. Степанов “Колебания молекул” М.: Наука. 1972. 700 с.
2. Л.М. Свердлов, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов “Колебательные спектры многоатомных молекул” М.: Наука. 1970. 560 с.
3. К. Okumura, D.M. Jonas, Y. Tanimura // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 266. P. 237.
4. М.Р. Алиев, В.М. Михайлов // Опт. и спектр. 1985. Т. 58. С. 1183.
5. S.Y. Yao, Y. Overend // Spectrochim. Acta. 1976. Vol. 32A. P. 1059.
6. П. Ланкастер “Теория матриц” М.: Наука. 1986. С.272.
7. G. Amat, H.N. Nielsen, G. Tarrago “Rotation-vibration of polyatomic molecules” New-York, M. Dekker. 1971.
8. А.Д. Быков, Л.Н. Сеница, В.И. Стариков “Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекул водяного пара” Новосибирск: Изд-во СО РАН. 1999.
9. М.Д. Элькин, С.П. Гавва, Л.М. Свердлов // Ред. журн. Известия вузов. Физика. Томск, 1980. Деп. в ВИНИТИ 18.03.80. № 672-80.
10. А.Н. Валеев “Расщепление спектра матриц” Киев: Вища школа. 1986. 220с.
11. С.П. Гавва // Журн. прикл. спектр. 2002. Т. 69. С. 120.
12. С.П. Гавва, В.М. Михайлов // Спектроскопия высокого разрешения малых молекул. М.: НСС АН СССР, 1988. С. 148.

АНАЛИЗ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ДИМЕРАХ УРАЦИЛА

Е.А. Джалмухамбетова*, С.С. Куриленко**, П.М. Элькин***

*Астраханский государственный университет

**Саратовский государственный университет

***Саратовский государственный технический университет

Выполнены модельные расчеты колебательных спектров возможных димеров урацила. На основании *ab initio* квантовых расчетов геометрических параметров и адиабатического потенциала в рамках метода функционала плотности DET/B3LYP/6-31G(**) предложен механизм межмолекулярного взаимодействия

ВВЕДЕНИЕ

Использование колебательной спектроскопии, как эффективного метода изучения механизма межмолекулярного взаимодействия в пуриновых и пиримидиновых основаниях при определении структуры нуклеиновых кислот логично начать с простейшего основания – урацила.

Интерпретации колебательных спектров урацила в различных условиях посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ. Достаточно сослаться на обзор в [1]. Однако теоретическая часть подавляющего большинства исследований ограничена рамками гармонического приближения теории молекулярных колебаний и классического подхода при анализе адиабатического потенциала, связанного с решением обратных задач. Возникающие на этом пути трудности подробно исследованы в диссертациях [2,3]. Обойти их позволяет методика прямых неэмпирических квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала, доведенная до уровня сервисных программ [4]. Для урацила, его галоидо- и метил замещенных соединений такой подход использован в работах [5,6], где

теоретическая интерпретация колебательных спектров проведена в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний. Полученные результаты подтверждают надежность неэмпирических методов функционала плотности в предсказательных расчетах колебательных спектров данного класса соединений. Они позволяют оценить системы гармонических силовых постоянных азациклических шестичленных соединений без обременительных условий, связанных с решением обратных задач.

Цель данного сообщения – моделирование колебательных спектров возможных димеров урацила, выяснение механизма межмолекулярного взаимодействия на основании *ab initio* квантовых расчетов геометрических параметров и адиабатического потенциала в рамках метода функционала плотности DET/V3LYP/6-31G(**).

АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ

При проведении модельных расчетов предполагалось наличие водородной связи между атомом кислорода одного мономера и водорода другого. Формально таких моделей восемь (каждый из двух атомов кислорода одного мономера образует водородную связь с каждым из четырех атомов водорода второго мономера). Исходное значение длины водородной связи O---H полагалось равным 1.9 Å, углы между водородной и валентными связями CH и NH – 178°. Расчеты осуществлены как для плоской конформации димера (симметрия Cs), так и для случая, когда плоскости мономеров перпендикулярны. Квантовые расчеты (оптимизация геометрии) указали на десять возможных плоских моделей димеров урацила, в которых присутствуют две водородные связи O_i---H_j'. Для этих моделей в табл.1 приведены вычисленные значения геометрических параметров (штрихованная нумерация атомов относится ко второму мономеру). Налицо различие в длинах водородной связи в зависимости от принадлежности атома водорода валентной связи NH (1.79-1.89 Å) или CH (2.21-2.24 Å). Существенно изменяются углы CO---H'(N) (122.9-129.6°) и CO---H'(C) (119.4-129.3°) по сравнению с исходным его значением 178°. Уменьшается по сравнению с исходным и значение угла N'H'—O (до 172.3°) и CH'---O (до 160.2°). Однако такие изменения в геометрии фрагментов не могут существенным образом сказаться на значениях частот фундаментальных колебаний фрагментов димера.

Тем не менее, представленные данные расчета в таблицах 2-3 показывают, что изменению, в соответствии со свойствами валентных связей, подвержены частоты валентных и деформационных колебаний связей урациловых фрагментов, примыкающих к водородной связи. Это касается валентных колебаний связей NH, частоты которых уменьшаются ~ 200 см⁻¹. Частоты неплоских колебаний этих связей меняются существенно (~350 см⁻¹). Теперь для поликристаллического состояния урацила имеет место хорошее совпадение экспериментальных данных с расчетными. Интересным представляется поведение частот неплоских колебаний связей NH в димерах. Наличие водородной связи приводит к повышению частоты указанных колебаний до 860 – 940 см⁻¹ в зависимости от модели димера. Этот факт можно использовать в задачах идентификации димера урацила и его фазового состояния.

ВЫВОД

В поликристаллическом состоянии урацила имеет место межмолекулярное взаимодействие типа водородной связи между атомами кислорода одного фрагмента и водорода другого, образующего валентную связь с атомом азота. Имеющееся изменение спектра фундаментальных колебаний касается именно связей NH урацила. По ним можно идентифицировать фазовое состояние исследуемого образца. Изменение интенсивностей характеристических полос колебаний связей CO зависит от модели димера, частота колебания снижается незначительно. От модели димера зависит и спектр остальных фундаментальных частот. Однако это изменение представляет лишь теоретический интерес.

Список литературы

1. Г.Н. Тен, Т.Г. Бутова, В.И. Баранов //Ж. Структ. Химии. 2001.Т. 42. №4.С. 666-676
2. В.И. Березин Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений. Дис... докт.физ.-мат.наук. Саратов. 1983
3. К.В. Березин К.В. Квантовомеханические модели и решение на их основе прямых и обратных спектральных задач для многоатомных молекул, дис... -д-ра. физ.-мат. наук. Саратов. 2004.
4. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Gaussian 03. Revision A.7. Gaussian. Inc., Pittsburgh (PA). 2003.
5. П.М. Элькин, В.Ф. Пулин, Е.А.Джалмухамбетова. //Вестник СГТУ. 2005. №4 С.36-45.
6. П.М. Элькин, М.А. Эрман. О.В. Пулин //Журнал прикладной спектроскопии. 2006. Т. 73. №4. С.431-436

Табл.1.
Длины(Å) и углы (°) межмолекулярных связей

R _(10.7)	1.79	R _(10.7)	1.83	R _(10.9)	1.85	R _(10.9)	1.86	R _(8.9)	1.86
R _(9.8)	1.85	R _(11.8)	2.21	R _(9.10)	1.85	R _(9.8)	1.86	R _(9.10)	1.81
A _(4.10.7)	126.8	A _(4.10.1)	122.3	A _(4.10.9)	129.6	A _(4.10.9)	130.9	A _(2.8.9)	126.5
A _(10.7.1)	176.7	A _(10.1.7)	173.9	A _(10.9.3)	172.7	A _(10.9.3)	170.8	A _(8.9.3)	172.1
A _(3.9.8)	173.7	A _(5.11.10)	163.5	A _(3.9.10)	172.7	A _(3.9.10)	172.3	A _(3.9.10)	176.0
A _(9.8.2)	125.1	A _(11.10.4)	122.7	A _(9.10.4)	129.6	A _(9.10.4)	127.8	A _(9.10.4)	125.0
R _(10.11)	2.24	R _(10.11)	2.19	R _(8.7)	1.81	R _(8.7)	1.800	R _(8.11)	2.21
R _(11.10)	2.24	R _(9.10)	1.88	R _(9.8)	1.86	R _(7.8)	1.80	R _(9.10)	1.89
A _(4.10.11)	119.4	A _(4.10.11)	129.3	A _(2.8.7)	125.0	A _(2.8.7)	122.9	A _(2.8.11)	127.2
A _(10.11.5)	175.2	A _(10.11.5)	160.9	A _(8.7.1)	175.9	A _(8.7.1)	177.2	A _(8.11.5)	160.2
A _(5.11.10)	175.2	A _(3.9.10)	179.7	A _(3.9.8)	172.1	A _(1.7.8)	177.2	A _(3.9.10)	178.5
A _(11.10.4)	119.4	A _(9.10.4)	126.8	A _(9.8.2)	126.5	A _(7.8.2)	122.9	A _(9.10.4)	128.4

Табл.2
Интерпретация колебаний связей NH в димерах урацила.

v _h	v _m	ИК	v _h	v _m	ИК
1-Фрагмент			1'-Фрагмент		
Модель O10---H7'; H9--O8'					
3635	3457	98.30	3297	3144	2647.29
3253	3104	110.97	3602	3427	54.81
Модель O10---H7'; H11--8'					
3634	3456	102.58	3605	3429	50.87
3600	3425	61.63	3331	3176	1612.66
Модель O10---H9'; H9—O10'					
3638	3460	31.71	3638	3459	153.21
3276	3125	18.59	3314	3161	2258.36
Модель O10---H9'; H9—O O8''					
3638	3460	89.4828	3640	3462	92.25
3342	3187	2000.13	3307	3154	29.90
Модель O10---H11'; H11---O10'					
3638	3460	1.44	3638	3460	191.23
3604	3428	95.01	3604	3428	14.50
Модель O10---H11; H9---O10'					
3640	3461	86.33	3637	3459	102.17
3331	3176	1161.47	3600	3424	58.91
Модель O8---H7'; H9—O8'					
3641	3463	90.40	3602	3426	55.92
3289	3137	46.87	3331	3176	2388.80
Модель O8---H7'; H7—O8'					
3641	3462	90.42	3602	3426	55.92
3291	3139	56.40	3333	3178	2372.05
Модель O8---H11'; H9—O10'					
3643	3464	84.52	3637	3458	95.65
3342	3186	1117.87	3599	3424	60.01
Модель O8---H11'; H7—O10'					
3329	3174	1617.64	3634	3456	102.58
3605	3429	50.82	3600	3425	61.68

Табл. 3
Интерпретация частот фундаментальных колебаний в димерах урацила

Форма колеб.	Uracil-Do				Димеры урацила			
	$\nu_{\text{экс}}[1]$	ν_h	ν_{ah}	ν_m	ИК	ν_h	ν_m	ИК
q _{CH}	3084	3259	3125	3109	0.60	3235-3272	3087-3121	32.60
q _{CH}	3076	3203	3097	3057	4.36	3219-3230	3072-3082	137.9
Q _{CO}	1764vs	1853	1810	1790	538.6	1814-1855	1752-1791	592.6
Q _{CO}	1741vs	1813	1784	1752	584.9	1756-1803	1697-1742	857.4
Q, β	1643s	1693	1653	1637	69.26	1685-1698	1629-1642	57.42
β ,Q	1472s	1518	1463	1470	103.7	1510-1571	1463-1521	94.16
β ,Q	1399m	1430	1384	1386	14.22	1434-1494	1390-1447	59.59
β ,Q	1388vs	1410	1373	1367	114.32	1420-1433	1376-1389	112.4
β ,Q	1360w	1384	1348	1342	16.19	1393-1413	1351-1370	83.56
β ,Q	1228	1224	1206	1189	6.14	1239-1266	1203-1229	38.48
Q, γ	1184vs	1191	1167	1157	83.03	1204-1220	1169-1185	98.29
Q, γ	1073w	1093	1070	1063	7.78	1096-1116	1066-1085	22.39
Q, γ	982w	993	978	966	5.59	993-1001	966-974	13.11
Q, γ	958w	963	942	937	6.78	973-988	947-962	31.47
Q, γ	759	776	752	756	2.32	776-785	756-766	5.13
γ	551w	559	549	546	4.81	560-578	547-564	19.02
β _{CO}	536	542	533	529	5.41	545-560	532-547	26.06
γ	516	519	513	507	19.23	520-532	508-520	56.57
β _{CO}	391	384	385	376	20.85	389-416	381-406	47.73
ρ _{CH}	958w	969	948	943	0.38	965-998	939-971	1.03
ρ _{CH} , ρ _{NH}	804s	807	803	786	55.61	808-866	787-843	71.46
ρ _{CO} , χ _{CN}	722	754	748	735	58.20	747-757	728-738	58.32
ρ _{CO} , χ _{CN}	718w	725	719	707	10.52	723-745	705-726	16.74
ρ _{N9H3}	662s	687	667	670	81.75	682-943	666-918	103.62
ρ _{N1H7}	551m	564	560	551	49.45	567-864	554-842	59.45
χ _{CN} , χ _{CC}	395m	397	392	388	25.21	398-411	389-402	23.82
χ _{CN} , χ _{CC}	166	171	168	168	0.42	170-187	167-183	0.42
χ _{CN} , χ _{CC}	-	150	150	147	0.57	152-168	149-164	1.02

Примечание. Частоты колебаний в см^{-1} , интенсивности в спектрах инфракрасного поглощения (ИК) в Км/моль.

КВАНТОВЫЕ РАСЧЕТЫ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ТОЛУОЛА, МЕТИЛСИЛАНА И МЕТИЛГЕРМАНА

П.М. Элькин*, А.П. Смирнов**, И.И. Гордеев

*Саратовский государственный технический университет

**Астраханский государственный университет

Осуществлен теоретический анализ колебательных спектров толуола, метилсилана и метилгермана в ангармоническом приближении на основе неэмпирических квантовых расчетов в рамках функционала плотности DFT/B3LYP с базисными наборами 6-31G**(**).

ВВЕДЕНИЕ

Практическое применение монозамещенных фенола в химической промышленности трудно переоценить. Одновременно возникает и известная экологическая опасность. Ведь большинство из указанных соединений относятся к высокотоксичным ядам. Для контроля ситуации используются и

методы оптической физики, в частности – колебательная спектроскопия. В данном сообщении речь идет о трех соединениях. Построение структурно-динамических моделей монозамещенных фенола – толуола, метилсилана и метилгермана ($C_6H_5XH_3$; $X=C, Si, Ge$) в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний даст возможность выбрать неэмпирический квантовый метод расчета геометрической и электронной структуры для данного класса соединений. Это позволит перейти к исследованию колебательных спектров высших порядков (обертонная спектроскопия), несущих важную информацию о строении и оптических свойствах монозамещенных фенола, являющихся как основными, так и сопутствующими продуктами химических и нефтехимических предприятий. Кроме того, появляется возможность дать ответ на возникший при квантовых расчетах вопрос относительно использования масштабирующих множителей: считать процедуру масштабирования методом учета ангармоничности колебаний или методом учета погрешностей расчета электронной структуры (учет корреляционных и поляризационных эффектов). В первом случае может быть получена оценка гармонического силового поля исследуемого соединения. Для этого следует осуществить расчеты указанных соединений в ангармоническом приближении.

Экспериментальные данные по колебательным спектрам толуола, метилсилана и метилгермана наиболее подробно представлены в работах [1-3]. Предлагаемая в этих работах интерпретация колебательных спектров базировалась на гармоническом приближении теории колебаний многоатомных молекул. Для получения системы квадратичных силовых постоянных использовался подход, связанный с решением обратных задач, исходные параметры которого заимствовались из бензола и его простейших монозамещенных. При этом предполагалось, что вращение фрагмента CXH_3 относительно связи $C-X$ является свободным (нулевой барьер внутреннего вращения).

Неоднозначность результатов такого подхода сказалась на описании электронной структуры монозамещенных бензола, что подробно проанализировано в диссертации [4]. В монографии [5] и диссертации [6] показано, что устранить разногласия возможно, если привлечь неэмпирические методы квантовой химии для анализа геометрической структуры и адиабатического потенциала сложных молекулярных систем. Более того, современные программные продукты позволяют решать задачу в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний [7]. Весь вопрос в выборе квантового метода и соответствующего атомного базиса для проведения численного эксперимента. Для монозамещенных бензола к таковым относится метод DFT/B3LYP с базисными наборами 6-31G*(**)[6].

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРА

При проведении численного эксперимента предполагалось, что остов C_6H_5X исследуемых соединений имеет симметрию C_{2v} . Поэтому естественные колебательные координаты, описывающие изменения длин валентных связей, валентных углов и двугранных углов между фрагментами бензольного остова были выбраны в соответствии с рекомендациями из работы [4]. Это позволяет сравнивать результаты квантового расчета с результатами, полученными в рамках классического подхода [1-3]. Моделирование конформационных особенностей фрагмента CXH_3 осуществлялось изменением расположения атомов метильной группы XH_3 относительно плоскости фенильного кольца. Воспроизвести частоту крутильного колебания фрагмента CXH_3 удалось в случае, когда плоскость симметрии молекул перпендикулярна плоскости фенильного кольца (симметрия C_s). Частота этого колебания $\sim 32 - 39 \text{ см}^{-1}$.

Геометрические параметры фрагмента CXH_3 . Длины связей $C-H = 1.095-1.099 \text{ \AA}$; $Si-H = 1.486-1.491 \text{ \AA}$; $Ge-H = 1.537-1.548 \text{ \AA}$; $C-C = 1.510-1.512 \text{ \AA}$; $C-Si = 1.889-1.891 \text{ \AA}$; $C-Ge = 1.931-1.962 \text{ \AA}$. Для валентных углов отклонение от тетраэдричности находится в пределах $109.56-112.09^\circ$ для углов CXH и $107.17-109.74^\circ$.

Диапазон изменения геометрических параметров фенильного остова C_6H_5X . Длины валентных связей $CC = 1.393-1.406 \text{ \AA}$; $CH=1.084-1.088 \text{ \AA}$; Валентные углы $CCX=111.97-121.11^\circ$; $CCN=118.97-120.29^\circ$. Такие изменения в геометрических параметрах практически не влияют на положение фундаментальных полос. Изменение частот фундаментальных колебаний фенильного остова определяется массой заместителя XH_3 и влиянием ангармонических поправок. В табл.1 сопоставлены частоты фундаментальных колебаний для всех исследуемых молекул, а звездочкой помечены предлагаемое на основании квантовых расчетов отнесение. В работах [1-3] расхождение расчетных и экспериментальных данных объяснялось наличием резонансов Ферми. Проведенные расчеты показали, что при учете энергетической щели между колебательными состояниями имеет место 33 резонанса Ферми и три резонанса Дарлинга-Дениссона для толуола, 33 и 7 соответственно для фенилсилана, 25 резонансов Ферми для

фенилгермана. Однако вызванные этими резонансами смещения колебательных уровней не позволяют существенно улучшить указанное расхождение эксперимента и расчетных данных и целиком укладываются в рамки ангармонического приближения, соответствующего второму порядку адиабатической теории возмущения [5]. Они и приведены в табл.1. Общий характер поведения частот фундаментальных колебаний рассмотренных соединений соответствует характеру проведения соответствующих колебаний в других монозамещенных бензола. Сравнение систем силовых постоянных, полученных классическим способом в [1-3] и прямыми квантовыми методами по порядку величины совпадают и имеют различие для второго знака мантиссы для диагональных силовых постоянных. Как и в классическом случае, недиагональные силовые постоянные на порядок и более меньше диагональных, имеет место смена знака по сравнению с квантовыми расчетами. Однако на положение фундаментальных полос в спектрах эти изменения несущественны и не влияют на процедуру идентификации соединений по их спектрам. Вместе с тем, учитывая проблемы процедуры получения гармонических силовых полей из решения обратных задач [4,5], а также вполне обоснованные выводы из работы [8] относительно различных схем оценки таких постоянных, следует отдать предпочтение прямым квантовым методам построения структурно-динамических моделей. Вместе с тем хотим подчеркнуть, что современные информационные технологии квантовой механики молекул позволяют обойтись без обременительной процедуры масштабирования силовых полей молекул. Для фрагментов XN_3 таблица 2 наглядно иллюстрирует это утверждение.

ВЫВОДЫ

1. Использование метода функционала плотности DFT/B3LYP/6-31G*(**) позволяет дать надежную интерпретацию колебательных спектров соединений и оценить систему гармонических силовых постоянных.

2. Квантовые расчеты подтверждают предположение о локальном взаимодействии фенольного остова и заместителя.

3. Расхождение расчетных данных по частотам фундаментальных колебаний в гармоническом приближении определяется наличием ангармонизма колебаний. Именно учетом ангармонизма колебаний устраняется расхождение в $150\text{-}200\text{ см}^{-1}$ для валентных колебаний связей СН фенольного остова. Для идентификации соединений по остальным колебаниям следует учитывать ангармонические эффекты хотя бы в рамках операции масштабирования.

4. Квантовые расчеты электронной структуры и геометрии толуола, метилсилана и метилгермана подтверждают известную закономерность между порядком связи, ее длиной и диагональной силовой постоянной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках функционала плотности DFT/B3LYP/6-31G*(**) проведены расчеты геометрической структуры и колебательных спектров толуола, метилсилана и метилгермана. Дана интерпретация фундаментальных колебательных состояний. Показана необходимость проведения расчетов колебательных спектров монозамещенных фенола в ангармоническом приближении.

Список литературы

1. Л.М. Свердлов, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов "Колебательные спектры многоатомных молекул" М.: Наука. 1970. 550 с.
2. J.R. Durig, K.L. Hellams, J.H. Milligan // *Spectrochim. Acta*. 1972. Vol.28A. P.1039-1057.
3. J.R. Durig, C.W. Sink, J.B. Turner // *J.Chem. Physics* 1968. Vol.49. P.3422-3421.
4. В.И. Березин Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений. Дисс. докт. физ.-мат. наук. Саратов. 1983.
5. В.Ф. Пулин, М.Д. Элькин, В.И. Березин "Исследование динамики молекулярных соединений различных классов" Саратов, СГТУ. 2002. 569 с.
6. 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.
7. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. *Gaussian 03. Revision B.03*. Pittsburg PA.: Gaussian Inc. 2003.
8. С.В. Краснощеков, Н.Ф. Степанов // *Журн. Физ. Химии*. 2007. Т.81. № 4. С.680-689.

Табл. 1.

Интерпретация колебательных спектров толуола, метилсилана и метилгермана

Форма Коллеб.	Толуол			ИК	Фенол_SiH3			ИК	Фенол_GeH3			ИК
	$\nu_{жс}$	$\nu_{гд}$	$\nu_{анг}$		$\nu_{жс}$	$\nu_{гд}$	$\nu_{анг}$		$\nu_{жс}$	$\nu_{гд}$	$\nu_{анг}$	
Q, β , γ	1606vs	1668	1605	5,98	1596w	1651	1591	1,53	1583	1629	1587	0,01
β ,Q	1500vs	1549	1496	11,9	1484w	1538	1484	0,97	1485vs	1517	1485	2,51
QСХ	1218w	1239	1203	1,08	1123s	1134	1109	28,7	1097vs	1109	1088	6,10
β	1184m	1215	1183	0,21	1190vw	1224	1194	0,55	1188w	1212	1193	0,62
Q	1030s	1060	1033	1,94	1027	1056	1031	0,56	1028ms	1046	1029	0,54
γ	1004	1018	1005	0,05	998vw	1017	1002	2,07	1001w	1008	987	0,47
ρ	970	993	985	0,05	985	1003	989	0,07	1012vw*	1016	1003	0,21
ρ	895m	911	898	0,42	920	933	915	1,31	911w	931	912	0,85
γ ,Q	774m	802	788	0,63	692	705	696	0,29	673w	685	678	0,21
ρ	716vs	748	733	39,4	752w	769	754	3,04	770w	758	742	2,15
χ	702vs	711	703	11,3	699vs	717	704	49,2	699vs	716	703	39,9
γ	521w	528	528	0,61	388m	388	383	9,02	292s	291	289	7,45
χ	465s	478	472	5,12	420vw	437	428	0,15	417	430	416	0,63
рСХ	217	211	205	1,68	159	152	149	0,24	160vw	142	134	0,28
Q, γ , β	1581w	1646	1587	0,33	1587	1630	1572	0,05	1571	1615	1577	0,00
СНС, β	1439	1491	1430	0,32	1432m	1477	1433	13,7	1433vs	1464	1436	13,4
β	1330w	1368	1332	0,02	1331w	1369	1333	1,61	1330s	1355	1331	2,27
СНС, β	1278	1349	1281	0,09	1298vw	1323	1261	2,61	1301ms	1307	1287	1,70
β	1162m	1192	1167	0,07	1165	1195	1169	0,06	1158w	1184	1169	0,03
β , γ	1086s	1122	1088	4,11	1064vw	1108	1073	0,28	1068s	1098	1072	0,59
ρ	970	964	973	0,00	985	975	975	0,57	-	983	973	0,00
ρ	836w	860	846	0,01	847vw	870	852	0,00	-	865	851	0,18
γ	623w	637	632	0,07	619	634	627	0,93	619	634	628	0,09
χ	414	417	411	0,00	386	405	395	0,03	395vw	403	397	0,03
рССХ	347m	342	337	0,25	203	202	200	0,17	160vw	188	181	0,02

Примечание. Обозначение формы колебаний соответствует принятым в [1] обозначениям для замещенных фенола.

ν – частоты колебаний (экспериментальные, гармонического и ангармонического приближения) в см^{-1} .

Интенсивности в спектрах инфракрасного поглощения (ИК) в ед. Км/Моль

Табл.2.
Интерпретация колебаний фрагмента XH_3

Симметрия	A'	A'	A'	A'	A'	A''	A''	A''
Форма	qXH	qXH	HXH	HXH	CXH	qXH	HXH	CXH
Фенол GeH₃								
$\nu_{\text{экс}}$	2072vs	2072vs	874vs	823vs	585vs	2072vs	874vs	575vs
$\nu_{\text{гар}}$	2072	2052	884	837	601	2085	900	578
$\nu_{\text{анг}}$	1914	1981	819	792	537	1915	799	505
$\nu_{\text{масш}}$	1998	1978	861	815	587	2009	876	564
ИК	122,1	125,4	34,2	223,7	52,6	109,5	21,3	34,4
КР	104,3	248,1	27,0	20,5	0,9	83,3	24,0	3,1
Фенол SiH₃								
$\nu_{\text{экс}}$	2158vs	2158vs	930s	925s	648s	2158vs	930s	648s
$\nu_{\text{гар}}$	2240	2229	953	937	655	2248	966	659
$\nu_{\text{анг}}$	2141	2139	931	925	645	2139	935	646
$\nu_{\text{масш}}$	2156	2146	928	912	639	2164	940	643
ИК	137,1	154,0	271,6	156,1	52,8	140,6	39,8	38,1
КР	138,1	180,2	35,1	19,1	4,4	77,1	23,4	8,0
Толуол(Фенол CH₃)								
$\nu_{\text{экс}}$	2976m	2976m	1462s	1380	1049s	2976m	1462s	993
$\nu_{\text{гар}}$	3096	3040	1518	1443	1076	3123	1529	1012
$\nu_{\text{анг}}$	2931	2945	1452	1384	1041	2943	1465	989
$\nu_{\text{масш}}$	2958	2906	1471	1398	1046	2983	1481	985
ИК	22,7	30,2	5,3	0,0	9,3	17,4	10,9	0,0
КР	82,8	173,1	21,0	25,6	1,7	59,0	9,9	1,1

Примечание. Интенсивность в спектрах КР в ед. $\text{\AA}^4/\text{a.e.m.}$

АНАЛИЗ СТРУКТУРНО–ДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ АРСИН - И ФОСФИНЗАМЕЩЕННЫХ ДИФЕНИЛА

П.М. Элькин, А.Б. Осин, О.В. Пулин
Саратовский государственный технический университет

В рамках метод DFT/B3LYP/6-31G(d) исследованы конформационные свойства и выполнен анализ колебательных спектров дифениларсина, дифенилфосфина, дифенилдихлорарсина, дифенилдихлорфосфина. Показано, что в предсказательных расчетах структуры и спектров соединений данного класса следует учитывать ангармонические эффекты.

ВВЕДЕНИЕ

Дифениларсин, дифенилдихлорарсин, дифенилфосфин дифенилдихлорфосфин ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{XY}_2$; X=As, P; Y=N, Cl), принадлежат к высокотоксичным ядам, вызывающим загрязнение окружающей среды. Для идентификации указанных соединений привлечение традиционных [1] методов колебательной спектроскопии наталкивается на отсутствие полной теоретической интерпретации колебательных спектров. Частичная интерпретация экспериментальных данных по ИК и КР спектрам исследуемых соединений, предложена в работе [2]. Она основана на привлечении теоретических данных по колебательным спектрам монозамещенных бензола. Возможности такого подхода при отсутствии спектров дейтерированных аналогов ограничены даже в гармоническом приближении теории молекулярных колебаний [1]. Именно этим можно объяснить сомнения авторов работы [2] в интерпретации низкочастотной части спектра, куда попадают деформационные колебания дифенилового остова и фрагмента XC_2 .

Цель данного исследования – анализ колебательных состояний молекул $C_{12}H_9AsH_2$, $C_{12}H_9PCH_2$, $C_{12}H_9AsCl_2$, $C_{12}H_9PCl_2$ (Рис.1) в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний с привлечением прямых ab initio квантовых методов расчета параметров адиабатического потенциала.

Для исследуемых молекул предпочтение отдано методу функционала плотности DFT/B3LYP/6-31G* [3], использованному при анализе колебательных состояний дихлорарсин- и дихлорфосфинзамещенных бензола [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Естественным этапом решения поставленной ангармонической колебательной задачи является построение структурно–динамической модели для базовой молекулы – дифенила $C_{12}H_{10}$. Наличие надежных экспериментальных данных [6] позволяет апробировать выбранный квантовый метод. Такая задача рассмотрена в работе [7], где дана предварительная интерпретация колебательных спектров молекул $C_{12}H_9XCl_2$ на основании квантовых расчетов в гармоническом приближении. Для получения хорошего согласия расчетных и экспериментальных данных использовалась процедура масштабирования, предложенная в [4]. Удалось устранить расхождение порядка $\sim 200\text{ см}^{-1}$ и $\sim 70\text{ см}^{-1}$ соответственно для валентных и деформационных колебаний связей СН. Открытым остался вопрос: рассматривать процедуру масштабирования как учет погрешности метода функционала плотности DFT/B3LYP/6-31G* при расчете фундаментальных колебательных состояний или как учет ангармонизма колебаний. Тогда в первом случае следует подвергнуть процедуру масштабирования и получаемую систему квадратичных силовых постоянных [6]. Ответ на этот вопрос можно получить неэмпирическими расчетами колебательных состояний дифенила и его замещенных в ангармоническом приближении.

Для молекулы дифенила, согласно выводам из монографии [6], возможны четыре геометрические модели: плоская (симметрии D_{2h}); разворот бензольных колец на угол $\pi/2$ (симметрия D_{2d}); угол между кольцами в интервале $[0, \pi/2]$ (симметрия C_2); свободное или почти свободное внутреннее вращение. Вместе с тем в монографии [6] есть ссылка на квантовые расчеты, указывающие на неплоскую модель молекулы. Интерпретация фундаментальных колебаний в гармоническом приближении в монографии [6] предложена для плоской модели. Однако, согласно квантовым расчетам [7], описать крутильное колебание бензольных колец относительно связи С – С удастся только для третьей модели дифенила при значении угла $\theta = \pi/4$. Взаимное расположение колец существенно влияет лишь на частоты деформационных колебаний углов, образованных связями С – С, соединяющих бензольные кольца, и интенсивности ряда колебаний в диапазоне $3100\text{--}550\text{ см}^{-1}$ [6].

Для выяснения вопроса о взаимном расположении бензольных фрагментов в дифениле была осуществлена оптимизация геометрии молекулы для моделей, отличающихся симметричными моделями D_{2h} и D_{2d} поворотом бензольных колец вокруг связи СС, их соединяющей, на 1° . Такой численный эксперимент привел к тому же результату, что и исходная несимметричная модель ($\theta = \pi/4$). При этом различие в значениях минимума адиабатических потенциалов наблюдается лишь в 6-м знаке мантииссы. Для длин валентных связей разброс не превышает 10^{-4} \AA . Для валентных углов -0.02° . Это отражает точность расчетных методов вследствие накопления ошибок машинного округления числовых данных. Заметим, что отличие от соответствующих геометрических параметров в симметричных моделях дифенила не превышает 0.003 \AA и 2.1° . На расчеты колебательных спектров классическими методами [6], использующими матрицу кинематических коэффициентов и приближение свободного внутреннего вращения, такие различия несущественны.

Квантовые расчеты электронной структуры, частот фундаментальных колебаний, геометрических параметров исследуемых молекул проведены в предположении третьей модели ($\theta = \pi/4$) для фенильных колец и двух положений фрагментов PCl_2 и $AsCl_2$ относительно фенильного кольца. По сравнению с дифенилом [6] длина связи С–С, соединяющая кольца увеличилась на 0.02 \AA и составляет 1.48 \AA , длины кольцевых связей СС лежат в том же диапазоне ($1.39\text{--}1.41\text{ \AA}$), внутренние валентные углы колец (γ_{CCC}) попадают в диапазон $116.7\text{--}121.1$, внешние (β_{CCN}) – $119.1\text{--}120.4$, валентный угол β_{CC-C} , из-за понижения симметрии попадает в диапазон $120.8\text{--}121.1$. Угол между плоскостями бензольных колец от положения фрагмента XU_2 практически не зависит ($\chi_{CCCC} = 37.7\text{--}37.9$). Длины валентных связей фрагментов $CPCl_2$, $CAsCl_2$, CPH_2 , $CAsH_2$ – $q_{CX} = 1.84, 1.93, 1.85, 1.86\text{ \AA}$ и $q_{XY} = 2.11, 2.23, 1.42, 1.55\text{ \AA}$ соответственно. Валентные углы фрагмента попадают в интервалы: $\beta_{CCX} = 115.4\text{--}125.5, 115.9\text{--}124.8, 118.2\text{--}123.8, 118.1\text{--}123.8$; $\beta_{CXY} = 100.5\text{--}100.6, 98.6\text{--}98.7, 97.6\text{--}98.6, 95.9\text{--}96.1$. Конформация фрагментов относительно плоскости бензольного кольца определяется двугранным углом $\chi_{CCXY} = 127.9\text{--}129.3, 128.8\text{--}131.2, 109.3\text{--}156.5, 129.8\text{--}138.7$.

Интерпретация колебательных спектров связана выбором независимой системы естественных колебательных координат [6] для исследуемых соединений. Он неоднозначен, учитывая дополнительные соотношения, связывающие валентные и деформационные колебательные координаты в циклических молекулах. Для шестичленных циклических молекул предложенная в диссертации [8] система естественных колебательных координат делает эквивалентными отнесение по форме колебаний и распределению потенциальной энергии для групп координат [9]. В этом случае имеется возможность сравнить силовые поля и отнесение частот фундаментальных колебаний для моно- и дизамещенных бензола [4,8,10,11] с силовыми полями циклических фрагментов замещенных дифенила.

Результаты квантового расчета представлены в табл. 1 (Частоты колебаний в см^{-1} , интенсивности в ИК спектрах в Км/Моль). Звездочкой в столбце 2 помечены колебания, отнесенные ко второму бензольному фрагменту. Они попадают в соответствующие диапазоны частот, предложенные в работе [11] на основании анализа экспериментальных и теоретических данных по колебательным спектрам различных парадизамещенных бензола. Для первого бензольного остова предложенное в табл. 1 отнесение также согласуется с отнесением, предложенным для различных монозамещенных бензола [10].

Колебания в низкочастотной области (ниже 200 см^{-1}) делокализованы по форме.

Как и следовало ожидать, заметно подвержены ангармонизму валентные колебания связей C-H ($\sim 3080 \text{ см}^{-1}$), P-H ($\sim 2290 \text{ см}^{-1}$), и As-H ($\sim 2090 \text{ см}^{-1}$). Превышение расчетных значений частот валентных колебаний указанных связей в гармоническом приближении над экспериментальными (в скобках) превышает 150 см^{-1} . Расчеты в ангармоническом приближении устраняют указанное расхождение до 15 см^{-1} . Резонансы Ферми и Дарлинг-Деннисона (их в молекулах дифениларсина, дифенилдихлорарсина, дифенилдихлорфосфина и дифенилфосфина соответственно 194 и 27; 191 и 25; 211 и 26; 176 и 27) существенного влияния на интерпретацию колебательного спектра не оказывают и полностью перекрываются смещениями колебательных состояний, полученных в рамках адиабатической теории возмущения второго порядка. Учет ангармонических эффектов позволяет получить лучшее согласие с экспериментом и для большинства деформационных колебаний бензольных фрагментов.

Деформационные колебания связей C-H (неплоские относительно бензольных колец) во всех исследуемых молекулах являются характеристичными по частоте, лежат в спектральном интервале $750 - 990 \text{ см}^{-1}$ и хорошо воспроизводятся квантовыми расчетами методом DFT/B3LYP/6-31G(d) в ангармоническом приближении.

Для дифенилдихлорфосфина имеет место зависимость низкочастотной части спектра от положения фрагмента PCl_2 относительно фенольного кольца. Иная ситуация в дифенилдихлорарсинах. При любой исходной геометрии конформера (Z – матрицы) процедура оптимизации приводит к структуре молекулы, при которой фрагмент AsCl_2 располагается симметрично относительно плоскости бензольного кольца

Не вызывает трудностей интерпретация колебания связи C-C , соединяющей два кольца в молекуле (колебание 23 в табл.1). На это указывает и форма колебаний и доля распределения потенциальной энергии.

Как и в конформерах люизита [12], валентные колебания связей AsCl и деформационное колебание угла ClAsCl можно использовать для идентификации фрагмента AsCl_2 . По сравнению с фенилдихлорарсином и фенилдихлорфосфином [5], изменение расчетных значений частот валентных колебаний связей AsCl составило 1 см^{-1} , $\text{PCl} - 12 \text{ см}^{-1}$. Изменение интенсивностей в ИК спектрах достигает $\sim 30\%$. Однако эти полосы имеют наибольшую интенсивность в низкочастотном диапазоне фундаментальных колебаний, что дает основание для их использования при идентификации соединений, содержащих фрагменты XCl_2 ($\text{X}=\text{As}, \text{P}$).

Для колебаний, лежащих в области ниже 40 см^{-1} , ангармоническая теория возмущения, реализованная в программном продукте [3], неработоспособна. Это согласуется с выводами работы [4].

ВЫВОДЫ

1. Предсказательные возможности метода функционала плотности DFT/B3LYP/6-31G(d) позволяют дать надежную интерпретацию колебательных спектров арсин- и фосфинзамещенных дифенила
2. В рамках указанного квантового метода можно оценить систему квадратичных силовых постоянных [6] исследуемых соединений из расчетов адиабатического потенциала. Процедуру масштабирования следует рассматривать как метод учета ангармонических эффектов.

3. Наличие значительного числа атомов водорода в соединениях делает необходимым учет ангармонизма колебаний. Этот эффект подтверждается представленными расчетами колебательных спектров в ангармоническом приближении. В этом случае расчеты постоянных ангармоничности позволяют интерпретировать обертоновые состояния.
4. Низкочастотное крутильное колебания фенильных колец ($\sim 50 \text{ см}^{-1}$) относительно друг друга воспроизводится неэмпирическим квантовым расчетом только для асимметричной модели конформера дифенила. Колебания, связанные с динамикой фенильных колец относительно друг друга лежат в области ниже 100 см^{-1} . В таблице 1. они не приведены ввиду отсутствия экспериментальных данных в указанном диапазоне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании прямого квантового расчета геометрической и электронной структуры в ангармоническом приближении дана интерпретация фундаментальных колебаний дифенилдихлорфосфина, дифенилдихлорарсина, дифениларсина и дефенилфосфина. Показано, что решение задачи в ангармоническом приближении избавляет от необходимости привлекать операцию масштабирования в предсказательных расчетах.

Список литературы

1. В.И. Березин Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений. Дисс. докт. физ.-мат. наук. Саратов. 1983.
1. H. Schindlbauer, H. Stenzenberger // *Spectrochim. Acta*. 1970. Vol. 26A. C.1707-1721
2. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. GAUSSIAN 03. Revision A.7. Gaussian. Inc., Pittsburgh (PA). 2003.
3. К.В. Березин Квантово-механические модели и решение на их основе прямых и обратных задач для многоатомных молекул. Дис. дра. физ.-мат. наук. Саратов. 2004.
4. П.М. Элькин, К.Е. Успенский, О.В. Пулин // *Журн. приклад. спектр.* 2004. Т.71. №5. С.696-698
5. Л.М. Свердлов, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов “Колебательные спектры многоатомных молекул” М.: Наука. 1970.
6. П.М. Элькин, В.Ф. Пулин, Е.А. Джалмухамбетова // *Проблемы оптической физики. Из - во Новый Ветер. Саратов* 2006. 204-212.
7. Л.А. Грибов, В.А. Дементьев, А.Т. Тодоровский “Интерпретированные колебательные спектры алканов, алкенов и производных бензола” М. Наука. 1986.
8. G.H.S. Green, D.J. Harrison // *Spectrochim. Acta*. 1975. Vol.32A. №9. С. 1265-1277.
9. G.H.S. Green, D.J. Harrison, W. Kynaston // *Spectrochim. Acta*. 1971. Vol. 27A. №10. С. 2199-2219.
10. П.М. Элькин, В.Ф. Пулин // *Журн. приклад. спектр.* 2005. Т.72. №4. С. 557-559

Таблица 1.

Интерпретация ИК спектра дифениларсина, дифенилфосфина, дифенилдихлорарсина и дифенилдихлорфосфина

N/N	Форма колеб	Дифениларсин			Дифенилфосфин			Дифенилдихлорарсин			Дифенилдихлорфосфин			
		$\nu_{\text{ср}} [1]$	ν_{h}	ν_{anh}	$\nu_{\text{ср}} [1]$	ν_{h}	ν_{anh}	ν_{h}	ν_{anh}	$\nu_{\text{ср}} [1]$	ν_{h}	ν_{anh}	ИК	
12	$Q_2 P^*$	1581(s)	1660	1609	1585(m)	1660	1616	1659	1617	3.61	1585	1659	1617	4.13
13	$Q_2 P$	1581	1652	1601	1585	1653	1611	1648	1607	61.66	1584(s)	1648	1606	69.9
14	$Q_2 P$	1580	1636	1586	1571(w)	1636	1593	1636	1595	1.25	1570	1635	1594	1.18
15	$Q_2 P^*$	-	1601	1552	1571	1599	1561	1598	1561	3.15	-	1596	1560	4.28
16	$P_2 Q$	1481	1552	1508	1475	1551	1512	1550	1516	1.23	1485	1549	1511	2.08
17	$P_2 Q^*$	1479(s)	1529	1487	1475(m)	1528	1495	1528	1498	11.3	1481(m)	1526	1492	9.45
18	$P_2 Q$	1437	1488	1447	1437(m)	1488	1460	1488	1460	2.93	1437(m)	1488	1460	2.91
19	$P_2 Q^*$	1387	1435	1394	1384	1435	1413	1436	1416	19.38	1385(m)	1436	1416	20.5
20	$P_2 Q$	1331(w)	1365	1329	1323(w)	1365	1335	1365	1343	0.85	1328	1365	1345	0.89
21	$P_2 Q^*$	1328	1350	1314	1303	1347	1317	1352	1320	1.02	1307	1349	1317	0.93
22	$P_2 Q^*$	-	1335	1297	1270	1330	1302	1338	1305	0.69	1306	1331	1306	1.66
23	$Q_2 C-X$	1269(s)	1312	1276	1270(w)	1312	1285	1313	1290	2.45	1276	1313	1290	2.08
24	$P_2 Q^*$	1268	1308	1272	1256	1307	1278	1309	1284	6.04	1275(m)	1308	1283	6.21
25	P^*	1187	1226	1196	1198	1224	1198	1225	1207	6.59	1186	1223	1207	4.68
26	P	1185	1211	1182	1198	1211	1191	1212	1195	0.29	1182(w)	1211	1197	0.20
27	P	1159(w)	1188	1160	1157(w)	1188	1174	1189	1177	0.01	1158	1189	1176	0.01
28	$Q_2 P^*$	1093(m)	1143	1114	1110(m)	1145	1118	1147	1128	3.30	1099	1147	1127	5.62
29	$Q_2 C-X$	1089	1114	1084	1074(m)	1126	1084	1112	1088	54.6	1096(v _s)	1113	1091	80.1
30	$Q_2 P$	1076(m)	1112	1083	1065	1111	1048	1104	1082	3.44	1069(w)	1112	1087	3.43
31	$Q_2 P^*$	1067(w)	1067	1040	1032	1041	1023	1066	1050	0.50	1031	1067	1050	0.28
32	$\gamma_1 Q$	1026(s)	1057	1013	1020	1067	1008	1038	1019	7.47	1025(m)	1039	1023	5.99
33	γ_{CHX}	1024	1040	1012	1121(m)	1127	1114	160	155	1.50	-	178	174	1.60
34	$\gamma_1 Q$	1000(m)	1023	996	1000(m)	1022	996	1022	1003	7.90	1001(s)	1021	1007	8.18
35	$\gamma_1 Q$	997	1015	989	997(m)	1015	985	1016	999	2.58	997	1015	1003	2.19
36	ρ_{CH}	984(w)	1013	986	997	1000	968	1012	958	0.03	975(w)	1003	987	0.05
37	ρ_{CH}^*	968(w)	1002	973	942	981	960	1002	987	0.06	970	985	973	0.21

Табл. 1
Продолжение

38	РЧН*	964	999	970	0.10	940	978	965	0.07	996	946	0.11	942	978	964	0.06
39	РЧН	942(в)	976	945	0.55	915	975	917	0.61	977	969	0.99	942	977	964	1.13
40	РЧН	907(в)	934	908	1.07	888	934	907	1.11	936	923	0.92	916(м)	935	923	1.03
41	РЧН*	880(м)	883	855	6.41	846	888	840	3.47	871	844	0.70	847(м)	862	846	1.08
42	РЧН	843(м)	874	851	2.28	844	862	839	5.14	861	848	1.22	843	858	841	1.48
43	РЧН*	842	862	839	0.42	800(м)	861	811	41.4	860	835	20.1	-	850	842	17.3
44	РЧН	792(с)	831	801	12.1	885(м)	846	867	10.8	208	201	4.03	202	214	207	0.36
45	Р.Ч.	741(с)	790	756	55.6	740	830	754	59.6	785	760	26.1	750	759	759	9.44
46	РЧН	738(с)	777	754	73.7	-	776	829	56.5	123	116	2.78	-	128	128	2.82
47	РЧН	-	769	750	0.97	746	773	757	0.11	770	760	0.93	749(м)	778	765	37.5
48	Р.Ч.	710	751	729	6.07	726(м)	727	709	3.16	755	726	20.6	700	735	729	8.80
49	Р.Ч.	696(с)	715	697	20.7	694(м)	715	697	20.4	714	705	20.4	693(вс)	714	705	19.26
50	РЧН	670	653	638	0.31	-	665	649	15.5	654	647	26.7	-	667	660	43.4
51	РЧН*	665	651	636	16.2	-	653	638	0.15	649	642	0.23	621	649	643	0.82
52	РЧН	618(в)	632	617	0.01	620(в)	632	617	0.01	631	625	0.04	617	631	625	0.12
53	РЧН	-	568	554	1.72	525(в)	560	547	1.46	571	556	4.73	555	565	559	9.39
54	Р.Ч.*	477(м)	509	498	5.68	505(м)	506	494	5.76	512	504	10.3	515(с)	516	509	28.3
55	Р.Ч.*	439	425	416	0.16	419(в)	460	412	0.42	423	412	0.65	430	411	411	2.03
56	Р.Ч.*	-	417	408	0.30	416	421	406	0.10	415	406	1.70	404(в)	420	413	0.57
57	РЧН	397	402	393	3.78	450	415	450	2.81	410	402	13.9	458	473	468	74.8
58	Р.Ч.	-	396	387	0.87	391	394	386	0.47	330	320	2.75	401	394	394	4.39
59	РЧН	298	313	306	0.13	-	316	310	0.21	274	269	13.9	-	341	337	13.2
60	РЧН	236	218	214	0.43	203	257	232	0.14	208	201	4.03	232	240	237	3.46
61	РЧН	188	203	198	2.03	257	237	252	1.25	194	190	5.91	285	311	305	12.3
62	РЧН	165	165	161	0.18	176	170	166	0.30	99	85	0.38	-	130	124	0.31

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КОНФОРМЕРОВ ДИФОСГЕНА

М.Д. Элькин *, А.Б. Осин *, Э.К. Костерина**

*Саратовский государственный технический университет

**Саратовский государственный аграрный университет

Приведены результаты предсказательных расчетов колебательных спектров конформеров дифосгена в ангармоническом приближении. Основанием для предложенной интерпретации явились результаты неэмпирических квантовых расчетов колебательных спектров отдельных фрагментов соединения в рамках функционала плотности.

ВВЕДЕНИЕ

Дифосген ((Cl)₃C₁-O₂-C₃O₄Cl₅) является одним из наиболее широко известных представителей ряда малотоксичных ОВ кожно-нарывного действия. Экспериментальные данные по колебательным спектрам этого соединения ограничены. Поэтому построение структурно-динамических моделей возможно лишь на основе прямых квантовых расчетов электронной структуры и колебательных спектров в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний [1]. Выбор метода и базиса расчета [2] для молекул, содержащих тяжелые атомы, не является очевидным, как это показано на примере фозгена [3]. В проведенном нами вычислительном эксперименте использовались методы DFT и Хартри-Фока с базисом 6-31G*[4].

АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ

Конформационные модели молекулы дифосгена определяются относительным положением двух фрагментов CCl₃ и COCl относительно мостика СОС. Для проведения численного эксперимента были отобраны десять. Они соответствуют трем симметричным положениям фрагмента CCl₃ относительно мостика СОС и двум положениям (плоское и неплоское) для фрагмента COCl относительно того же мостика. В соответствии с этим модели нумеровались двумя индексами (от 1.1 до 3.4). Модели 1.1, 1.2, 2.1, 2.2 обладают симметрией A'. Модели 1.3 и 1.4, и 2.3 и 2.4 попарно идентичны. Оптимизация геометрии исключила наличие конформеров 1.1 и 1.2. Результаты оптимизации геометрической структуры для оставшихся восьми приводят к двум возможным конформерам для молекулы дифосгена симметрии A' (модели 2.1; 2.2 со значениями энергии -2067.4028 и -2067.4124 а.е. соответственно). В таблице 1 для указанных моделей приведены расчетные данные. В этой же таблице они сопоставлены с экспериментальными данными по геометрии для фрагментов CCl₃ и OCCl в хлороформе и ацетилхлориде соответственно [5]. Результаты теоретического анализа колебательного спектра дифозгена для выделенных моделей представлены в таблице 3. В таблице 2 сопоставлены ангармонические постоянные этих моделей, характеризующие свойства адиабатического потенциала конформеров дифосгена. На основании проведенного численного эксперимента можно сделать следующие выводы.

1. Выбор квантового метода в рамках конкретной модели несущественно сказывается на геометрических параметрах. Для различных моделей имеет место значительное расхождение оптимизированных значений валентных углов мостика C1O₂C₃ и фрагмента O₄C₃Cl₅.
2. Как и для фосгена, колебание связи C=O является характеристичным по частоте и интенсивности. Набор валентных и деформационных колебаний связей фрагмента CCl₃ определяется выбором модели и может служить критерием идентификации конформера.
3. В рамках метода функционала плотности достигается существенно лучшее согласие с сопоставляемыми экспериментальными данными для родственных фрагментов в молекулах хлороформа и ацетилхлорида, а влияние ангармонизма колебаний на фундаментальные частоты согласуется с положениями адиабатической теории возмущения [6,7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках ab initio квантовых методов анализа структуры и колебательных спектров осуществлены предсказательные расчеты колебательных состояний дифосгена. Предложена интерпретация фундаментальных колебаний, выявлены полосы, позволяющие идентифицировать возможные конформеры.

Таблица 1.
Оптимизированные геометрические параметры конформеров дифозгена

Параметры	Экспер. [1]	Модель 2.1		Модель 2.2		
		HF	b3lyp	HF	b3lyp	
R(1,2)	1.762*	1.375	1.393	1.386	1.406	
R(1,6)		1.764	1.792	1.762	1.788	
R(1,7)		1.762	1.768	1.798	1.764	1.793
R(1,8)		1.762	1.768	1.798	1.764	1.793
R(2,3)	1.192**	1.346	1.373	1.340	1.368	
R(3,4)		1.163	1.185	1.164	1.186	
R(3,5)		1.788**	1.730	1.762	1.727	1.760
A(2,1,6)	110.55*	104.18	103.80	104.28	103.94	
A(2,1,7)		111.84	112.11	111.26	111.37	
A(2,1,8)		111.84	112.11	111.26	111.37	
A(6,1,7)		109.01	109.02	109.53	109.73	
A(6,1,8)		109.01	109.02	109.53	109.73	
A(7,1,8)		110.69	110.51	110.77	110.50	
A(1,2,3)		131.91	130.37	121.99	120.33	
A(2,3,4)		119.50	119.37	127.17	127.94	
A(2,3,5)		118.36	117.79	108.44	106.95	
A(4,3,5)		122.15	122.84	124.40	125.11	
D(6,1,2,3)		180.00	180.00	180.00	180.00	
D(7,1,2,3)		62.40	62.49	62.02	61.93	
D(8,1,2,3)		-62.40	-62.49	-62.02	-61.93	
D(1,2,3,4)		180.00	180.00	0.00	0.00	
D(1,2,3,5)		0.00	0.00	180.00	180.00	

*Оценены по хлороформу CHCl_3 , ** Оценены по ацетилхлориду $\text{H}_3\text{C}-\text{COCl}$

Таблица 2.
Ангармонические постоянные X_{ij} дифозгена для моделей 2.1 и 2.2*

i;j	X_{ij}	i;j	X_{ij}	i;j	X_{ij}	i;j	X_{ij}	i;j	X_{ij}
1;1	-11.82	4;3	-3.02	6;5	-2.23	14;2	-2.94	18;8	3.87
2;1	-5.03	4;4	-3.11	9;5	-2.38	14;3	-2.42	18;12	-3.26
2;2	-10.34	5;1	2.04	13;5	-2.05	15;8	5.25	18;14	2.86
3;1	-7.07	5;2	-7.78	13;8	-6.30	15;13	-6.70	18;16	-3.73
3;2	-9.24	5;3	-4.26	13;13	-3.46	17;12	-2.66		
4;2	-4.38	6;3	-5.36	14;1	-3.79	17;15	-2.23		
i;j	X_{ij}	i;j	X_{ij}	i;j	X_{ij}	i;j	X_{ij}	i;j	X_{ij}
1;1	-11.92	4;1	-2.11	6;2	-2.28	13;8	2.67	15;13	2.70
2;1	-12.97	4;2	-3.12	6;3	-2.25	13;13	-3.36	17;12	-2.81
2;2	-6.46	4;3	-2.69	7;2	2.07	14;1	-4.04		
3;1	-2.49	4;4	-2.11	9;8	-3.20	14;2	-5.59		
3;2	-3.04	5;2	-4.73	13;4	-2.75	15;3	-2.68		
3;3	-9.18	5;4	-3.69	13;6	-3.31	15;8	-5.18		

* Приведены значения, превышающие по модулю 2 см^{-1} .

Таблица 3.
Интерпретация колебательного спектра конформеров дифосгена.

Тип сим	Форма колебан	ν _{exp}	Метод Хартри-Фока				DFT -метод			
			vh	vanh	ИК	КР	vh	vanh	ИК	КР
Модель 2.1										
A'	Q ₃₄	1810**	2087	2046	609.9	18.84	1907	1879	425.7	18.65
A'	Q ₂₁ ·Q ₂₃		1286	1250	876.4	3.07	1084	1044	768.1	5.38
A'	Q ₂₁ ·Q ₂₃		1178	1159	312.2	1.72	1024	999	248.7	0.48
A'	Q _{С13}	767*	976	961	115.6	13.26	830	816	147.3	3.80
A''	Q _{С13}	767*	935	797	260.6	7.98	780	762	267.9	3.50
A'	β ₂₃₄		812	607	84.02	3.97	704	691	99.82	3.93
A''	ρ _{2,3}		730	549	41.63	1.20	642	639	25.54	0.58
A'	Q _{С3С1}	583**	619	480	12.94	7.64	544	536	32.39	7.18
A'	β ₂₃₅	514**	556	331	15.48	6.43	498	493	14.63	8.32
A'	Q _{С13}	436**	479	321	0.94	9.01	426	424	2.24	10.03
A''	β _{СС13}	364*	421	236	0.38	3.91	380	374	0.68	4.43
A'	β _{СС13}		332	137	0.21	4.81	300	298	0.25	5.93
A''	β _{СС13}	256*	324	921	0.52	4.34	294	290	0.01	5.89
A'	β _{СС13}	256*	278	731	0.00	2.28	250	245	0.00	2.79
A'	β _{СС13}		238	416	0.03	2.07	216	214	0.06	2.72
A'	χ _{С13}		147	270	0.64	0.52	135	130	0.61	0.66
A''	γ ₁₂₃		105	101	0.27	0.46	97	94	0.11	0.82
A''	χ ₄₃₅		11	16	0.70	1.79	31	32	0.51	2.29
Модель 2.2										
A'	Q ₃₄	1810**	2084	2054	412.8	6.99	1904	1870	284.4	5.21
A'	Q ₂₁ ·Q ₂₃		1276	1243	1153.6	2.64	1080	1045	878.6	1.10
A'	Q ₂₁ ·Q ₂₃		1150	1128	22.84	1.86	995	969	139.8	0.56
A'	Q _{С1С1}		1051	1034	213.7	13.62	907	893	225.2	7.09
A''	Q _{С1С1}	767*	952	936	272.0	7.60	794	786	284.4	2.90
A'	β ₂₃₄		870	856	106.5	7.91	747	736	135.7	5.51
A''	ρ _{2,3}		758	751	18.80	1.38	665	658	3.38	1.02
A'	Q _{С3С1}	583**	658	650	48.70	4.80	579	571	95.7	3.74
A'	β ₂₃₅	514**	549	546	6.03	9.30	485	480	3.76	10.65
A'	Q _{С1С1}	436**	438	434	2.21	9.03	394	390	0.33	10.60
A''	β _{СС13}	364*	430	428	0.03	3.79	386	380	1.16	4.19
A'	β _{СС13}		370	367	1.36	5.37	333	329	0.71	6.36
A''	β _{СС13}	256*	278	276	0.02	2.41	250	246	0.01	3.03
A'	β _{СС13}	256*	269	265	1.01	1.49	242	238	0.44	1.87
A'	β _{СС13}		257	255	0.03	2.57	234	232	0.15	3.83
A'	χ _{С13}		142	139	0.88	1.50	130	125	0.57	1.94
A''	γ ₁₂₃		120	117	0.25	0.43	106	101	0.11	0.65
A''	χ ₄₃₅		61	58	0.23	1.88	58	54	0.07	2.54

*Оценка фундаментальных частот по хлороформу CHCl₃.

** оценка по ацетилхлориду H₃C –COCl

Список литературы

1. В.Ф. Пулин, М.Д. Элькин, В.И. Березин “Исследование динамики молекулярных соединений различных классов” Саратов, СГТУ. 2002. 569 с.
2. В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев “Теория строения молекул” Ростов-на-Дону: Феникс.1997. 560с
3. М.Д. Элькин, А.Б. Осин // Журнал прикладной спектр. 2006. Т.73. № 3. С.683-685
4. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. 2003. Pittsburg PA. Gaussian Inc.

5. Л.М. Сverdlov, М.А. Kovner, Е.П. Крайнов “Колебательные спектры многоатомных молекул” М.: Наука. 1970. 550 с.
6. G. Amat, Н.Н. Nielsen, G. Torrago Rotation-vibration of polyatomic molecules. N.Y. 1971. 580 с.
7. П.А. Браун, А.А. Киселев “Введение в теорию колебательных спектров” Л.: Изд. ЛГУ. 1983. 223 с.

КВАНТОВЫЙ АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ТАУТОМЕРНЫХ ФОРМ ПУРИНА

М.Д. Элькин**, О.В. Пулин*, Е.А. Джалмухамбетова*

*Саратовский государственный университет

*Саратовский государственный технический университет

В приближении гибридного функционала плотности B3LYP/6-31G(d)* предложена интерпретация колебательных спектров таутомеров и димеров пурина. Дана оценка влиянию ангармоничности колебаний и межмолекулярному взаимодействию.

ВВЕДЕНИЕ

Различные таутомерные производные пурина, как основа целого класса противоопухолевых лекарственных препаратов, играют определяющую роль в мутагенных процессах белковых образований. Исследование структуры пуринов важно для понимания физико-химических свойств родственных с ним биологически значимых аминопроизводных пурина – аденина и гуанина.

Несмотря на значительный интерес исследователей к данному соединению, вопрос о таутомерных формах пурина в различных фазовых состояниях остается неопределенным. Особой ясности не внесли и проведенные квантовые расчеты, поскольку при выборе атомного базиса не учитывалась специфика соединения. Достаточно сослаться на обзор в работе [1].

Выводы относительно наличия таутомерных форм пурина в различных фазовых состояниях, сделанные авторами работы [1] в рамках методов валентно-оптической теории колебательных спектров [2,3], нуждаются в дополнительном подтверждении ввиду ограниченности применения валентно-оптической теории в циклических и полициклических соединениях [2].

Целью данной работы является построение структурно-динамических моделей P7 и P9 таутомеров и димеров пурина на основе прямых DFT [4,5] методов анализа геометрической и электронной структуры, а также методики расчета колебательных спектров многоатомных молекул в ангармоническом приближении [6].

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА

Выбранная для исследования исходная модель является плоской, принадлежит симметрии Cs и состоит из примыкающих друг к другу шестичленного – пиримидинового ($N_1C_2N_3C_4C_5C_6$) и пятичленного – имидазольного ($C_4C_5N_7C_8N_9$) колец. Атомы азота N_1 и N_3 обладают неподеленными парами электронов. Таутомерные формы N_7 и N_9 определяются наличием или отсутствием связи NH в соответствующих положениях пятичленного фрагмента. В данной работе исследованы модели димеров пурина $N7-N7$, $N7-N9$, $N9-N9$, для которых, согласно предварительным расчетам адиабатического потенциала [6,7] имеет место водородная связь ($\sim 1.93-2.01 \text{ \AA}$) между имидазольными циклами: $N9\dots H-N7$, $N9\dots H-N9$, $N7\dots H-N9$. Каждая модель, согласно квантовым расчетам, имеет две конформации, различающиеся значением угла $N-H\dots N$ между водородной и валентной связями и положением второго мономера относительно первого. По энергии различие конформеров составляет 0,403, 0,0037, 0,025 а.е. соответственно.

Результаты расчета геометрической структуры показывают, что таутометрия заметно сказывается лишь на значении валентного угла NCH ($\sim 4^\circ$) пятичленного (имидазольного) цикла. Изменения остальных углов не превышает 1° . Влиянием ангармоничности на геометрические параметры можно пренебречь. Наличие водородной связи в димерах пурина практически не сказывается на геометрических параметрах соответствующих мономеров. Значения длин CN связей шестичленного цикла попадают в интервал $1.33 - 1.35 \text{ \AA}$, $CC - 1.39-1.41 \text{ \AA}$. В имидазольном кольце длины связей CN укладываются в интервал $1.38-1.39 \text{ \AA}$, за исключением связи C_8N_7 в P9 и C_8N_9 в P7 (1.31 \AA).

Для сопоставления получаемой системы силовых постоянных с имеющимися аналогичными

данными для шестичленных и пятичленных циклов [6] была введена независимая система естественных колебательных координат, а затем и координат приближенной симметрии (C_{2v}), аналогично введенным в работах [6,7] для шестичленных и пятичленных циклов. В этом случае, интерпретация по форме колебаний и распределению ПЭ для группы координат совпадают.

Результаты теоретического анализа колебательных спектров таутомеров и димеров пурина представлены в таблицах 1,2. Сопоставление с имеющимися экспериментальными данные по колебательным спектрам в изолирующей матрице, жидком и твердом фазовых состояниях (Расхождение частот в различных фазовых состояниях доходит до 40 см^{-1}) [1] позволяет сделать следующие выводы:

1. Учет резонансов Ферми и Деннисона (их соответственно 29 и 2 в таутомере P_7 , 24 и 3 в таутомере P_9) не приводит к лучшему согласию вычисленных и экспериментальных частот колебаний для обоих таутомерных форм. Для валентных и деформационных колебаний связей СН это удастся достичь в рамках ангармонического приближение теории молекулярных колебаний [8], для валентных колебаний связей NH процедурой масштабирования [7,8]. Значения частот указанных колебаний в свободных таутомерах практически не различаются и по ним нельзя судить о доминирующем присутствии того или иного таутомера в изолирующей матрице. По этой причине частоты валентных колебаний связей СН пурина не приведены в табл.2. Перераспределение интенсивности ИК полос за счет резонанса Ферми, как показали предварительные расчеты таутомеров в работе [9], принципиально не влияет на распределение интенсивностей полос фундаментальных колебаний. Однако этот вывод касается лишь свободной (изолированной) молекулы.
2. Ангармонические постоянные для плоских фундаментальных колебаний шестичленного и пятичленного кольца редко превышают по абсолютной величине значение 10 см^{-1} . Поэтому влияние ангармонизма на эти колебания ограничивается $\sim 40 \text{ см}^{-1}$, что как раз соответствует тому разбросу частот плоских фундаментальных колебаний, который имеет место в наборе экспериментальных данных для различных фазовых состояний. Поэтому высказанные в работе [1] предположения о доминирующем наличии той или иной таутомерной формы в конкретном фазовом состоянии могут быть подтверждены данными оберточной спектроскопии. Естественно, необходимо иметь соответствующий экспериментальный материал, чего пока в достаточной мере для пурина нет [1].
3. Проведенный квантовый расчет дает основание для пересмотра отнесения фундаментальных колебаний в области $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$. Основанием служит тот факт, что предложенное [1] отнесение для дейтерозамещенных пурина- P_7 в поликристаллическом состоянии друг от друга различаются самое большее на 60 см^{-1} . Однако в любом фазовом состоянии замена атома водорода на дейтерий в циклических соединениях [3] ведет к понижению деформационного колебания связи СН (лежащих в диапазоне $1200 - 1500 \text{ см}^{-1}$) по крайней мере на $300-400 \text{ см}^{-1}$. Дополнительную информацию могут дать расчетные данные по интенсивностям в спектрах ИК и КР. Однако в цитируемых экспериментальных работах дана лишь качественная оценка интенсивности полос. Поэтому выводы работы [1] относительно преимущественного наличия той или иной таутомерной формы пурина в конкретном фазовом состоянии разделяются нами только относительно изолирующей матрицы.
4. Расчетные данные в таблице 2 по колебательным спектрам димеров пурина подтверждают общую закономерность изменения фундаментальных частот колебаний при переходе от мономеров к димеру с водородной связью [3]. Идентификация соединения может определяться по частоте валентного колебания связи NH, соседствующей с водородной связью. Понижение указанной частоты на величину $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ согласуется с эффектом водородной связи [3]. В то же время заметно увеличивается частота неплюского колебания связи NH, примыкающей к водородной связи. Для различных таутомеров это колебание смещается на величину $\sim 60 \text{ см}^{-1}$. Эти колебания наиболее интенсивны в ИК спектрах.
5. Конформация димера относительно водородной связи несущественно сказывается на частотах колебаний мономера, но приводит к заметному перераспределению вычисленных значений интенсивностей для ряда колебаний.
6. Разнесение дублетов фундаментальных колебаний по таутомерам в димере пурина, осуществленное нами в таблице 2 для ряда колебаний является условным. Особенно это касается близких по значению частот. Здесь формы колебаний делокализованы по обоим мономерам. Смещение форм колебаний имеет место и для колебаний каждого мономера в димере пурина. Исключение составляют валентные и деформационные колебания связей СН и NH.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе прямых квантовых расчетов колебательных спектров таутомеров и димеров пурина предложена интерпретация колебательных спектров для различных конформеров. Показано, что межмолекулярное взаимодействие определяет водородная связь N---H между имидозольными фрагментами мономеров.

Таблица 1.
Интерпретация колебательного спектра таутомеров пурина*.

Форма колеб	v _{exp} [1]	Таутомер-P9			Таутомер-P7		
		v _h	v _{anh}	ИК	v _h	v _{anh}	ИК
Тип симметрии A'							
q _{NH}	3506*	3648	3497	78.1	3648	3498	63.7
q _{CH}	3076*	3265	3124	1.59	3263	3124	1.97
q _{CH}	3061*	3202	3061	20.95	3200	3055	26.63
q _{CH}	3026*	3189	3042	17.64	3170	3016	24.30
Q,γ,β	1609	1662	1616	64.8	1663	1617	36.7
Q,γ,β	1584	1624	1584	74.6	1605	1563	55.1
Q',γ',β	1488	1536	1501	28.1	1541	1501	44.5
β	1451	1496	1461	3.84	1509	1471	10.7
β	1403	1439	1403	56.7	1436	1400	53.1
β _{CNH}	1403	1428	1386	15.9	1416	1376	159.5
β'	1333	1374	1342	58.8	1381	1348	10.8
β	1289	1325	1292	26.5	1330	1300	0.86
β',Q	1228	1305	1267	6.45	1306	1275	30.9
Q,γ,β'	1206	1287	1254	46.1	1278	1241	15.2
β',γ	1180	1211	1183	6.75	1205	1179	4.76
Q,β', γ	1101	1138	1113	5.57	1140	1117	5.11
β'.Q'	1060	1088	1056	14.6	1106	1075	16.5
γ'	1034	946	927	1.52	944	942	2.87
γ	896	912	901	12.6	908	894	23.9
Q,γ	788	809	792	14.2	805	790	5.55
γ,γ'	643	660	646	0.44	661	652	1.28
γ	562	570	563	3.60	571	564	3.81
γ	438	445	439	12.1	456	451	3.86
Тип симметрии A''							
ρ	968	991	972	0.49	982	962	0.10
ρ	903	939	921	7.23	922	904	7.26
ρ'	882*	873	858	4.83	885	869	11.19
ρ,χ	793*	810	798	8.39	816	806	8.04
ρ,χ	662*	666	653	6.45	654	641	2.00
ρ,χ	607*	623	610	22,93	627	615	1,78
ρ _{NH}	562*	523	524	110,7	446	467	124
ρ,χ	438*	419	413	4,32	430	421	3,07
χ	242*	248	244	0,34	250	246	6,97
χ	214*	231	229	3,85	225	222	0,00

*Штрих относится к пятичленному фрагменту.

Звездочкой помечено предлагаемое отнесение экспериментальных частот колебаний.

Частоты колебаний в см⁻¹. Интенсивности в спектрах ИК (km/mole)

Табл.2

Интерпретация колебательного спектра димеров пурина.

Форма колеб	V _{эф} [1]	Пури _н _N9-N9_K1			Пури _н _N9-N9_K2			Пури _н _N7-N7_K1			Пури _н _N7-N7_K2						
		V _н	ИК	V _н	ИК	V _н	ИК	V _н	ИК	V _н	ИК	V _н	ИК				
Q _{NH}	3506	3294	1536	3647	87.7	3310	1459	3646	95.6	3646	86.2	3427	1139	3646	87.2	3411	1177
Q _{γ,β}	1609	1664	75.3	1662	30.7	1665	17.7	1663	90.5	1660	62.7	1669	31.4	1660	72.5	1665	30.1
Q _{γ,β}	1584	1630	111.3	1625	84.1	1628	73.3	1623	148	1601	67.0	1615	49.4	1615	61.1	1605	47.1
Q _{γ,β}	1488	1530	14.4	1532	19.1	1534	13.8	1543	54.7	1541	79.5	1547	33.9	1543	24.7	1546	45.8
β	1451	1496	5.05	1500	11.1	1498	6.3	1504	7.12	1513	30.1	1511	13.3	1512	50.5	1516	20.4
β	1403	1445	31.5	1442	41.9	1444	108	1442	12.3	1441	34.8	1431	161.8	1423	130.1	1432	162
β _{снн}	1403	1484	28.8	1436	102	1484	14.2	1435	32.7	1424	158	1460	24.9	1441	32.1	1461	69.1
β'	1333	1376	40.7	1384	75.1	1377	91.4	1375	10.4	1378	45.88	1380	0.14	1380	21.3	1379	19.3
β	1289	1331	20.5	1329	29.1	1330	23.5	1335	26.3	1330	4.19	1333	3.25	1331	5.91	1328	5.68
β, Q	1228	1316	3.52	1306	3.89	1316	5.19	1302	3.27	1312	24.5	1314	57.5	1311	22.9	1321	44.1
Q _{γ,β'}	1206	1292	160	1291	26.3	1293	39.1	1285	91.7	1277	12.39	1280	20.2	1276	22.9	1282	12.9
β, γ	1180	1216	0.35	1220	28.4	1215	1.32	1209	3.54	1209	7.94	1208	0.47	1208	5.48	1211	1.05
Q _{β, γ}	1101	1148	11.5	1141	7.15	1149	14.7	1138	4.96	1143	0.63	1156	75.1	1143	7.45	1157	13.5
β, Q'	1060	1139	1.49	1108	24.9	1141	1.72	1108	16.5	1126	15.8	1140	2.01	1126	17.9	1138	0.64
γ'	1034	947	2.71	961	26.2	948	12.4	961	12.9	959	11.1	942	14.2	958	11.7	946	11.6
γ	896	918	21.1	915	0.79	915	20.7	917	1.76	911	52.8	909	2.28	910	23.1	911	25.2
Q, γ	788	814	29.5	808	12.1	813	23.6	808	15.7	808	7.84	807	7.93	807	13.4	808	1.49
γ, γ'	643	658	2.67	668	4.44	659	2.13	665	4.96	661	0.16	666	1.52	666	0.62	661	1.66
γ	562	575	7.14	570	3.81	574	7.90	568	6.68	572	2.05	573	4.37	572	3.42	572	5.31
γ	438	460	11.2	451	30.2	460	16.8	447	4.81	458	3.23	467	1.86	457	0.54	467	8.60
ρ	968	988	0.80	990	0.39	988	0.50	1029	2.44	987	0.10	977	0.14	988	0.11	991	0.30
ρ	903	937	4.93	961	4.54	937	7.51	958	5.09	926	6.47	923	5.17	927	7.56	940	6.68
ρ'	882*	886	6.88	937	9.44	880	6.91	871	1.56	890	8.21	919	8.66	888	9.48	885	7.34
ρ, γ	793*	809	10.9	813	12.1	810	21.0	811	10.7	817	0.96	819	32.2	817	2.11	819	29.1
ρ, γ	662*	658	39.3	669	3.78	658	34.9	666	9.16	654	2.97	644	0.76	654	2.63	643	0.81
ρ, γ	607*	616	0.38	626	31.8	615	0.13	621	22.7	626	1.76	609	50.8	625	1.61	609	50.7
ρ, γ	562*	837	65.6	553	96.4	839	61.9	538	102	485	118	772	46.3	481	117	781	47.2
ρ, γ	438*	427	0.01	423	1.62	423	1.50	429	1.47	430	0.62	431	0.61	430	1.14	436	0.11
χ	242*	252	0.68	256	0.26	250	0.09	257	0.32	250	4.78	261	3.30	250	3.98	260	4.29
χ	214*	241	2.35	237	0.43	238	0.57	231	3.57	228	0.78	230	0.08	227	0.55	229	0.16

Список литературы

1. Г.Н. Тен, Т.Г. Бутова, В.И. Баранов // Известия ВУЗов Физика. 2004. № 6. С. 47-59.
2. М.В. Волькенштейн, М.А. Ельяшевич, Б.И. Степанов “Колебание молекул” М.: Гостехиздат. 1949.
3. Л.М. Свердлов, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов “Колебательные спектры многоатомных молекул” М.: Наука. 1970.
4. В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев “Теория строения молекул” Ростов-на-Дону: Феникс. 1997.
5. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. 2003. Pittsburg PA.: Gaussian Inc. 2003.
6. В.Ф. Пулин, М.Д. Элькин, В.И. Березин “Исследование динамики молекулярных соединений различных классов” Саратов. Изд-во СГТУ. 2002.
7. 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.
8. П.М. Элькин Квантовомеханический анализ эффектов ангармоничности в многоатомных молекулах. Дисс. канд. физ.-мат. наук. Саратов. 2005.
9. А.Б. Осин, М.Д. Элькин // Южно-Российский вестник геологии, географии и глобальной энергии. 2006. №7 (20). С. 81-88.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСОВ АМИНОКИСЛОТЫ – СЕРОВОДОРОД

П.М. Элькин, А.С. Кладиева

Саратовский государственный технический университет

На примере известных аминокислот – тирозина и фенилаланина – показана возможность предсказательных расчетов ИК и КР спектров комплексов аминокислот с сероводородом в рамках неэмпирических квантовых методов функционала плотности.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что клеточные мембраны часто подвергаются атаке со стороны такого известного в природе соединения, как сероводород. Выяснение механизма межмолекулярного взаимодействия в возникающих молекулярных комплексах осуществляется путем построения структурно-динамических моделей. Моделирование таких взаимодействий может стать научной основой для создания технологий снижения риска и уменьшения последствий воздействия различных токсикантов в результате природных и техногенных катастроф. При подобных исследованиях на молекулярном уровне методы колебательной спектроскопии являются приоритетными. Действительно, в настоящее время техника спектрального эксперимента достигла уровня, способного получать данные о структурно-динамических характеристиках сложных молекулярных систем. Для теоретического обоснования полученных экспериментальных данных привлекаются и неэмпирические методы квантовой механики молекул (квантовой химии). Такой симбиоз современных теоретических и экспериментальных методов оптической физики для исследования механизма функционирования белковых мембран в агрессивных средах является, на наш взгляд, весьма перспективным.

В данной работе, на примере двух известных представителей класса аминокислот – тирозина и фенилаланина, предложены структурно-динамические модели указанных соединений и их комплексов с сероводородом. В качестве теоретического метода исследования выбран метод гибридного функционала плотности *DFT/B3LYP/6-31G(d)*, зарекомендовавший себя при расчете большого класса соединений [1,2], являющихся отдельными фрагментами тирозина и фенилаланина (Рис.1).

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА МОДЕЛЕЙ

Квантовые расчеты геометрии, параметров адиабатического потенциала и колебательных состояний молекул осуществлено для различных исходных моделей, отличающихся друг от друга положением фенильного кольца и фрагмента ОН в тиразине и взаимным расположением фрагментов в цепочке $\text{CH}_2\text{—CHNH}_2\text{—COOH}$ относительно фенильного кольца (эффект внутреннего вращения вокруг связей CC). Сами молекулы (по расположению заместителей в кольце) можно отнести, согласно терминологии из монографии [3] к парадизамещенным (тирозин) и монозамещенным (фенилаланин) бензола. Для этого класса соединений известны диапазоны изменения частот фундаментальных коле-

баний бензольного остова [4]. Несложно интерпретировать и частоты колебаний заместителей (CH_2 — CHNH_2 — COOH и CO). Для этого достаточно обратиться к монографии [3].

Однако следует помнить, что для идентификации соединений по их колебательным спектрам в предсказательных расчетах доверительный интервал не должен превышать 10см^{-1} . Поэтому так важен выбор метода квантового расчета как базовых молекул, так и их комплексов с сероводородом. При этом осуществлять расчеты следует в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний, поскольку смещение колебательных уровней в этом случае от гармонического расчета превышает в разы величину доверительного интервала.



Рис. 1. Фрагменты тирозина и фенилаланина

Результаты такого численного эксперимента представлены в табл. 1. По ним можно судить о влиянии сероводородной атаки структуру исследуемых аминокислот. Как видно из этой таблицы, фундаментальные колебания бензольного остова в фениламинe и тирозине попадают в диапазоны, характерные для моно- и парадизамещенных фенола [3,4]. Фундаментальные колебания аланинового фрагмента (CH_2 — CHNH_2 — COOH) являются характеристичными по форме колебаний и интенсивностям в ИК и КР спектрах. При этом частоты фундаментальных колебаний отдельных частей этого фрагмента хорошо согласуются с соответствующими частотами колебаний для алкильной группы, метиламина и муравьиной кислоты [1,3]. Это свидетельствует о правомочности использования схемы переноса гармонического силового поля из известных фрагментов в сложные соединения, содержащих эти фрагменты. Остается неясным вопрос о выборе подхода для нахождения гармонических силовых постоянных для простых молекулярных фрагментов при создании соответствующей базы данных.

До настоящего времени такая база данных строилась на основе теоретического анализа колебательных спектров многоатомных молекул, проводимого в рамках решения обратных колебательных задач [3]. Для этого привлекались экспериментальные данные по колебательным спектрам изотопозамещенных соединений. Трудности, связанные с использованием такого подхода подробно исследованы в работе [6].

Основной недостаток подхода – неоднозначность решения обратных задач. На первых порах этот недостаток пытались компенсировать расчетами силовых постоянных в рамках полуэмпирических методов квантовой химии. Точность этих методов невысока, но она позволяет определиться со знаком недиагональных силовых постоянных.

Использование неэмпирических расчетов в рамках методов функционала плотности [5] позволяет сделать предварительную интерпретацию колебательных состояний сложных соединений. Однако, как сказано выше, расчеты следует проводить в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний. Процедура масштабирования [2,7] в таких расчетах можно рассматривать или как компенсацию частичного учета корреляционных эффектов в квантовых методах, или как метод учета ангармонизма колебаний. Во втором случае неэмпирическим квантовым методам следует отдать предпочтение при определении гармонических силовых постоянных. Этот принципиальный вопрос получит свое решение после накопления данных численного эксперимента по анализу адиабатических потенциалов молекулярных соединений различных классов.

В этом случае для молекулярное моделирование в задачах взаимодействия биологических мембран с различным токсикантами займет доминирующее положение.

Что касается сероводородного фрагмента, то согласно полученным расчетным данным совпадение с экспериментом следует считать удовлетворительным (Табл.2). Применяемая здесь процедура масштабирования использует параметры из [2].

Квантовые расчеты позволяют выяснить механизм взаимодействия сероводорода с фенилаланином и тирозином. В обоих случаях имеет место водородная связь между конечным атомом кислоро-

да фрагмента COOH и атомом водорода в сероводороде. Расчетное значение O...H= 2.27Å. Частота колебания связи C=O при этом понижается с 3498 см⁻¹ до 3342 см⁻¹ в фениламинe и 3498 см⁻¹ до 3394 см⁻¹ в тирозине. Существенно меняются интенсивности в спектрах ИК и КР. В фенилаланине с 51.50 до 596.1 км/моль и от 180.9 до 648.9 Å⁴/аем соответственно. В тирозине практически то же самое: от 47.7 до 139.6 км/моль в ИК спектрах и от 195.8 до 648.1 Å⁴/аем для КР спектров. Эти данные надежно идентифицируют отличие базовых соединений от их комплексов с сероводородом.

Как и следовало ожидать, геометрические параметры – длины валентных связей и валентных углов сменяются на доли процента по сравнению с ответствующими параметрами для бензольного кольца и аланинового фрагмента.

ВЫВОДЫ

1. Механизм взаимодействия сероводорода с базовыми фрагментами аминокислот носит характер водородной связи. Это подтверждается неэмпирическими квантовыми расчетами длин связей O...H, уменьшением на ~150 см⁻¹ частоты колебания связи C=O в исследуемых соединениях.

2. Наличие большого числа атомов водорода в молекулах, принадлежащих классу аминокислот требуют осуществление предсказательных расчетов спектров этих соединений в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний.

3. Идентификация комплекса до и после сероводородной атаки можно осуществлять по интенсивной в ИК и КР спектрах полосе 3490 и 3342 см⁻¹.

Таблица_1.

Колебательный спектр бензольного фрагмента фенилаланина (ФА) и тиразина (ТР) и их комплексов с сероводородом

Форма Колеб	ν _{exp} [3]	ФА		ФА + H ₂ S		Форма Колеб	ν _{exp} [3]	ТР		ТР + H ₂ S	
		ν _m	ИК	ν _m	ИК			ν _m	ИК	ν _m	ИК
Q,β	1606	1610	4.56	1610	5.20	Q,β	1672	1622	49.2	1622	54.1
Q,β	1586	1589	1.68	1589	1.68	Q,β	1618	1594	15.3	1618	46.1
β	1500	1498	11.1	1497	11.5	Q,β	1511	1516	94.5	1516	95.1
β	1462	1470	2.68	1469	2.71	β	1437	1441	24.1	1441	24.1
β	1330	1320	11.9	1323	1.13	Q,β	1285	1272	42.2	1271	103
Qc-c	1211	1230	43.7	1241	84.1	Qc-c,β	1225	1231	35.4	1241	99.2
β	1181	1180	0.17	1179	3.22	β	1142	1173	37.2	1173	16.6
β	1156	1159	0.76	1159	0.41	β	1085	1084	25.6	1085	2.00
β	1090	1103	54.6	1103	22.6	γ,Q	1012	1005	0.66	1005	0.98
β	1040	1073	2.82	1072	2.39	ρ	943	931	2.25	937	0.77
γ,Q	1004	990	1.50	990	2.02	ρ	928	916	0.65	910	3.62
ρ	993	970	0.33	969	0.37	γ,Q	858	853	33.6	852	38.1
ρ	970	942	0.11	941	0.08	ρ	837	835	6.14	836	5.04
ρ	895	907	2.62	907	3.42	ρ	800	814	50.2	818	45.1
ρ	842	838	14.2	838	12.9	γ	798	774	30.4	782	37.4
ρ	774	753	71.0	771	93.5	ρ	702	725	18.2	711	6.53
ρχ	702	700	24.4	700	23.1	ρ	692	700	15.3	671	12.7
γ	623	621	0.15	649	27.56	γ	635	642	2.68	641	2.26
χ	521	564	7.68	565	5.13	χ	506	548	6.58	550	8.17
γ	490	506	16.21	516	12.13	χ	483	499	17.4	508	14.1
χ	463	474	11.18	479	7.32	γ	459	477	14.2	481	9.12
χ	414	410	0.06	410	0.03	χ	427	421	6.30	420	7.91
γ	346	339	5.10	340	2.90	χ	386	414	1.20	415	3.02
ρ	217	246	3.17	245	19.46	β _{ccc}	313	291	4.94	290	4.38
β _{ccc}	197	169	0.19	178	7.44	χ	170	183	0.46	184	2.16

Таблица 2.
Интерпретация колебаний сероводородного фрагмента

Форма Колеб	ν_{exp} [3]	Фенилаланин +H ₂ S				Тиразин + H ₂ S			
		ν_h	ν_m	ИК	КР	ν_h	ν_m	ИК	КР
Q _{SH}	2625	2705	2594	7,91	124,8	2706	2594	8,03	125,1
Q _{SH}	2614	2653	2545	54,10	285,3	2652	2544	58,26	302,1
γ_{HSH}	1183	1265	1228	1,51	35,93	1266	1229	1,24	35,89

Примечание. Обозначения форм колебаний соответствует принятому соглашению из [3], ν_{exp} , ν_h , ν_m -экспериментальные, вычисленные и масштабированные частоты фундаментальных колебаний. ИК (км/моль) и КР ($\text{\AA}^4/\text{aem}$) интенсивности в спектрах инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния

Список литературы

1. В.Ф. Пулин, М.Д. Элькин, В.И. Березин “Исследование динамики молекулярных соединений различных классов” Саратов: СГТУ. 2002. 546 с.
2. К.В. Березин Квантово-механические модели и решение на их основе прямых и обратных спектральных задач для многоатомных молекул. Дис. д-ра физ.-мат.наук. Саратов. 2004.
3. Л.М. Свердлов, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов “Колебательные спектры многоатомных молекул” М.: Наука. 1970. 550 с.
4. G.H.S. Green, D.J. Harrison //Spectrochim. Acta. 1975.Vol.32A. №9. P.1265-1277.
5. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Gaussian. Revision A.7. Gaussian. Inc., Pittsburgh P.A. 2003.
6. В.И. Березин Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений. Автореф. дис. доктора физ.-мат.наук. Саратов. 1983.
7. С.В. Краснощеков, Н.Ф. Степанов // Журнал Физической Химии. 2007. Т.81. № 4. С.680-689.

МЕТОДЫ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

П.М. Элькин, О.В. Пулин, А.С. Кладиева
Саратовский государственный технический университет

На примере известных фосфорорганических соединений – зомана, зарина и табуна – показана возможность предсказательных расчетов ИК и КР спектров высокотоксичных фосфорорганических соединений в рамках неэмпирических квантовых методов.

ВВЕДЕНИЕ

Подавляющее число высокотоксичных фосфорорганических соединений, которые могут представлять экологическую угрозу, пока еще не синтезированы, а следовательно, и не изучены. Запрещение наложено международной Конвенцией о запрещении химического оружия. Для изучения свойств высокотоксичных соединений в научных целях, разрешенный Конвенцией синтез может использовать спектральные методы при идентификации соединений по их структурным формулам. Такими предсказательными возможностями обладают теоретические методы колебательной спектроскопии.

На этом пути четко прослеживаются два подхода. Первый подход, озвученный в работе [1], опирается на известный фрагментарный метод теоретического исследования сложных соединений [2] и использует библиотеку изученных молекулярных фрагментов. До недавнего времени он был доминирующим в арсенале теоретических методов ИК спектроскопии при осуществлении предсказательных расчетов сложных молекулярных систем. На то имелись веские причины. Это и отсутствие соответствующей вычислительной техники, но главное – точность существовавших квантовых методов расчета электронной структуры молекулярных соединений, позволяющих оценить систему гармонических силовых постоянных.

Тонким местом метода считалась предложенная в [2] методика сшивки фрагментов, а также база данных метода для циклических фрагментов. В последнем случае возникает проблема зависимых координат. Нельзя списывать со счетов и определенный произвол при формировании базы данных

фрагментарного подхода для силовых постоянных и электрооптических параметров изученных молекулярных фрагментов. Кроме того, подход не использует информацию о спектрах комбинационного рассеяния (КР) отдельных молекулярных фрагментов. Влияние ангармонизма колебаний в фрагментарном подходе не учитывалось.

Второй подход связан с использованием неэмпирических квантовых методов расчета структуры и спектров многоатомных молекул. В настоящее время этот подход доминирует в предсказательных расчетах колебательных спектров сложных молекулярных соединений, а авторы этой статьи имеют опыт в подобных расчетах [3]. Результаты здесь более, чем обнадеживающие [4].

Кроме того, в современных программных комплексах, например в [5] имеется возможность учета ангармонизма колебаний. Критические замечания в адрес неэмпирического подхода, высказанные в публикации [1], в ряде случаев правомерны, но они погоду не делают и непременно будут учтены разработчиками программного обеспечения. Доказательством тому служит динамика развития данного направления в теоретической колебательной спектроскопии.

В данной работе, на примере известных высокотоксичных фосфорорганических соединений – зомана, зарина и табуна – показана возможность применения неэмпирических квантовых методов для предсказательных расчетов геометрической структуры и колебательных спектров с точностью, достаточной для спектральной идентификации этих соединений. Расчеты спектров осуществлены в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний. Предпочтение отдано неэмпирическому квантовому методу DFT/B3LYP / 6-31G*(**) [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные молекулярные модели исследуемых соединений приведены на рис.1. Для атомов углерода и фосфора имеет место гибридизация SP_3 . Атом кислорода образует мостик между фрагментами парафиновых углеводородов и фрагментом, центральный атом которого фосфор. Для парафиновых углеводородов частоты фундаментальных колебаний известны [6]. Они хорошо воспроизводятся квантовыми расчетами, что и подтверждается приведенными в табл.1 данными. Частоты фундаментальных колебаний второго фрагмента, отвечающего за токсичные свойства соединений, следует считать результатами предсказательного расчета в табл.1-3, поскольку приведенные нами экспериментальные данные [7] являются весьма ограниченными и представлены в диапазоне $600 - 4000 \text{ см}^{-1}$ в большинстве случаев лишь спектрограммами. Характер поведения интенсивности полос в ИК спектрах для одинаковых молекулярных фрагментов парафиновых углеводородов указывает на характеричность соответствующих колебаний для всех рассматриваемых соединений и хорошо согласуется с экспериментом. Специфичным является и характер спектра второго фрагмента. Здесь легко идентифицируются валентные колебания связей PO, PN, NC, PH. Таковыми является заметная по интенсивности полоса $\sim 2300 \text{ см}^{-1}$ для табуна, интенсивные полосы в диапазоне $480-840 \text{ см}^{-1}$ для всех трех соединений.

ВЫВОДЫ

1. Неэмпирические расчеты колебательных спектров приведенных фосфорорганических соединений указывают на возможность их привлечения для предсказательных расчетов конформационной структуры и молекулярных параметров в колебательных спектрах и других молекул, принадлежащих к классу фосфорорганических соединений.
2. Наличие большого количества атомов водорода требует проведения расчетов в ангармоническом приближении.
3. Внутреннее вращение отдельных фрагментов парафинового остова незначительно сказывается на интенсивности полос в спектрах, однако частоты крутильных колебаний воспроизводятся лишь для транс конформаций относительно связи C – C.
4. Конформация фрагмента, содержащего атом фтора, относительно парафинового фрагмента заметно сказывается на расчетных значениях интенсивностей в низкочастотном диапазоне (ниже 600 см^{-1}).
5. Изменение длин валентных связей и значений валентных углов для парафинового фрагмента находится в границах, приведенных в монографии [6] для парафиновых углеводородов не сказывается на положении полос валентных и деформационных колебаний алкильных групп.

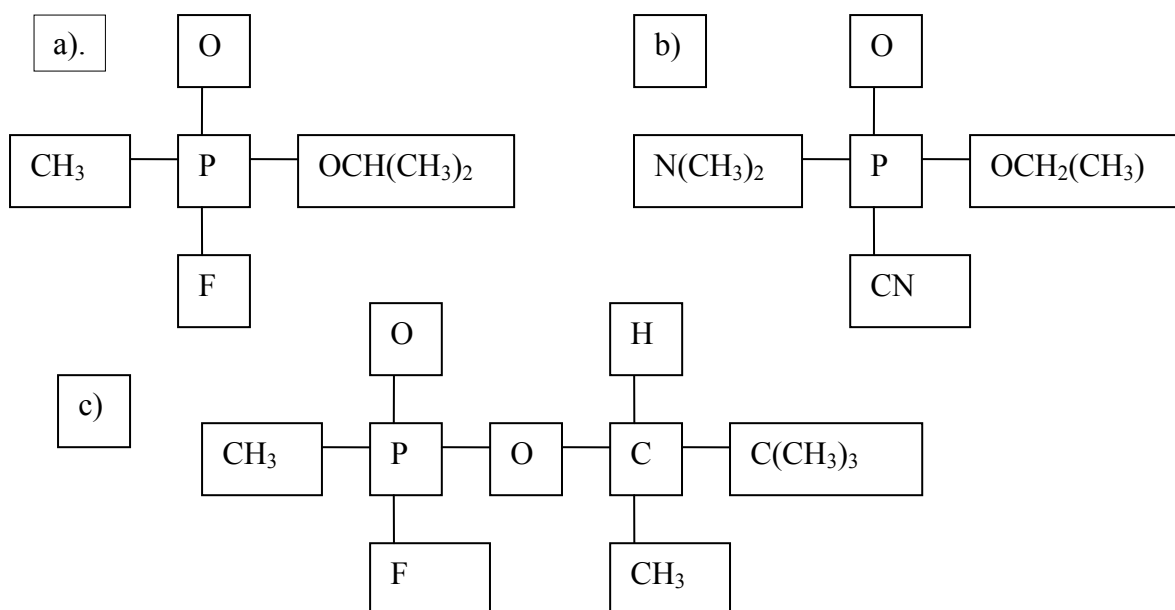


Рис.1. Структурные модели: а) Табун; б) Зарин; в) Зоман.

Список литературы

1. Б.Ф. Мясоедов, Л.А. Грибов, А.И. Павлючко // Журнал структурной химии. 2006. Т.47. №1. С.449-456.
2. Л.А. Грибов, В.А. Дементьев "Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул" М.:Наука. 1981. 356 с.
3. В.Ф. Пулин, М.Д. Элькин, В.И. Березин "Исследование динамики молекулярных соединений различных классов" Саратов: СГТУ. 2002. 546 с.
4. К.В. Березин Квантово-механические модели и решение на их основе прямых и обратных спектральных задач для многоатомных молекул. Дис. д-ра физ.-мат.наук. Саратов. 2004.
5. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Gaussian 03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburg PA. 2003.
6. Л.М. Свердлов, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов "Колебательные спектры многоатомных молекул" М.: Наука. 1970. 550 с.
7. Organisation for the prohibition of chemical weapons. Cert. No DB/007. 2001.

Таблица 1.
Интерпретация колебательного спектра конформеров Зомана (C₇H₁₂FO₂P)

Форма колеб	ν _{exp} [1-3]	Модель 1			Модель 2			Модель 3		
		ν _m	ИК	КР	ν _m	ИК	КР	ν _m	ИК	КР
q _{CH}	2976	2995	20.1	93.0	2996	18.8	107.7	2995	20.1	92.8
q _{CH}	2964	2989	22.8	31.5	2989	22.3	33.3	2989	22.8	31.6
q _{CH}	2928	2982	10.3	85.2	2977	15.2	82.4	2982	10.2	85.3
β _{CH3}		1513	6.38	7.18	1515	4.61	9.13	1513	6.42	7.08
β _{CH3}	1484	1509	8.26	12.6	1510	11.0	8.1	1509	8.23	12.8
β _{CH3}		1507	0.69	11.1	1508	0.99	7.71	1506	0.68	11.1
β _{CH3}		1493	3.58	9.57	1494	1.25	24.6	1493	3.60	9.54
β _{CH3}		1490	0.81	19.9	1493	6.49	1.55	1490	0.79	19.9
β _{CH3}	1460	1489	3.51	24.7	1491	0.42	32.4	1489	3.53	24.7
β _{CH3}		1464	4.00	12.8	1464	4.01	13.5	1464	3.99	12.8
β _{CH3}		1463	7.09	16.2	1463	7.60	16.1	1463	7.10	16.2
β _{CH3}		1425	8.04	2.33	1426	6.92	2.09	1425	8.05	2.34
β _{CH3}	1384	1424	16.9	2.48	1424	17.8	2.62	1424	16.9	2.46
β _{CH3}		1404	3.85	3.08	1404	4.62	2.87	1404	3.85	3.08
β _{CH3}		1388	1.67	1.12	1389	1.96	1.27	1388	1.68	1.12
β _{CH3}	1364	1378	3.00	6.69	1378	2.61	7.23	1378	2.96	6.75
β _{CH3}		1356	37.1	1.83	1357	37.4	2.10	1356	37.1	1.82
β _{CH3}	1320	1347	1.84	7.43	1349	0.78	5.87	1347	1.83	7.39
Q _{CC}			1328	3.11	8.75	1326	3.56	9.03	1328	3.10
Q _{CC}	1276	1281	173	4.21	1281	174	4.42	1281	173.	4.22
Q _{CC}	1212	1209	0.74	4.42	1209	0.77	3.21	1209	0.75	4.40
Q _{CC}		1174	1.98	0.63	1172	1.54	0.48	1174	1.99	0.62
β	1120	1140	1.86	4.01	1144	7.60	5.07	1140	1.87	4.02
β	1080	1105	39.3	3.49	1106	48.3	3.54	1105	39.4	3.49
β _{CH3}		1026	1.84	2.26	1027	7.00	1.68	1027	1.84	2.26
β _{CH3}	1016	1007	244	4.47	1004	258	3.91	1007	244.	4.47
β _{CH3}		986	971	333.	1.80	966	349	4.34	971	333
β _{CH3}	968	961	8.92	4.75	959	1.81	4.26	961	8.78	4.75
β _{CH3}		941	56.1	0.32	941	41.5	2.50	941	56.1	0.33
β _{CH3}	920	928	1.75	1.30	928	4.68	1.32	928	1.77	1.29
β _{CH3}		922	24.2	6.38	924	19.7	6.04	922	24.1	6.39
β	872	901	1.64	6.35	903	2.29	6.30	901	1.66	6.33
Q _{PF}	840	830	93.1	2.26	830	95.7	1.94	830	93.2	2.26
β	800	797	17.1	7.60	802	15.7	5.66	797	17.1	7.60
β	752	753	4.55	5.88	764	1.65	10.2	753	4.51	5.93
β	-	722	25.3	17.4	723	27.1	13.5	722	25.3	17.4
β	-	560	1.31	1.95	564	2.07	1.82	560	1.33	1.95
Q _{PO}	-	505	28.6	0.96	487	29.7	2.89	504	28.6	0.96
Q _{PO}	-	448	27.6	4.42	457	18.1	3.07	448	27.6	4.43

Примечание. Частоты колебаний (ν_m) в см⁻¹; интенсивности в спектрах ИК в Км/моль; интенсивности в спектрах КР Å⁴/аеи. Обозначения форм колебаний соответствует таковым, принятым в работе [1]

Таблица 2.

Предсказательный спектр фундаментальных колебаний Зарина ($C_4H_{10}FO_2P$)

ν_h	ν_{anh}	ν_m	ИК	КР	ν_h	ν_{anh}	ν_m	ν_h	ν_{anh}
1538	1481	1490	5.86	3.33	940	908	915	31.8	4.27
1525	1470	1477	5.13	25.1	896	871	872	8.76	7.42
1516	1460	1468	0.10	16.3	847	821	826	96.7	2.12
1511	1459	1464	1.24	12.8	770	769	751	18.6	2.73
1492	1438	1446	4.03	13.3	723	684	705	21.5	21.5
1491	1434	1445	7.23	16.1	499	475	488	31.1	5.80
1449	1399	1405	10.2	3.96	475	461	464	16.0	0.67
1437	1381	1392	15.4	2.97	424	429	414	8.09	1.70
1399	1357	1356	3.94	4.56	404	395	395	15.0	1.74
1395	1336	1353	11.9	11.1	370	354	362	12.2	0.86
1382	1328	1341	35.6	1.67	307	302	301	3.31	1.02
1306	1312	1267	179	4.23	260	264	255	1.49	0.41
1215	1181	1180	10.7	2.17	253	258	247	0.66	0.71
1172	1134	1138	12.4	3.71	239	236	234	2.36	1.07
1145	1108	1113	46.1	2.70	222	222	217	0.05	0.06
1010	989	983	500	3.45	173	146	169	0.10	0.05
963	936	937	78.5	0.95	142	141	140	8.87	0.48
960	931	934	4.42	1.50	64	56	63	1.44	0.06
950	926	925	1.36	2.21	33	33	32	1.67	0.17

Таблица 3.

Предсказательный спектр фундаментальных колебаний Табуна ($C_5H_{11}FO_2PN_2$)

ν_h	ν_{anh}	ν_m	ИК	КР	ν_h	ν_{anh}	ν_m	ν_h	ν_{anh}
2314	2287	2226	9.02	89.5	948	924	922	111	3.29
1552	1497	1503	6.07	30.0	823	820	802	1.30	1.20
1549	1496	1500	3.27	3.33	781	769	762	47.9	6.92
1530	1477	1482	11.6	8.25	723	712	705	120	17.2
1530	1472	1482	6.86	17.3	592	585	578	71.6	4.40
1527	1469	1479	20.1	2.23	505	499	493	25.3	2.06
1515	1462	1468	1.18	26.5	494	489	483	4.68	1.29
1514	1462	1467	5.24	21.4	440	435	430	4.40	0.47
1496	1452	1450	0.18	9.43	397	393	388	7.67	2.88
1469	1429	1424	0.07	10.7	382	374	374	12.1	1.32
1448	1401	1403	22.6	5.18	356	352	348	0.70	1.01
1419	1378	1375	5.77	0.57	308	305	301	3.38	1.24
1351	1313	1311	83.1	1.01	278	270	272	6.69	0.41
1334	1296	1294	10.7	11.1	242	235	237	1.57	0.34
1284	1262	1246	143	8.71	229	227	224	8.42	0.64
1222	1181	1187	30.4	1.00	190	169	187	0.15	0.69
1206	1176	1171	19.4	1.49	168	158	164	1.86	1.74
1184	1151	1151	2.00	1.23	155	135	152	2.88	0.85
1137	1111	1105	1.02	4.31	129	125	126	9.06	1.29
1129	1097	1097	20.7	3.90	81	81	80	1.01	0.69
1100	1070	1069	9.41	7.12	71	63	69	3.48	1.87
1060	1016	1031	238	3.36	49	45	48	1.48	0.60
1016	987	988	297	8.85	35	56	35	1.49	0.58

КВАНТОВЫЙ АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ЗАМЕЩЕННЫХ ПЯТИЧЛЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Е.А.Эрман, А.П. Смиронов, И.И. Гордеев
Астраханский государственный университет

Методом DFT/B3LYP/6-31G* выполнен анализ колебательных спектров замещенных фурана, тиофена, селенофена (3,4-, 2,5-CH₃, Cl, N) в ангармоническом приближении. Выяснено влияние резонансных эффектов.

ВВЕДЕНИЕ

Необходимым этапом в исследовании методами колебательной спектроскопии полициклических молекулярных систем, составным фрагментом которых является пятичленное ароматическое кольцо, является надежная интерпретация колебательных состояний замещенных пятичленных гетероциклических молекул. Обычная классическая схема теоретического исследования колебательных состояний [1], связанная с решением обратных задач на основе заимствования исходного силового поля из родственных соединений явно неэффективна [2]. Неясно, как формировать исходное силовое поле для соприкасающихся колец. Да и экспериментальные данные по колебательным спектрам полными не назовешь. Низкая симметрия молекул (не выше C_s) резко увеличивает число определяемых гармонических силовых постоянных. [1].

Реальным в этих условиях следует признать использование прямых неэмпирических методов анализа адиабатического потенциала в ангармоническом приближении, предварительно апробировав эти методы на отдельных фрагментах. В том числе и на пятичленных гетероциклических молекулах.

Для базовых соединений – фурана, тиофена, селенофена решение подобной задачи предложено в публикации [3]. Согласно результатам численного эксперимента при анализе колебательных состояний пятичленных гетероциклических молекул предпочтение следует отдать методу DFT/B3LYP/6-31G*[4]. Полученная с помощью данного квантового метода система гармонических силовых постоянных фурана, тиофена, селенофена не нуждается в операции масштабирования. Расхождение расчетных и экспериментальных данных для частот фундаментальных колебаний устраняется учетом ангармонизма колебаний в рамках адиабатической теории возмущения второго порядка.

Цель данного сообщения – анализ ангармонических свойств адиабатического потенциала и колебательных состояний замещенных (в том числе и атомов углерода в пятичленном цикле) фурана, тиофена, селенофена, выяснение предсказательных возможностей неэмпирических квантовых методов для построения структурно-динамических моделей указанных пятичленных циклических молекул.

Теоретическая интерпретация колебательных спектров замещенных пятичленных циклических выполнялась неоднократно, однако за рамки гармонического приближения не выходила. Сошлемся на работы [5-10], где экспериментальный материал представлен наиболее подробно и проведен теоретический анализ колебательных состояний. Использование схемы переноса квадратичных силовых постоянных или коэффициентов влияния [1] из циклических соединений, содержащих подобные валентные связи и углы в пятичленный цикл C₁C₂X₃C₄C₅ (X= O, S, Se) приводил к неоднозначности решений обратных задач [11]. Ангармонический анализ колебательных состояний проводился эпизодически и ограничивался, как правило, рамками резонанса Ферми.

Для 2,4-, 1,5- N-замещенных фурана, тиофена и селенофена (соответствующие атомы углерода кольца заменены атомами азота) подробный теоретический анализ колебательных спектров, насколько нам известно, не проводился.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Построение структурно – динамических моделей исследуемых соединений осуществлялось в предположении плоской структуры пятичленного цикла, его принадлежности к группе симметрии C_{2v}.

Оптимизированные геометрические параметры для пятичленного фрагмента в галоидо- и метилзамещенных фурана, тиофена и селенофена отличаются от соответствующих параметров в базовых соединениях на величину не более 0.03Å для валентных связей и 1.4° для валентных углов. При замещении атомов углерода на азот в самом кольце изменения для валентных углов достигают ~8°, что подтверждается и экспериментально [10].

Анализ колебательных состояний осуществлялся по схеме, описанной в работе [1] для базовых молекул. Это позволяет проследить изменение силовых постоянных для исследуемых замещенных фурана, тиафена, селенофена, оценить влияние замещения в самом пятичленном цикле. Выбор системы естественных колебательных координат для пятичленного кольца, предложенный в [11] и использованный в работе [3] делает эквивалентными отнесение по форме колебаний и распределению потенциальной энергии для групп координат.

Надежность квантового расчета гармонических силовых полей проверялась согласием расчетных значений фундаментальных частот колебаний исследуемых соединений с экспериментальным отнесением для изотопозамещенных молекул.

Интерпретация колебательных состояний 1,5-N и 2,4-N замещенных фурана, тиафена, селенофена и 2,4-метил- и хлор- замещенных фурана и тиафена представлены в табл. 1 и 2.

Согласно квантовым расчетам, при щели между основным тоном и составным тоном не более 10см^{-1} , имеют место резонансы Ферми(RF) и Дарлинга_Деннисона(RDD). В 1,5- N замещенных фурана, тиафена по два RDD, в 1,5- N селенофене три RDD и один RF. В 2,4- N замещенных фурана два RDD. В 1,5-Cl₂-фуране 4 RF и 1 RDD, в 2,4-Cl₂-фуране 5 RF В 1,5-Cl₂-тиофене 7 RF и 6 RDD, в 2,4-Cl₂-тиофене 4 RF. В монозамещенных соединениях число подобных резонансов возрастает на порядок. Однако эти резонансы смещают положение расчетных гармонических состояний на величину не более чем на 20см^{-1} . Устранить расхождение опытных (v_{exp}) и вычисленных (v_{h}) частот колебаний только учетом влияния резонансов не представляется возможным. Их влияние полностью укладывается в границы поправок, полученных адиабатической теорией возмущения второго порядка. Эти поправки определяются ангармоническими постоянными χ_{sr} в выражении (2) из работы [3]. Для валентных колебаний связей СН такие поправки достигают $\sim 127\text{см}^{-1}$, для деформационных (типа β) $\sim 32\text{см}^{-1}$. При анализе обертоновых состояний указанных колебаний без учета указанных ангармонических поправок не обойтись. Значения указанных поправок для остальных колебаний по абсолютной величине не превышают $\sim 16\text{см}^{-1}$. подавляющая часть ангармонических постоянных ($\sim 80\%$) не превышают по абсолютной величине 7.5см^{-1} .

При учете ангармонизма колебаний (v_{anh}) в рамках адиабатической теорией возмущения второго порядка удается добиться существенно лучшего согласия расчетных и экспериментальных данных в колебательных спектрах. Для валентных колебаний связей СН удается устранить отклонение в частотах ($\sim 130\text{см}^{-1}$), для деформационных колебаний этих связей (типа β) $\sim 50\text{см}^{-1}$.

Квантовые расчеты дают основание для пересмотра отнесения, предложенного в работах [5-9]. В табл. 1-3 это помечено звездочкой. Для монометил- и моногалогидзамещенных фурана и тиафена интерпретация, предложенная в работах [5-10] и полученная на основании квантовых расчетов, практически совпадают. Имеет место качественное совпадение интенсивностей полос, рассчитанных квантовыми методами, и их экспериментальной оценкой.

Отметим также хорошее совпадение квантовых расчетных и экспериментальных данных для частот фундаментальных колебаний в тетрахлортиофене (табл.3). Решение обратной задачи для таких соединений некорректно даже при наличии экспериментальных данных по изотопозамещенным соединениям [2]. Как и следовало ожидать, влияние ангармонизма здесь незначительно, однако для частот колебаний в диапазоне $>1000\text{см}^{-1}$ (валентные колебания пятичленного цикла) улучшает согласие с экспериментом.

Ангармоническое смещение фундаментальных колебательных состояний исследуемых молекул можно предсказать с помощью масштабирующего соотношения $v_{\text{m}} = -8.35 \cdot 10^{-6} v_{\text{h}}^2 + 0.9813 v_{\text{h}}$ [11]. В табл. 2 это продемонстрировано на примере 2,4-диметилзамещенных фурана и тиафена.

ВЫВОДЫ

1. Предсказательные возможности метода функционала плотности DFT/B3LYP/6-31G* позволяют дать надежную интерпретацию колебательных спектров замещенных фурана, тиафена, селенофена.
2. В рамках указанного квантового метода из расчета параметров адиабатического потенциала в гармоническом приближении можно получить оценку квадратичных силовых постоянных замещенных пятичленных циклических соединений [1].

3. Анализ колебательных состояний в ангармоническом приближении позволяют улучшить согласие расчетных и экспериментальными частот фундаментальных колебаний, позволяют перейти к интерпретации обертоновых состояний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом функционала плотности DFT/B3LYP/6-31G* выполнен ангармонический анализ колебательных состояний симметричных 2,4- и 1,5-CH₃, Cl, N замещенных фурана, тиофена, селенофена. Показано, что ангармонические эффекты хорошо описываются адиабатической теорией возмущения в рамках теории возмущения второго порядка, а сам квантовый метод можно использовать в предсказательных расчетах различных замещенных фурана, тиофена и селенофена.

Табл. 1.
Интерпретация колебательных спектров 1,5-N и 2,4-N замещенных фурана, тиофена, селенофена.*

Форма колеб	Фуран-1,5-N				Тиофен-1,5-N				Селенофен-1,5-N			
	ν_{exp} [7]	ν_h	ν_{anh}	ИК	ν_{exp} [7]	ν_h	ν_{anh}	ИК	ν_{exp} [7]	ν_h	ν_{anh}	ИК
ν_{NC}	1534	1575	1535	41.5	1397	1462	1438	45.9	-	1462	1416	73.8
ν	1278	1309	1278	0.52	1228	1283	1248	1.00	-	1264	1229	0.62
ν_{CX}	1092	1118	1092	35.0	891	894	878	53.9	-	824	807	56.1
ν_{NN}	951	986	960	0.00	961	1003	975	19.7	-	990	961	20.7
ν_{CX}	920	949	933	36.5	616	622	614	1.30	-	453	446	1.27
ρ	825	824	809	-	796	805	791	0.00	-	814	790	-
χ	653	669	660	-	622	625	620	0.00	-	602	594	-
ρ	852	852	839	17.3	820	833	818	39.0	-	829	805	39.3
χ	625	645	632	33.4	486	493	487	6.08	-	445	439	4.33
$\nu_{\text{CN}} \nu$	1541	1549	1518	4.91	1403	1475	1442	1.75	-	1477	1446	5.06
ν	1215	1244	1217	2.42	1198	1233	1202	8.63	-	1202	1178	21.9
ν_{CX}	1078	1107	1063	42.4	743	725	707	8.51	-	585	567	9.50
ν_{NC}	925	950	936	1.02	897	908	894	8.98	-	875	863	6.71
Фуран-2,4-N												
$\nu_{\text{CN}} \nu$	1420	1470	1430	10.4	1350s	1416	1383	10.9	1360s	1428	1387	12.9
$\nu_{\text{CN}} \nu$	1316	1355	1329	4.12	1251sh	1326	1299	0.18	1290w	1332	1310	0.00
$\nu_{\text{CC}} \nu$	1036	1067	1042	0.80	1041w	1062	1037	3.59	1008sh	1031	1008	6.20
ν_{CX}	872	908	888	22.8	802vs	791	779	20.8	726s	722	713	21.3
ν_{NN}	1005	1040	1018	16.9	682w	685	674	0.19	488w	489	482	0.02
ρ	888	899	887	-	908	924	914	0.00	-	950	925	-
χ	635	657	648	-	612	625	617	0.00	-	606	596	-
ρ	838	860	843	31.37	838vs	863	851	25.71	833s	867	849	24.1
χ	631	648	638	1.09	515vs	519	512	23.01	428vs	449	443	25.6
$\nu_{\text{CN}} \nu$	1541	1598	1563	0.13	1461w	1544	1517	0.06	-	1569	1533	0.11
ν	1177	1211	1181	4.62	1227s	1266	1237	10.05	1230s	1269	1237	16.6
ν_{CN}	953	970	957	20.52	895s	904	895	18.96	880s	888	879	14.2
ν_{CX}	820	876	832	4.83	769vs	733	715	20.48	-	563	553	11.1

Примечание. Обозначения колебательных координат соответствуют таковым из монографии [1]. X = O, S, Se; ν_{exp} , ν_h , ν_{anh} – экспериментальные, вычисленные в гармоническом и ангармоническом приближениях частоты фундаментальных колебаний.

Табл. 2.

Интерпретация колебательных спектров 2,4- замещенных фурана и тиафена

Тип [†] Смид	Формы [†] колебл	2,4-S ₂ -Фуран					2,4-S ₂ -Фуран					2,4-S ₂ -Тиафен					2,4-S ₂ -Тиафен					
		ν _{ср} [6] см ⁻¹	ν _д	ν _{вд}	ИК _д	ИК _{вд}	ν _{ср} [6] см ⁻¹	ν _д	ν _{вд}	ИК _д	ИК _{вд}	ν _{ср} [6] см ⁻¹	ν _д	ν _{вд}	ИК _д	ИК _{вд}	ν _{ср} [6] см ⁻¹	ν _д	ν _{вд}	ИК _д	ИК _{вд}	
A1 _d	q _{ср} ^д	3160 _m	3292 _d	3172 _d	1.20 _d	3115 _d	3270 _d	3119 _d	2.95 _d	3100 _d	3249 _d	3130 _d	0.01 _d	3069 _d	3218 _d	3071 _d	12.42 _d					
A1 _d	Q _{вд}	1495 _{vs}	1528 _d	1496 _d	80.2 _d	1575 _d	1621 _d	1568 _d	20.6 _d	1428 _d	1486 _d	1452 _d	30.02 _d	1494 _d	1568 _d	1519 _d	2.86 _d					
A1 _d	Q _{вд}	1330 _m	1378 _d	1345 _d	0.59 _d	1349 _d	1404 _d	1361 _d	5.70 _d	1317 _d	1348 _d	1325 _d	1.07 _d	1331 _d	1373 _d	1331 _d	3.07 _d					
A1 _d	Q _{ср} ^д	1201 _w	1190 _d	1165 _d	0.11 _d	1215* _d	1259 _d	1222 _d	10.8 _d	1088 _d	1092 _d	1080 _d	0.07 _d	1182 _d	1179 _d	1145 _d	13.6 _d					
A1 _d	β _д	1007 _m	1037 _d	1022 _d	23.2 _d	1021 _d	1021 _d	993 _d	0.07 _d	975 _d	979 _d	964 _d	6.62 _d	1047 _d	1080 _d	1050 _d	5.62 _d					
A1 _d	γ _{ср} ^д	940 _s	960 _d	948 _d	28.3 _d	927* _d	947 _d	922 _d	9.69 _d	664 _d	666 _d	659 _d	1.77 _d	670 _d	665 _d	649 _d	2.32 _d					
A1 _d	q _{ср} ^д	432 _w	434 _d	428 _d	0.85 _d	610 _d	614 _d	599 _d	1.22 _d	359 _d	359 _d	355 _d	1.35 _d	494 _d	498 _d	487 _d	0.35 _d					
A1 _d	β _{ср} ^д	202 _d	198 _d	196 _d	0.04 _d	266 _d	256 _d	251 _d	1.97 _d	191 _d	190 _d	189 _d	0.20 _d	254 _d	250 _d	245 _d	1.39 _d					
A2 _d	ρ _д	834 _d	847 _d	835 _d	0.00 _d	827 _d	839 _d	817 _d	0.00 _d	860 _d	884 _d	869 _d	0.00 _d	860 _d	877 _d	854 _d	0.00 _d					
A2 _d	ρ _д	594 _d	599 _d	592 _d	0.00 _d	628 _d	630 _d	615 _d	0.00 _d	538 _d	544 _d	536 _d	0.00 _d	561 _d	573 _d	560 _d	0.00 _d					
A2 _d	ρ _{ср} ^д	269 _d	259 _d	256 _d	0.00 _d	287 _d	285 _d	279 _d	0.00 _d	- _d	269 _d	267 _d	0.00 _d	293 _d	291 _d	284 _d	0.00 _d					
B1 _d	ρ _д	776 _{vs}	792 _d	780 _d	46.9 _d	783 _d	798 _d	777 _d	38.2 _d	785 _d	801 _d	793 _d	37.7 _d	809 _d	788 _d	29.27 _d	1.53 _d					
B1 _d	ρ _д	624 _d	632 _d	624 _d	0.23 _d	628 _d	638 _d	623 _d	0.08 _d	471 _d	480 _d	477 _d	10.8 _d	483 _d	489 _d	478 _d	10.5 _d					
B1 _d	ρ _{ср} ^д	166 _w	162 _d	161 _d	1.28 _d	196 _d	188 _d	185 _d	6.37 _d	120 _d	116 _d	115 _d	0.01 _d	162 _d	153 _d	150 _d	2.79 _d					
B2 _d	q _{ср} ^д	3136 _m	3281 _d	3156 _d	0.92 _d	3115 _d	3256 _d	3107 _d	10.1 _d	3100 _d	3237 _d	3116 _d	1.43 _d	3115 _d	3203 _d	3057 _d	13.7 _d					
B2 _d	Q _{вд}	1579 _s	1626 _d	1588 _d	48.3 _d	1613 _d	1675 _d	1621 _d	11.9 _d	1528 _d	1591 _d	1556 _d	38.9 _d	1555 _d	1632 _d	1579 _d	3.32 _d					
B2 _d	β _д	1215 _s	1234 _d	1202 _d	35.2 _d	1215 _d	1253 _d	1216 _d	19.2 _d	1205 _d	1235 _d	1214 _d	5.19 _d	1231 _d	1268 _d	1231 _d	6.38 _d					
B2 _d	γ _д	1117 _{vs}	1139 _d	1111 _d	130.1 _d	1215* _d	1246 _d	1210 _d	2.09 _d	1028 _d	1024 _d	1003 _d	133.9 _d	1153 _d	1186 _d	1152 _d	2.97 _d					
B2 _d	γ _д	912 _m	949 _d	933 _d	12.3 _d	991* _d	984 _d	957 _d	0.97 _d	727 _d	721 _d	716 _d	2.62 _d	734 _d	737 _d	719 _d	0.53 _d					
B2 _d	q _{ср} ^д	551 _s	548 _d	543 _d	14.6 _d	694 _d	700 _d	683 _d	0.24 _d	522 _d	526 _d	520 _d	18.2 _d	635 _d	654 _d	639 _d	1.64 _d					
B2 _d	β _{ср} ^д	395 _m	399 _d	396 _d	0.90 _d	407 _d	399 _d	390 _d	0.31 _d	306 _d	315 _d	313 _d	0.57 _d	344 _d	348 _d	340 _d	0.16 _d					

Табл.3.

Интерпретация колебательного спектра тетрахлортиофена*

Тип сим.	Форма Колеб.	$\nu_{exp}[5]$	ν_h	ν_{anh}	ИК	КР
A1	Q _{cc}	1439w	1487	1459	1.50	104.14
A1	Q _{cc}	1310s	1322	1301	82.54	36.83
A1	Q _{CS}	1010wv	1014	994	0.02	3.85
A1	q _{CCl}	810s	805	795	46.38	1.70
A1	β_{CSC}	451m	454	446	3.08	15.11
A1	q _{CCl}	369w*	360	358	0.10	11.89
A1	β	175*	189	187	0.04	0.03
A1	β	175*	176	173	0.01	2.61
A2	ρ_{CCl}	635	640	630	0.00	1.06
A2	ρ_{CCl}	275	272	268	0.00	0.01
A2	$\rho_{Cl, \chi}$	-	89	86	0.00	0.03
B1	ρ_{CCl}	507m	510	504	2.29	0.54
B1	ρ_{CCl}	242*	239	234	0.64	0.20
B1	$\rho_{Cl, \chi}$	122*	115	113	0.05	0.16
B2	Q _{CC}	1518s	1570	1539	74.69	2.41
B2	γ, β	1044s	1066	1049	28.43	0.85
B2	q _{CCl}	910s	896	883	60.20	0.04
B2	q _{CCl}	668s	669	661	21.92	0.14
B2	γ, β	420m	403	399	2.30	2.42
B2	β	369w	362	359	1.33	3.86
B2	β	175*	179	177	0.06	2.22

*Частоты колебаний в см^{-1} , интенсивности в ИК спектрах Км/моль.

Список литературы

1. Л.М. Свердлов, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов "Колебательные спектры многоатомных молекул" М.: Наука. 1970.
2. В.И. Березин Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений. Дисс. докт. физ.-мат. наук. Саратов. 1983
3. П.М. Элькин, О.В. Пулин, Е.А. Джалмухамбетова // Ж. прикл. спектр. 2007. Т. 74. № 2. С.153-156
4. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. GAUSSIAN 03. Revision A.7. Gaussian. Inc., Pittsburgh (PA). 2003.
5. J.H.S. Green, D.J. Harrison D.J. //Spectrochim. Acta. 1971. Vol.27A. P. №9. P. 2015-2018.
6. J.A. Faniran //Spectrochim. Acta 1976 . Vol. 32A. №8. P. 1159-1163.
7. J.H.S. Green, D.J. Harrison //Spectrochim. Acta. 1976. Vol. 33A. №6. P. 843-848.
8. G. Paliani, R. Cataliotti //Spectrochim. Acta. 1982. Vol. 38A. №7. С. 751-754.
9. J.S. Kwiatkowski, J. Leszczynski, I. Teca //J.Mol. Structure. 1997. Vol.436-437. P.451-480.
10. T. Kupka, R. Wrzalik, G. Pasterna, K. Pasterny // J.Mol. structure. 2002.Vol. 616. P. 17 – 32.
11. В.Ф. Пулин, М.Д. Элькин, В.И. Березин "Исследование динамики молекулярных соединений различных классов" Саратов. Изд-во Саратов. гос. техн. универ.2002.
12. П.М. Элькин Квантовомеханический анализ эффектов ангармоничности в многоатомных молекулах. Дис. канд. физ.-мат. наук. Саратов. 2005

СТРУКТУРА И ВЛИЯНИЕ КОЛЕБАНИЙ β -ИОНОНОВЫХ КОЛЕЦ НА ИК СПЕКТР β -КАРОТИНА

К. В. Березин, В. В. Нечаев, В.И. Березин
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

ВВЕДЕНИЕ

Каротиноиды являются неизменными спутниками хлорофиллов во всех фотосинтезирующих организмах. Твердо установлено [1,2], что каротиноиды выполняют защитную функцию от фотодинамического воздействия синглетного кислорода, который образуется в результате столкновений молекул O_2 в основном триплетном состоянии с молекулами хлорофилла в возбужденном триплетном состоянии, образующихся с небольшим квантовым выходом в процессе их фотовозбуждения. Каналы дезактивации электронного возбуждения в каротиноидах не известны, поэтому представляет интерес детально исследовать колебательные состояния этих молекул путем квантово-механических расчетов.

Среди широкого класса каротиноидов наиболее обширные данные по РКР и ИК спектрам были получены для β -каротина. Структура молекулы полностью *транс*- β -каротина была определена в [3-5] методом дифракции рентгеновских лучей на монокристаллах, в [6] зарегистрированы спектры ИК, в работах [7-9] исследованы спектры РКР. В [10-16] с использованием перестраиваемых лазеров получены контуры возбуждения РКР для наиболее интенсивных полос в спектре. Однако теоретической интерпретации колебательных спектров β -каротина посвящена только одна работа [6], в которой был выполнен расчет нормальных колебаний для модельного соединения с использованием эмпирического силового поля. Результаты более строгих расчетов для фрагмента полиеновой цепочки полностью *транс*-сфероидина методом гибридного функционала плотности с базисным набором 6-31G(d) и интерпретация его РКР спектров дана в работе [17]. При связывании с белками фотосинтетического аппарата некоторые каротиноиды принимают *цис*-конформацию за счет вращения вокруг одной из связей полиеновой цепи [18,19].

Целью данной работы было проведение квантово-механического расчета структуры и колебательного спектра полностью *транс*- β -каротина и его 15,15'-*цис*-изомера методом функционала плотности, интерпретация их экспериментальных ИК спектров и исследование проявления колебаний β -иононовых колец.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Квантово-механические расчеты методом V3LYP/6-31G(d) структуры и ИК спектров молекул полностью *транс*- β -каротина (I) и 15,15'-*цис*- β -каротина (II) выполнялись с использованием программы Gaussian 03 [20]. Оптимизация геометрии I проводилась с ограничением по симметрии C_1 . Строение и нумерация атомов [5] молекул I и II показаны на рис. 1.

Исходная структура II была получена путем вращения фрагментов I вокруг связи $C_{15}C_{15'}$ на угол 150° . Достижение стационарной точки при оптимизации геометрии I и II подтверждается тем, что все частоты нормальных колебаний оказались действительными. Силовые поля обоих изомеров получали в системе естественных зависимых координат q, γ, χ [21], вычисленные гармонические частоты уточняли согласно [22]. При интерпретации колебаний вклады угловых естественных координат в распределение потенциальной энергии для групп CH_2, CH_3 суммировались.

СТРУКТУРА

Имеющиеся рентгено-структурные и спектроскопические данные показывают, что структура I обладает единственным элементом симметрии – центром симметрии, расположенным посередине между атомами C_{15} и $C_{15'}$. *Транс*-полиеновая цепочка почти плоская и имеет выраженное чередование формально двойных и одинарных связей. Двойные связи C_5C_6 и $C_5'C_6'$ находятся в частичном сопряжении со связями полиеновой цепи за счет поворота β -иононовых колец на угол $45-47^\circ$ вокруг связей C_6C_7 . Поворот возникает вследствие стерического напряжения, вызванного отталкиванием атомов водорода метильных групп β -иононовых колец и связей C_7H, C_8H . Геометрические параметры I, рассчитанные методом V3LYP/6-31G(d) и полученные методом рентгено-структурного анализа [4] при 130 К,

представлены в табл. 1. Видно, что в теоретическом расчете длины двойных связей завышены на 0.01–0.02 Å. Вследствие высокой подвижности атомов C₂, C₃ их координаты определяются в эксперименте с приблизительно в два раза большей ошибкой, чем для других атомов. Поэтому теоретические геометрические параметры колец, связанные с атомами C₁, C₂, C₃, C₄ и симметрично расположенными атомами C_{1'}, C_{2'}, C_{3'}, C_{4'}, отклоняются от соответствующих экспериментальных значений. Далее мы будем указывать только атомы одной половины молекулы, подразумевая, что сказанное относится также к их симметричным аналогам. Имеются небольшие отклонения теоретических значений двугранных углов для полиеновой цепочки, однако они близки к пределу точности определения этих величин в рамках используемого метода ~ 2°. В целом все рассчитанные геометрические параметры находятся в хорошем согласии с соответствующими экспериментальными. Для 15,15'-*цис*-изомера наш расчет предсказывает существование стабильной конформации с практически плоской полиеновой цепочкой. Большинство длин связей и валентных углов II совпадают с соответствующими геометрическими параметрами *транс*-изомера в пределах точности используемого приближения. Можно отметить небольшое увеличение длин связей C₁₅C_{15'}, C₁₄C₁₅ на 0.004, 0.002 Å и угла C₁₄C₁₅C_{15'} на 3°.

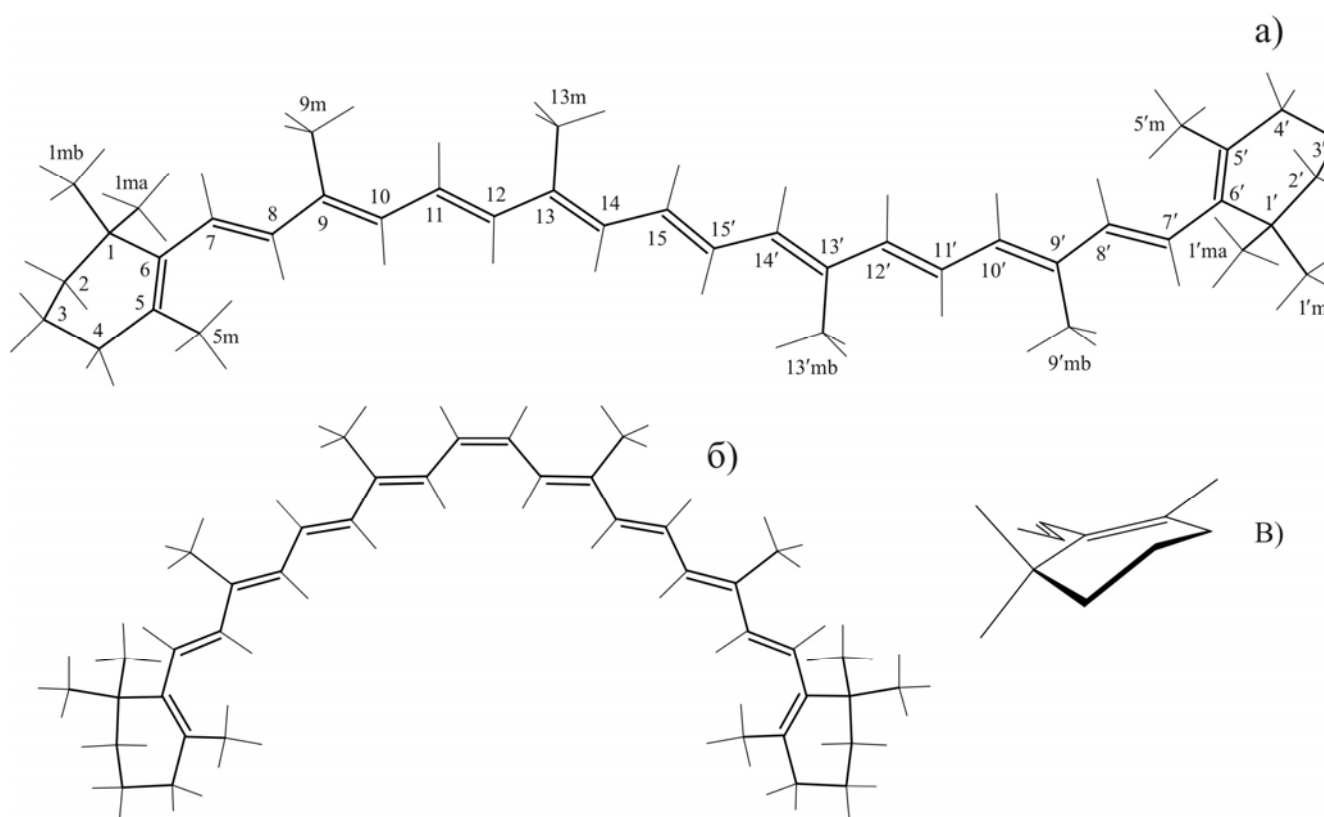


Рис.1. Строение молекулы полностью *транс*-β-каротина (а), 15,15'-*цис*-β-каротина (б), конформация β-иононового кольца (в).

β-каротин относится к низкомолекулярным биологическим кофакторам, который входит в состав сложных белковых структур фотосистемы II [23]. Длительный эволюционный путь ~ 3.5·10⁹ лет [24], пройденный фотосинтезирующими организмами, привел к тому, что в результате естественного отбора сохранились структуры, оптимальные для выполнения своих специфических функций. Поэтому можно ставить вопрос о биологическом смысле отдельных структурных элементов в молекуле β-каротина. Так, например, роль многочисленных регулярно расположенных метильных групп этой молекулы до настоящего времени оставалась совершенно непонятной. Одним из нас (В.В.Н.) было обращено внимание на аналогию между строением искусственно синтезированных стабильных радикалов [25] и молекулами каротиноидов. На этом основании мы предполагаем, что метильные заместители выполняют защитную функцию, экранируя неспаренный электрон в возбужденном бирадикальном триплетном состоянии β-каротина, образуемом в процессе триплет-триплетного переноса энергии от молекул хлорофилла. С этой точки зрения экранированными оказываются атомы сопряженной сис-

темы C₅, C₆, C₇, C₉, C₁₁, C₁₃ (см. рис. 1), открытыми участками являются C₈, C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₅. На первый взгляд наличие неэкранированных участков кажется нелогичным и необъяснимым. Разрешение кажущегося противоречия можно найти, если обратиться к результатам расчетов спиновой плотности в триплетном состоянии β-каротина [5]. Спиновая плотность оказывается неоднородно распределенной среди атомов полиеновой цепи, достигая своих максимальных значений на экранированных атомах и минимальных на неэкранированных. Это факт мы рассматриваем как косвенное подтверждение высказанной гипотезы об экранирующей роли метильных заместителей в структуре β-каротина.

Таблица 1.
Основные структурные параметры молекулы полностью *транс*-β-каротина.

Связь, Å	Эксперимент [4]	Теория V3LYP	Связь, Å	Эксперимент [4]	Теория V3LYP
C ₁ C ₂	1.529(6)	1.546	C ₉ C _{9m}	1.500(5)	1.509
C ₂ C ₃	1.526(9)	1.526	C ₉ C ₁₀	1.352(5)	1.369
C ₃ C ₄	1.526(7)	1.529	C ₁₀ C ₁₁	1.442(5)	1.435
C ₄ C ₅	1.523(5)	1.518	C ₁₁ C ₁₂	1.352(5)	1.365
C ₅ C ₆	1.351(5)	1.358	C ₁₂ C ₁₃	1.444(5)	1.443
C ₁ C ₆	1.531(5)	1.549	C ₁₃ C _{13m}	1.500(5)	1.511
C ₆ C ₇	1.449(5)	1.474	C ₁₃ C ₁₄	1.353(5)	1.374
C ₇ C ₈	1.352(5)	1.355	C ₁₄ C ₁₅	1.441(5)	1.429
C ₈ C ₉	1.445(5)	1.454	C ₁₅ C _{15'}	1.346(8)	1.369
Угол, град.	Эксперимент [4]	Теория V3LYP	Угол, град.	Эксперимент [4]	Теория V3LYP
C ₁ C ₂ C ₃	112.9(5)	112.9	C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃	126.1(4)	126.7
C ₂ C ₃ C ₄	104.0(5)	109.7	C ₁₂ C ₁₃ C _{13m}	118.8(3)	118.5
C ₃ C ₄ C ₅	114.4(4)	114.2	C ₁₄ C ₁₃ C _{13m}	122.9(4)	123.2
C ₄ C ₅ C ₆	121.5(3)	122.7	C ₁₂ C ₁₃ C ₁₄	117.7(4)	118.4
C ₁ C ₆ C ₅	122.1(3)	122.7	C ₁₃ C ₁₄ C ₁₅	127.7(4)	128.3
C ₂ C ₁ C ₆	110.5(4)	111.0	C ₁₄ C ₁₅ C _{15'}	123.0(5)	123.6
C ₂ C ₁ C _{1ma}	121.0(5)	107.3	C _{1ma} C ₁ C _{1mb}	107.2(4)	108.5
C ₂ C ₁ C _{1mb}	97.0(4)	109.7	C ₆ C ₁ C _{1ma}	110.1(3)	110.5
C ₄ C ₅ C _{5m}	112.7(3)	113.0	C ₆ C ₁ C _{1mb}	109.9(3)	109.7
C ₆ C ₅ C _{5m}	125.9(3)	124.3	C ₅ C ₆ C ₇ C ₈	-42.5(3)	-47.2
C ₁ C ₆ C ₇	115.7(3)	114.2	C ₆ C ₇ C ₈ C ₉	-176.2(3)	-178.5
C ₅ C ₆ C ₇	122.3(3)	123.3	C ₇ C ₈ C ₉ C ₁₀	-175.2(2)	178.4
C ₆ C ₇ C ₈	126.7(3)	126.9	C ₈ C ₉ C ₁₀ C ₁₁	177.7(4)	-179.8
C ₇ C ₈ C ₉	127.2(3)	126.3	C ₉ C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂	-175.0(2)	-179.9
C ₈ C ₉ C _{9m}	118.7(3)	118.4	C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃	175.7(2)	-179.9
C ₈ C ₉ C ₁₀	119.1(3)	118.3	C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃ C ₁₄	-179.8(5)	-179.9
C ₁₀ C ₉ C _{9m}	122.2(3)	123.3	C ₁₂ C ₁₃ C ₁₄ C ₁₅	179.4(12)	180.0
C ₉ C ₁₀ C ₁₁	127.3(3)	128.3	C ₁₃ C ₁₄ C ₁₅ C _{15'}	177.9(4)	180.0
C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂	123.0(3)	123.0	C ₁₄ C ₁₅ C _{15'} C _{14'}	180.0	180.0

Примечание. Для экспериментальных значений в скобках указано стандартное отклонение в единицах последнего десятичного разряда.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ ИК СПЕКТР

Отнесение частот нормальных колебаний и интерпретация колебательных ИК спектров I и II на основе проведенного расчета представлена в табл. 2. Экспериментальные и теоретические ИК спектры поглощения этих соединений показаны на рис. 2.

Следствием центральной симметрии молекулы I является то, что она структурно делится на две абсолютно одинаковые фрагмента, соединенных одной связью $C_{15}=C_{15'}$. Такая особенность строения приводит к тому, что большинство колебаний образуют квазивырожденные пары (разница в значениях частот не превышает 1.5 см^{-1}), состоящие из полносимметричных A_g и соответствующих антисимметричных A_u колебаний. Исключением являются те пары колебаний, в одну из составляющих которых вносят вклад естественные координаты, являющиеся общими для обоих фрагментов. К таким координатам относятся изменение длины связи $\rho C_{15}=C_{15'}$ (вклад в полносимметричную составляющую), изменение двугранных углов $\chi \text{H}-C_{15}=C_{15'}-\text{H}$ и $\chi C_{14}C_{15}=C_{15'}C_{14'}$ (вклад в антисимметричную составляющую), а так же колебания, которые описываются этими координатами (например, валентное колебание связи $C_{15}=C_{15'}$) и не имеют прямого аналога другого типа симметрии.

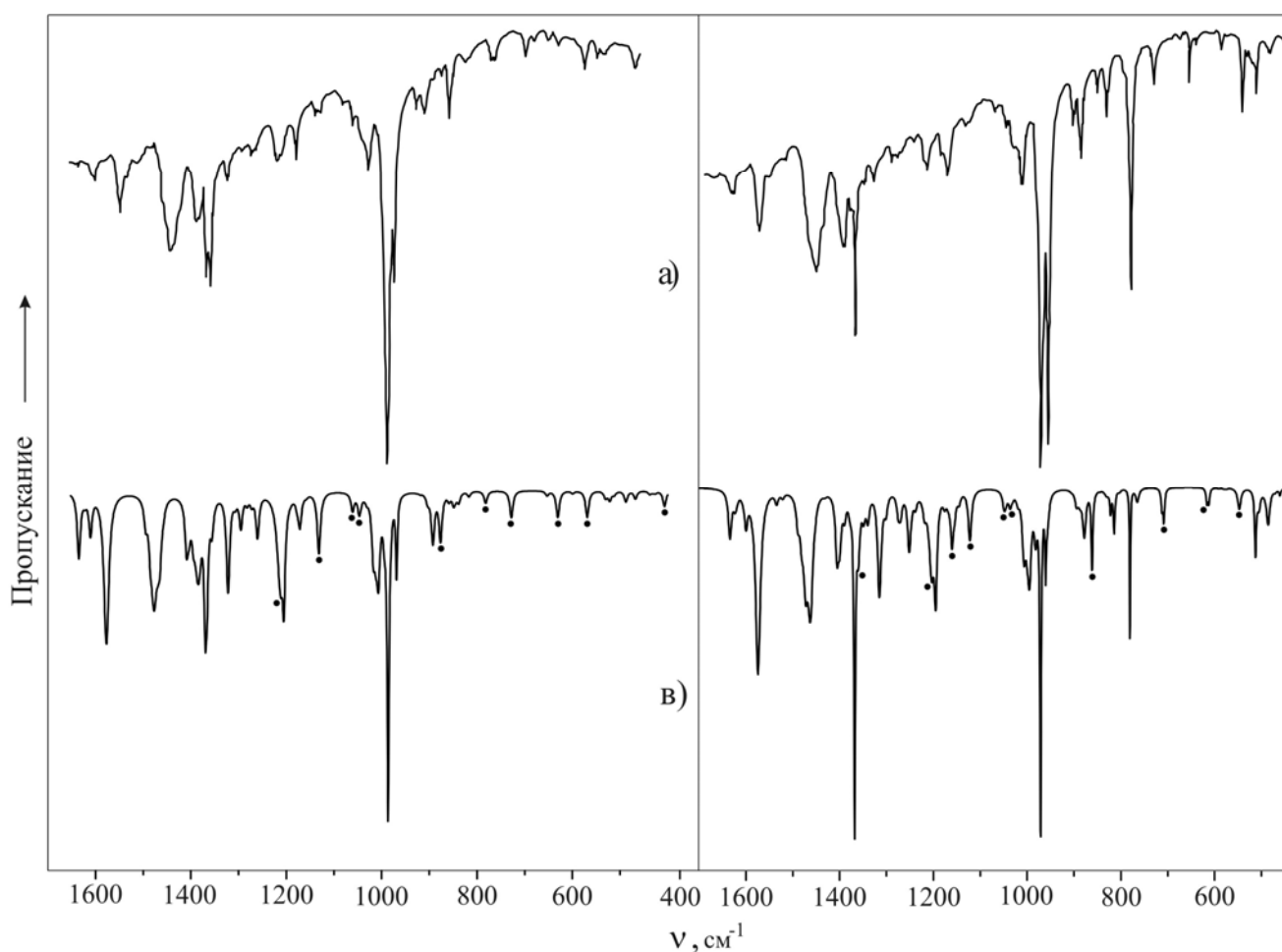


Рис.2. Экспериментальные (а), (б) и теоретические (в), (г) колебательные ИК спектры полностью *транс*- β -каротина и 15,15'-*цис*- β -каротина соответственно. Черными кружками отмечены полосы, образованные колебаниями β -иононовых колец.

Самыми высокочастотными скелетными колебаниями у I является пара валентных колебаний связей $C_5=C_6$ и $C_7=C_8$. Согласно расчету, эти двойные связи имеют наибольшие значения диагональных силовых постоянных 16.309 и 14.772 (в единицах 10^6 см^{-2}) соответственно. Для сравнения значения аналогичных силовых постоянных для связей $C_9=C_{10}$ и $C_{11}=C_{12}$ равны 14.087 и 14.051 . Антисимметричная компонента этой пары колебаний образует в экспериментальном ИК спектре слабую полосу $\nu_{\text{сим}} = 1618 \text{ см}^{-1}$. Средняя по интенсивности полоса $\nu_{\text{сим}} = 1564 \text{ см}^{-1}$, так же образована валентными колебаниями связей $C=C$ но с другой локализацией (см. табл. 2). В области 1450 см^{-1} в ИК спектре

наблюдается широкая полоса с максимумом $\nu_{\text{yêñ}} = 1442 \text{ см}^{-1}$, которая образована 13 антисимметричными деформационными колебаниями групп CH_3 (изменение углов HCH) и CH_2 (ножничные колебания). При интерпретации этой полосы в табл. 2 указан только диапазон, в котором лежат образующие ее колебания и их суммарная интенсивность.

Следующие две полосы слабой и одна средней интенсивности в экспериментальном спектре $\nu_{\text{yêñ}} = 1396, 1383, 1369 \text{ см}^{-1}$ образованы зонтичными колебаниями CH_3 групп, причем колебание, формирующее полосу $\nu_{\text{yêñ}} = 1383 \text{ см}^{-1}$, является сильно локализованным на CH_3 группах 5 m и $5 \text{ m}'$ (см. рис. 2(а)) β -иононовых колец. Еще одна среднеинтенсивная полоса этой частотной области $\nu_{\text{yêñ}} = 1361 \text{ см}^{-1}$ образована веерными колебаниями CH_2 групп β -иононового кольца.

Наиболее интенсивные полосы в экспериментальном ИК спектре I $\nu_{\text{yêñ}} = 966 \text{ см}^{-1}$ и 950 см^{-1} образованы, согласно расчету, деформационными колебаниями C-H связей полиеновой цепи типа ρ (см. примечание к табл. 2).

Изменение симметрии в II по сравнению с I и соответственно снятие альтернативного запрета на проявление колебаний в ИК и КР спектрах не приводит к значительному усложнению ИК спектра II по сравнению с I. Это объясняется двумя причинами. Во-первых, структурное разделение на две одинаковые части сохраняется и, следовательно, сохраняется квазивырожденность колебательных частот. Во-вторых, как видно из табл. 2, суммарная интенсивность квазивырожденных колебаний в II близка к значению интенсивности одной антисимметричной компоненты в I. Интересным является то обстоятельство, что колебание аналогичное колебанию $\nu_{\text{ôâî ð}} = 986 \text{ см}^{-1}$, которое в ИК спектре I образует самую интенсивную полосу $\nu_{\text{yêñ}} = 966 \text{ см}^{-1}$ в II, согласно расчету, понижается по частоте и имеет пренебрежимо малую интенсивность. Исходя из этого, в ИК спектре II можно ожидать исчезновения соответствующей интенсивной полосы. Однако, как видно из сравнения экспериментальных ИК спектров (см. рис. 2(а), (б)), общий вид спектра в этой области полностью сохраняется. Этот факт объясняется сильным ростом интенсивности одного из деформационных C-H колебаний, проявление которого в ИК спектре I запрещено по симметрии.

Не смотря на явное сходство ИК спектров I и II, можно отметить ряд различий. Главной отличительной особенностью ИК спектра II по сравнению с I является наличие в нем интенсивной полосы $\nu_{\text{yêñ}} = 775 \text{ см}^{-1}$, которая образована, согласно расчету, синфазными деформационными колебаниями связей $\text{C}_{15}\text{-H}$ и $\text{C}_{15'}\text{-H}$ типа ρ (см. примечание к табл. 2). Как уже отмечалось [6], эта полоса может быть использована в качестве аналитической при идентификации изомера II. Другое менее заметное различие заключается в проявлении в ИК спектре II нескольких слабых и очень слабых полос за счет увеличения интенсивности соответствующих колебаний по сравнению с аналогичными в I, а так же за счет снятия альтернативного запрета по симметрии у II. Так, например, колебание $\nu_{\text{ôâî ð}} = 534 \text{ см}^{-1}$ в II, связанное с изменением углов и деформацией полиеновой цепи (см. табл. 2), которому в экспериментальном спектре соответствует слабая полоса $\nu_{\text{yêñ}} = 538 \text{ см}^{-1}$, имеет вычисленное значение абсолютной ИК интенсивности 16.6 км/моль . Аналогичное колебание в I имеет значительно меньшую ИК интенсивность – 3.9 км/моль и поэтому в экспериментальном спектре не проявляется. Из сравнения рис. 2(в) и рис. 2(г) видно, что в области 1530 см^{-1} у II расчет предсказывает наличие в ИК спектре двух слабых полос $\nu_{\text{ôâî ð}} = 1537$ и 1525 см^{-1} , которые образованы валентными колебаниями с преимущественным участием связей $\text{C}_{13}=\text{C}_{14}$ и $\text{C}_{15}=\text{C}_{15'}$ соответственно. В экспериментальном ИК спектре II (см. рис. 2(б)) им можно поставить в соответствие полосы $\nu_{\text{yêñ}} = 1550$ и 1520 см^{-1} . Аналогичные колебания в молекуле I являются полносимметричными и не должны проявляться в ИК спектре. Однако в этой частотной области (см. рис. 2(а)), так же как и в спектре II, хорошо заметны две очень слабые полосы $\nu_{\text{yêñ}} = 1550$ и 1530 см^{-1} . Наличие этих полос в экспериментальном ИК спектре молекулы I можно предположительно объяснить нарушением симметрии за счет влияния кристаллической упаковки в исследуемом образце.

Сравнение проведенной интерпретации спектров I и II с данными, полученными в [6] на основе эмпирического расчета силового поля модельных соединений показывает, что отнесение большинства экспериментальных частот согласуется с отнесением представленными в данной работе. При этом качественная и количественная интерпретация нормальных колебаний соответствующих этим частотам сильно различается. Это связано, как с приближенностью выбранных структурных моделей I и II, так и с эмпирическим характером используемого в [6] силового поля. Предложено отнесение и интерпретация экспериментальных полос I и II в частотной области $< 750 \text{ см}^{-1}$ которое отсутствует в [6].

Несмотря на то, что большинство колебательных ИК полос образуются за счет колебаний полиеновой цепи - имеется целый ряд колебательных полос образованных за счет колебаний β -иононовых колец. Полосы, соответствующие этим колебаниям, в теоретическом ИК спектре (рис. 2(в), (г)) отмечены черными кружками. В качестве интересной особенности изменения форм колебаний β -иононовых колец у II по сравнению с I можно отметить, что за счет отсутствия симметрии и слабого взаимодействия друг с другом удаленных β -иононовых фрагментов компоненты одной из пар квазивырожденных колебаний $\nu_{\text{о}i\text{т}} \delta = 876 \text{ см}^{-1}$ имеют локализацию на различных β -иононовых кольцах. Таким образом, для проведения корректного отнесения и интерпретации колебательных ИК спектров I и II необходимо учитывать колебания не только полиеновой цепи [6], но и β -иононовых колец.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом гибридного функционала плотности B3LYP/6-31G(d) рассчитаны равновесные структуры и ИК спектры полностью *транс*- β -каротина и 15,15'-*цис*- β -каротина. Показано, что для корректной интерпретации колебательных ИК спектров указанных соединений модель полиенового фрагмента оказывается недостаточной и необходим полный учет колебаний β -иононовых колец.

Большинство колебаний полностью *транс*- β -каротина образуют квазивырожденные пары, которые сохраняются для его 15,15'-*цис* изомера. Предположено, что метильные заместители в молекуле β -каротина выполняют защитную роль, экранируя неспаренный электрон от взаимодействия с окружением в возбужденном триплетном состоянии, возникающем в процессе тушения возбужденного триплетного состояния хлорофиллов в фотосинтезирующих белковых структурах.

Авторы выражают благодарность проф. М.О.Сенге за предоставление репринта [4] и проф. Х.Хашимото, приславшему ряд своих работ.

Список литературы

1. А.А.Красновский // Журн. Всес. хим. о-ва. 1986. Т. 31. С. 562—567
2. С.Л.Бондарев // Журн. прикл. спектр. 1997.Т. 64. С. 5—19
3. C.Sterling // Acta Crystallogr.1964. Vol. 17. P. 1224—1228
4. M.O.Senge, H.Hope, K.M.Smith // Z. Naturforsch. 1992. Vol. C47. P. 474—476
5. H.Hashimoto, Y.Sawahara, Y.Okada, K.Hattori, T.Inoue, R.Matsushima // Jpn. J. Appl. Phys.1998. Vol. 37. P. 1911—1918
6. S.Saito, M.Tasumi // J. Raman Spectr. 1983. Vol. 14. P. 310—321
7. M.C.Hutley, D.J.Jacobs // Chem. Phys. Lett. 1970. Vol. 6. P. 269—272
8. M.Tasumi, F.Inagaki, T.Miyazawa // Chem. Phys. Lett. 1973. Vol. 22. P. 515—518
9. H.Hayashi, S.Saito, M.Tasumi // J. Raman Spectr. 1985. Vol. 16. P. 27—31
10. L.Rimai, R.G.Kilpenen, D.Gill // J. Am. Chem. Soc. 1970. Vol. 50. P. 3824—3825
11. F.Inagaki, M.Tasumi, T.Miyazawa // J. Mol. Spectr. 1974. Vol. 50. P. 286—303
12. S.Sufra, G.Dellepiane, G.Masetti // J. Raman Spectr. 1977. Vol. 6. P. 267—272
13. S.Saito, M.Tasumi, C.H.Eugster // J. Raman Spectr. 1983. Vol. 14. P. 299—309
14. S.A.Lee, C.K.Chen, J.B.Page, C.J.Walker // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 84. P. 2497—2502
15. Z.Z.Ho, R.C.Hanson, S.H.Lin // J. Phys. Chem. 1985. Vol. 89. P. 1014—1019
16. A.R.Mantini, M.P.Marzocchi, G.Smulevich // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 91. P. 85—91
17. A.M.Dokter, M.C. van Hemert, C.M. In't Velt, K. van der Hoef, J.Lugtenburg, H.A.Frank, E.J.J.Groenen. J // Phys. Chem. A. 2002. Vol. 106. P. 9463—9469
18. П.Кэри “Применение спектроскопии КР и РКР в биохимии” М.: Мир. 1985.
19. D.Phillip, S.Hobe, H.Paulsen, P.Molnar, H.Hashimoto, A.J.Young // J. Biol. Chem. 2002. Vol. 277.P. 25160—25169

20. M.J.Frisch, G.W.Trucks, H.B.Schlegel et al. GAUSSIAN 03, Revision B.03, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003.
21. К.В.Березин, Е.Н.Тупицын // Журн. прикл. спектр. 2003. Т. 70. С. 622—627
22. К.В.Березин, В.В.Нечаев, Т.В.Кривожижина // Опт. и спектр. 2003. Т. 94. С. 398—401
23. N.Kamiya, J.-R.Shen // Proc. Natl. Acad. Sci. 2003. Vol. USA 100. P. 98—103
24. Фотосинтез: В 2-х т. / Под ред. Говинджи. М.: Мир. 1987.
25. А.Л.Бучаченко, А.М.Вассерман “Стабильные радикалы. Электронное строение, реакционная способность и применение” М.: Химия. 1973.

Таблица 2.

Отнесение частот нормальных колебаний и интерпретация ИК спектров поглощения полностью *транс-β*-каротина и 15,15'-*цис-β*-каротина.

Полностью <i>транс-β</i> -каротин			15,15'- <i>цис-β</i> -каротин		
Опыт [6] ν, CM^{-1}	Расчет ν, CM^{-1} ($I, \text{KM/МОЛЬ}$)	Интерпретация РПЭ, %	Опыт [6] ν, CM^{-1}	Расчет ν, CM^{-1} ($I, \text{KM/МОЛЬ}$)	Интерпретация РПЭ, %
1618w	1635 (37.5)	22C ₅ =C ₆ , 18C ₇ =C ₈ , 8 β_7	1617w	1635 (14.3+9.8)	22C ₅ =C ₆ , 18C ₇ =C ₈ , 8 β_7
1564m	1578 (124.9)	24C ₉ =C ₁₀ , 12C ₁₃ =C ₁₄ , 8 β_{10} , 6C ₁₀ C ₁₁	1565m	1576 (115.2)	16C ₉ =C ₁₀ , 14C ₁₃ =C ₁₄ , 12 $\beta_{10,14}$
1550vw	—		1550vw	1537 (5.4)	24C ₁₃ =C ₁₄ , 10 β_{14} , 10(13m)д
1530vw	—		1520vw	1525 (2.7)	56C ₁₅ =C _{15'} , 14 β_{15} , 12C ₁₁ =C ₁₂
1442m	1495,1458 (177.2)	(CH ₃)д	1441m	1493,1457 (172.5)	CH ₃ д
1396w	1409 (27.0)	24(13m)з, 16(9m)з, 8CC(13m)з, 8 β_{14}	1395vw	1411 (30.6)	40(13m)з, 14 β_{14} , 12 γ (13m)
1383w	1395 (13.4)*	82(5m)з	1381m	1405 (16.8+4.4)	36(1mb,1ma)з, 30(9m,13m)з
1369m	1386 (84.4)	36(13m)з, 14(9m)з, 10 β_{14}	1369w	1374 (65.1+16.8)	24(9m)з, 20 β_{10}
1361m	1370 (52.0)	12(9m)з, 12 β_{10} , 12 $\beta_{14,8}$, 6C ₄ (H ₂)в	1360s	1366 (18.3+11.9)*	40(CH ₂)в
	1366 (32.7)*	36(CH ₂)в, 14CCi	1339w	1346 (12.2)	30 β_{14} , 18(13m)з, 14 β_{15}
1320w	1322 (56.2)	30 $\beta_{8,12,7}$, 14 C ₈ ¹² C ₉ ¹³ , 12 C ₇ ¹¹ =C ₈ ¹²	1320vw	1322 (42.7+7.2)	38 $\beta_{7,8,12}$, 10C ₇ =C ₈
1300vw	1307 (4.6)	40 $\beta_{11,8,12}$, 10C ₁₁ =C ₁₂	1301vw	1309 (3.7+5.7)	34 $\beta_{8,11,12}$, 8C ₁₁ =C ₁₂
1287vw	1295 (18.6)	16 β_{15} , 10C ₁₂ C ₁₃ , 12 $\beta_{8,11}$, 6 γ (13m)	1280w	1282 (8.1+1.8)	14C ₂ (H ₂)к, 10 β_{11} , 8C ₄ (H ₂)к, 4 C ₁ ² C ₆ ³
1268vw	1273 (5.1)	20 β_{11} , 14 β_{12} , 12 β_{15}	1271vw	1278 (8.7+1.2)	26 $\beta_{11,8,12}$, 16C _{4,2} (H ₂)к
1256vw	1260 (24.5)	16(CH ₂)к, 12 C ₂ ² C ₃ ¹ , 10 $\beta_{7,8}$, 8(1ma,1mb)д	1259vw	1259 (16.8+11.3)	16(CH ₂)к, 12 C ₁ ² C ₆ ¹ , 8 $\beta_{7,8}$, 4(1ma)д
			1235vw	1247 (6.2)	24 β_{14} , 12C ₁₂ C ₁₃ , 8 γ (13m)

Табл. 2
Продолжение

1212w	1213 (82.5)*	12(1ma)д, 16(CH2)к, 6CC(1ma), $6C_2^4C_1^3$	1213 w	1212 (57.0+13.5)*	16C ₄ (H2)к, 12(1ma)д, 8CC(1mb)	
1202vw	1205 (31.1)	14(C _{3,4} H2)кр, 12 β , 8(1mb)д, 10CCi	1204w	1204 (11.5+4.7)	18(C _{3,4} H2)к, 14CCi, 8(1mb)д	
				1203 (21.4)	20 β _{10,12} , 10C ₈ C ₉ , 4 γ (9m), 4(9m)д	
1171w	1171 (17.4)	18C ₁₀ C ₁₁ , 10C ₁₄ C ₁₅ , 4C ₆ C ₇ , 12 β	1180vw	1185 (5.2)	18C ₁₀ C ₁₁ , 16C ₁₄ C ₁₅ , 12 β ₁₅	
				1164w	1170 (14.7)*	14CCi, 12(CH2)к, 10(1mb)д, 4 γ (1ma)
1128vw	1132 (35.1)*		18(CH2)к, 6(1ma,5m)д, 8 χ i, 8CCi, 6CCp	1128vw	1132 (22.6+3.6)*	18(CH2)к, 12CCi, 6 χ i, 6(1ma,5m)д
1118vw	1122 (0.5)*		8C ₆ C ₇ , 12(CH2)к, 6CCi, 6 χ i, 6 γ _{3,6,2}	1117vw	-	-
1065vw	1061 (10.0)*		10(5m)д, 10C ₂ C ₃ , 16(CH2)в, 6C ₄ C ₃	1065vw	1061 (6.3+1.4)*	16CCi, 14(CH2)в, 10(5m)д
1045w	1047 (8.6)*		14 $C_4^2C_3^3$, 12(mi)д, 16(CH2)в	1042vw	1048 (5.2+1.7)*	26(1ma,5m)д, 14C ₄ C ₃ , 24C _{3,2} (H2)вк
1029vw	1017 (30.5)		18(13m)д, 18(1mb,5m)д, 6CC(5m), 12CCi	1022vw	1019 (26.2+5.7)	18(13m)д, 10(1mb)д, 6 γ (5m), 6 $C_1^2C_6^3$
	1012 (21.5)		16(5m)д, 14(1ma)д, 10C(1mb,13m)д			
1009m	1007 (43.9)		12(9m)д, 18C(13m,5m)д, 4CC(5m), 8CCi	1009m	1007 (33.5+5.7)	24(mp)д, 12CCi, 6CC(5m), 6CCp
966vs	986 (114.4)		31 ρ ₁₅ , 18 ρ ₁₄ , 11 ρ ₁₂	969vs	984 (81.2+0.8)	17 ρ ₈ , 9 ρ ₇ , 16 ρ _{12,10,11}
950s	969 (11.2)		12 ρ ₁₂ , 10 ρ ₁₁ , 12(CH2)м, 8(mi)д	953vs	974(14.0)	18 ρ ₁₂ , 16 ρ _{8,11} , 12 ρ _{7,10,14}
	968 (13.7)		10 (CH2)м, 6 ρ ₁₂ , 14CCi		970 (7.4+7.3)*	18(CH2)м, 10(mi)д, 18CCi
899w	893 (25.3)		12 (CH2)м, 4 γ _{6,7} , 4 ρ ₁₄ , 10CCi	900w	893 (9.6)	19 ρ ₁₄ , 17 ρ _{11,15,12} , 4(C ₂ H2)м
882w	876 (27.4)*		24CCi, 10(C ₄ H2)м, 6(1ma,5m)д	882m	876S (9.4+11.1)*	20CCi, 10(C ₅ H2)м, 5(1ma)д, 5CC(1ma,1mb)
860vw	859 (4.1)		14(9m,13m)д, 14 ρ _{7,8} , 6(CH2)м, 4 ρ _{10,11}			
844vw	849 (6.6)		12 ρ ₁₂ , 32 ρ	848vw	846 (1.6+1.1)	18(CH2)м, 8 ρ _{12,11,14} , 4 $C_4^2C_3^1$
828m	838 (5.5)		10 ρ ₁₂ , 31 ρ	825w	830 (10.9)	14CC(9m), 8CCi, 6CCp, 6(CH2)м, 4 ρ _{7,8}
				775s	797 (20.6)	71 ρ ₁₅

Табл. 2
Продолжение

790vw	782 (6.9)*		16CCi, 12CC(mi), 6 $\gamma_{4,2}$, 4 (C ₃ H ₂) _м			
732	W	728 (15.0)*	12CCi, 10 χ i, 6(C ₃ H ₂) _м	725w	726 (8.1+4.8)*	12 χ i, 6(C ₃ H ₂) _м , 12CCi
724		–				
653w	653 (2.6)		14 γ (13m), 12 γ_{14} , 16 $\beta_{14,15,12}$, 8 $\gamma_{12,15}$	650w	–	
636vw	631 (14.9)*		36 χ i, 6 C ₄ ¹ C ₅ ²	635vw	636 (3.7+3.7)*	36 χ i, 4 C ₂ ⁵ C ₁ ⁴
602vw	600 (1.3)		12 γ (9m), 10 γ_{10} , 10 $\beta_{10,12,11}$, 8 $\gamma_{12,9,8}$			Малая интенсивность
579vw	569 (14.9)*		16 γ i, 12CCi, 10(CH ₂) _м	582vw	568 (7.2+3.4)*	18 γ i, 12(CH ₂) _м , 10CCi
				538w	534 (16.6)	18 χ p, 18 γ p, 8 $\gamma_{6,7}$
				527vw	527 (8.9)	68 χ p

Примечание. β – изменение углов CCH при CH связях полиеновой цепи; γ – изменение углов CCC; ρ – выход C–H связи из псевдоплоскости полиеновой цепи; χ – изменение двугранных углов; к, в, м – крутильные, веерные и маятниковые колебания CH₂ группы соответственно; з – зонтичные колебания CH₃ группы; д – деформационные колебания CH₃ группы (изменение углов HCH и HCC); i – β -иононовое кольцо; p – полиеновая цепь; нижний индекс для углов определяет номер вершинного атома C; двухиндексное обозначение типа C₄¹C₅² означает изменение длин связей C₁C₂ и C₄C₅. Символом * отмечены частоты колебаний относящиеся к β -иононовым кольцам.

МЕНЕДЖМЕНТ В НАУКЕ

СЕЛФ-МЕНЕДЖМЕНТ И КРЕАТИВНОСТЬ

Б.А. Медведев, А.А. Скапцов, М.А. Поликарпов
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

ВВЕДЕНИЕ

Характеристика развития науки и техники конца XX, начала XXI века – в захватывающем воображении масштабе лавинообразного нарастания потоков научной информации, сокращающимся временем смены инновационных технологий, приращением содержания всех областей знания и сопутствующим, всему этому, ускоряющимся процессам дифференциации и интеграции наук.

Перечисленные факторы Времени бросают прямой вызов [1], как системам образования так и личностным качествам и интеллектуальному инструментарию каждого молодого научного сотрудника – его способности к исследовательской импровизации быстрому принятию неординарных решений, автономности и мобильности, терпению и самообладанию в проведении научной работы. В связи с этим для современного общества, несомненно, актуальна проблема формирования креативных инженеров и ученых, разработки соответствующих философских, педагогических и психологических методик обучения креативности студентов и аспирантов.

В этом контексте, современные проблемы, стоящие перед университетским образованием представляются нам в следующем:

1. В преодолении варварства узкой специализации [2]:

Эрвин Шредингер: «...необходимо сказать: изолированные знания, полученные группой специалистов в узкой области, не представляют какой бы то ни было ценности, они представляют ценность только в синтезе со всеми остальными знаниями и лишь в том случае, когда они в этом синтезе действительно способствуют продвижению к ответу на вопрос: Кто мы?» [3]. Этическая высота этого вопроса близка к другому, заданному В. Вайскопфом: «Человеческое ли дело физика?» [4].

2. В преодолении угрозы шока будущего [5].

3. В формировании креативных личностей по Маслоу [6].

В данной статье нами намечены частные решения этих проблем, в том числе:

1. Развитие сэлф-менеджмента, как составляющей self-culture (возделывания самого себя)

2. Инициирование в контексте принципа дополнительности Бора дуалистического восприятия научного метода [7]. Осознание не только необходимости в методологии естественнонаучного знания, но и его ограниченности в социокультурном измерении.

3. Поиск выхода из «ограды» метода [8] на пути к новой рациональности. Трансляция пригожинского диалога человека с природой:

Илья Пригожин: «Наука – это диалог между человеком и природой, - диалог, а не монолог, как показали концептуальные трансформации, происшедшие за несколько последних десятилетий. Наука стала частью поисков трансцендентального, общих многим видам культурной деятельности: искусству, музыке, литературе» [9].

4. Эвристический подход к моделированию психологической структуры креативной личности.

СЕЛФ -МЕНЕДЖМЕНТ [10,11,12]

Селф-менеджмент /С-М/ – наука управления собой ради успешной жизни и творчества.

С-М для молодых ученых предполагает начальное знание:

1. О своих ощущениях, чувствах, эмоциях и переживаниях.
2. О своем темпераменте.
3. О левом и правополушарном мышлении.
4. О принципе дополнительности Бора в познании.
5. О составляющих креативности.
6. О волевой сфере, или о мотивации и «мужестве быть...»

С-М предполагает обучение:

1. Элементам психологии личности.

2. Способам защиты от стресса.
3. Мобильности, коммуникации и механизмам предотвращения и преодоления конфликтов.
4. Элементам маркетинга и менеджмента [13,14,15].

С-М для научных работников формирует представление о том что:

1. Современному исследователю необходимо владеть маркетингом своего собственного интеллектуального капитала. Homo sapiens является генеральным менеджером своей собственной интеллектуальной организации.

2. Самообразование непрерывно. Мы учимся всю жизнь.

3. Научное исследование это диалог с природой. Это умение поставить вопрос или эксперимент.

4. Управление собой – в последовательном использовании в процессе самообразования принципа дополнительности гуманитарного и специального научного знания с целью формирования, как профессиональных исследовательских навыков, так и креативности личности в целом.

5. «Случайные открытия делают только подготовленные умы» /Блез Паскаль/

СЕЛФ-МЕНЕДЖМЕНТ В ФОРМАТЕ SELF-CULTURE. ФИЛОСОФСКИЙ, ЭТИЧЕСКИЙ И ЭСТЕТИЧЕСКИЙ АСПЕКТЫ

1. С-М ограничен только временем жизни человека и неограничен по содержанию. Его корни восходят к античности: «Человек, познай самого себя»

2. Не только реализовать себя в этой жизни, не только сделать себя инструментом для творчества, но и «сделать себя, как произведение искусства» /Мишель Фуко/

3. Высокая ответственность: «Разум чего-то стоит, лишь на службе у любви». /А. Экзюпери/ и «Где нет любви, там нет и истины» /Л. Фейербах/.

Манифестация С-М для научных работников имеет целью обратить их внимание на возможности само инициирования и активации в психологической структуре личности вакантных уровней сознания, своеобразных *tabula rasa*, творческих состояний сознания, наличие которых создает благоприятные условия для гармоничного проявления в научном поиске всех составляющих креативности.

СОСТАВЛЯЮЩИЕ КРЕАТИВНОСТИ [16,17]

А. Эйнштейн: «Для меня не подлежит сомнению, что наше мышление протекает в основном, минуя символы (слова), и к тому же бессознательно. Если бы это было иначе, то почему нам случается иногда «удивляться», притом совершенно спонтанно, тому, или иному восприятию?» [18].

1. Воображение:

Способность воспринимать реальность в виде символа. Способность представления различных комбинаций архетипов на границе бессознательного.

Воображение, удерживая мысль, сообщает её причудливость фантазии. Воображения нет без музыкальной впечатлительности, без восприимчивости к Слову, без созерцания Прекрасного.

2. Фантазия:

Гёте: «...фантазия витает над чувственностью, и притягивается ею... без неё чувственность слепа, рассудок пуст, а разум ...бессилен... Фантазия и есть то «чуть – чуть», с которого начинается искусство и с которого должна начаться наука...» [19]

3. Вдохновение:

Состояние, в котором проявляется имманентная сущность человека, его истина, суть которой в тождестве жизни и творчества. Иначе говоря, в состоянии вдохновения человек одухотворяет предмет своей деятельности. Так писались и пишутся высокие стихи, музыка и полотна художников, так рождаются произведения искусства и формируется новый взгляд на мир.

Вдохновение – состояние, в котором удивлённый разум возвышен до любящего сердца. Вдохновение, как «любовь - есть творчество нашего бессмертия» /Мигель де Унамуно/.

Вдохновение невозможно без возделывания самого себя.

«Устами младенца глаголет истина», и вдохновение невозможно без сохранения в себе детского восприятия мира, без чувства удивления и восхищения его красотой. Необходимо помнить: «Взрослые - это те же дети, но они об этом забыли» /А. Экзюпери/

Вдохновение невозможно без тонкой организации интеллекта – без самоиронии, без чувства, согласно которому «человек должен хотя бы однажды усомниться во всём» /Р. Декарт/

Вдохновение невозможно без мечты [20], без воли выразить себя в виде символа, без терпения и мужества, без смирения и самообладания, без тяжкого труда и самопожертвования.

4. Интуиция:

Составляющая спонтанности в мышлении. Проявляется, как неожиданный, но долгожданный алгоритм решения проблемы и там, где казалось, исследование зашло в тупик.

Внезапное восприятие нового знания, которое эмоционально воспринимается, как достоверное, не требующее специальных доказательств.

Интуиция, как явление «озарения разума», сопровождается всплеском положительных эмоций, душевным подъемом и вдохновением.

Интуиция «чуждается» рассудочности и тяготеет к безумным идеям.

В ПОИСКЕ МОДЕЛЬНОГО ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ПСИХОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЛИЧНОСТИ

/О неполноте рационального познания и аксиологическом аспекте использования дополнительности гуманитарного и научного знания в образовательном процессе/

Ниже представлен ряд положений без которых презентация модели не представляется адекватной:

1. Об ограниченности разума.

Лев Шестов: «Претензия разума на всеобъемлемость имеет своим источником вкус к ограниченности» [21].

Вольфганг Паули: «Ранее я уже предупреждал о том, что суждения, устанавливаемые путём рациональных формулировок никогда нельзя считать единственно возможными предпосылками человеческого разума» [22].

Вернер Гейзенберг: «Всякое понимание, говорит Паули, есть длительный процесс, который начинается в сфере бессознательного задолго до того, как содержание сознания сможет получить рациональную формулировку. Архетипы играют роль искомым мостов между чувственными восприятиями и идеями» [23].

Нильс Бор: «...я хочу обратиться к следующему вопросу... о том, существует ли поэтическая, или духовная, или культурная истина, отличная от истины научной» [24].

2. О гармонии разума и чувства в познании.

Аспект научного познания ограничен собственной методологией. Восприятие целостной картины мироздания (также, как и его фрагментов) ущербно без его художественного осмысления.

Нильс Бор: «Причина, почему искусство может нас обогатить, заключается в его способности напоминать нам о гармониях, недостижимых для систематического анализа» [24].

3. О принципе дополнительности Бора.

От неполноты рационального познания естественно обращение к принципу дополнительности Бора, следуя которому можно считать, что не только «различные человеческие культуры дополнительны друг к другу» [25], но также и составляющие мировой культуры, и в частности, искусства и науки, художественное и научное познание реальности.

Вольфганг Паули: «Наиболее удовлетворительным было бы такое положение, когда физическое и психическое можно было бы рассматривать, как дополняющие друг друга аспекты одной и той же действительности...» [26].

Аксиологическая сторона этого подхода в отражении единства мира, единства познающего и познаваемого. В этом контексте отметим работы [27,28,29].

4. О гносеологических корнях.

Развитие модели психологической структуры личности предполагает обращение к гносеологическим корням: Художественное и научное познание имеют своим источником мифотворчество и представляют высокий труд коллективного бессознательного. Наши открытия делаются в соавторстве с ушедшими. «Стихослагающее существо мышления хранит силу истины бытия» /Мартин Хайдеггер/

5. Об императиве художественного восприятия.

Полагается, что:

- Художественное познание выше научного в силу его безрассудности. Об этом говорится в афоризме О. Уайльда: «Всякое искусство абсолютно бесполезно» и, косвенно, у Шредингера [30]

в названии и содержании главы: «Практические достижения науки, стремящиеся стереть её истинный смысл».

- Художественное познание выше научного в виду его Блага.
- Художественное познание ближе к постижению истины – его предмет Прекрасное. Эстетическое восприятие художественного образа задаёт высоту научного поиска. Художественность космического восприятия мироздания Пифагором и Аристотелем на двадцать веков предшествовала времени возникновения западноевропейской науки. Вернер Гейзенберг: «И красота природы отражается в красоте наук о природе» [23, стр.268].

6. О метафоричности научного мышления.

«В начале было Слово». Ранней традиции западноевропейского научного мышления, которое с достаточным основанием можно было бы назвать художественным, были присущи и литературный стиль изложения и метафоричность. Яркий пример – трактаты Коперника и Кеплера и, конечно «Диалог о двух главных системах мира...» Галилея.

Экскурс в область истории физики показывает, что в период перехода от одной научной парадигмы к другой, когда старые понятия уже не работают, а новые еще не до конца сформулированы, исследователю, нередко ничего не остаётся, как довериться своей интуиции и для интерпретации новых экспериментальных результатов использовать аналогии, сравнения, метафоры, включая и эмоционально окрашенные понятия. Так возникли представления о планетарной модели атома, об электронном облаке, о начальном представлении спина электрона в виде вращающегося волчка, об «очарованных» и «странных» частицах и т.д.

Таким образом, (и мы с этим согласимся) «Метафоры базисные для гуманитарных дисциплин, приобретают параметры методологической универсальности. Их...употребление приводит к эвристической постановке новых научных проблем, открывает направления междисциплинарной и трансдисциплинарной интеграции научного знания» [31].

КВАНТОВО-ОПТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИИ В ДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПСИХОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КРЕАТИВНОЙ ЛИЧНОСТИ

«Сознание – дискретный феномен»

К.Г. Юнг [32]

По аналогии с квантованным энергетическим спектром электрона в атоме наша модель представляется в виде дискретного набора уровней сознания, сходящихся к «нижней «границе континуального спектра архетипов коллективного бессознательного».

1. Концептуальная преемственность модели:

а) предлагаемая модель содержит аксиоматическое платоновское представление об априорности знания;

б) модель сохраняет все позитивные элементы представлений З.Фрейда [33] и К.Г. Юнга [34] о взаимодействии уровней сознательного, личного бессознательного и коллективного бессознательного в трёхуровневой структуре психики человека;

в) модель развивает идеи К. Левина [35] об актуальности привнесения физических понятий и представлений в область аналитической психологии.

2. Новизна.

2.1 Введение понятия *творческого состояния сознания* в эвристической модели психологической структуры креативной личности.

Психологический аспект:

- По аналогии с представлением о дискретности изменённых состояний сознания (ИСС) Чарльза Тарта [36], постулируется положение о наличии в психологической структуре креативной личности устойчивых творческих состояний сознания.

- Творческое состояние сознания (ТСС) лишено двусмысленности моральной оценки ИСС, инициируемых для исследования стимуляции креативной деятельности психоделическими агентами, фармакологическими средствами, токсическими веществами, гипнозом и т.д.

- Стимулирование ТСС, исключительно, с помощью гуманитарных наук (философии, истории мировой цивилизации, древних языков, права и т.д.) и искусства (музыки, поэзии, танца...) носит этический и эстетический характер. В этом случае, природа наших чувств не подвергается насилию, как это имеет место при индуцировании ИСС.

- По сравнению с нормальным сознанием, ТСС не является рассудочным и характеризуется повышенной способностью к образному мышлению, восприятием довербальных форм и образов. Метафорическое выражение ТСС, по нашему мнению, в строчке Бориса Пастернака – «Натянутая тетива тугого лука».
- В ТСС - предощущение экстремальности интеллектуального и эмоционального переживания. Разум на границе чувства.
- В ТСС – функциональная асимметрия деятельности правого и левого полушария мозга минимизирована. Разум и чувство пребывают в гармонии, «равно» дополняя друг друга.

Философский аспект:

- Творческое состояние сознания - имманентно духовности интеллекта в его направленности на объект познания.
- ТСС – суть интенциональности всех составляющих креативности.
- ТСС – состояние сопричастности познающего субъекта к познаваемой реальности.
- Гносеологические корни творческого состояния сознания в почве культурного наследия человечества.

2.2 Расширение когнитивных представлений в области философии познания и психологии мышления.

- Используя, принцип дополнительности Н. Бора и юнговского положения о компенсационных отношениях сознательного и бессознательного в психике человека модель синтезирует элементы художественного и научного познания мира при подходе к моделированию психических аспектов творчества.
- Модель приближает исследователя к пониманию природы интуиции и воображения, как феноменов в психической деятельности.
- Модель дает возможность описания интуитивных процессов в мышлении в виде «квантовых», скачкообразных переходов с переносом пробразов знания из континуума коллективного бессознательного в психологической структуре личности на один из вакантных уровней сознания. При описании инсайта вводится представление об «энергетически» пороговом характере его проявления и используются квантово-оптические аналогии с вероятностями спонтанных и индуцированных переходов электронов в атомах и молекулах.
- Модель дает качественное представление о догматичности мышления или его фантазийности при нарушении гармонии в работе левого и правого полушария мозга.
- Модель описывает процессы дискурсивного мышления в виде ступенчатых переходов между подуровнями сознания. Используются аналогии с многофотонными процессами в многоатомных молекулах.
- Модель отражает позитивную роль гуманитарного знания для инициации проявления интуиции в научном поиске.
- Квантовый характер модели приближает к пониманию явления сновидений и генерации возможных открытий в состоянии сна в предположении маятниковых качаний (модуляции) многоуровневой структуры сознания за счет циркадных биологических ритмов.
- Модель расширяет возможности селф-менеджмента для творчества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Намеченное выше развитие представлений о селф-менеджменте в духе self-culture, интегрированные представления о составляющих креативности для творчества, введение понятия творческого состояния сознания и переходов в дискретно континуальной модели психики личности, наконец, предложенный нами подход к моделированию психологической структуры креативной личности, позволяют говорить о дальнейших исследованиях в областях:

- а) разработки методики усиления креативности выпускников, магистрантов, аспирантов и молодых ученых университета;
- б) развития методологии гуманизации и гуманитаризации физического образования с целью повышения творческого потенциала студентов естественнонаучных факультетов;
- в) формирования динамического аспекта на природу творчества при заимствовании психологией сознания квантово оптических аналогий из области физики.

В заключение авторы выражают искреннюю признательность профессору В.В. Тучину за поддержку работы.

Список литературы

1. Вызов познанию. Стратегии развития науки в современном мире. Ред. Н.К. Удумян // М.: Наука, 2004. 475с.
2. Ортега-и-Гассет Х. “Восстание масс” М.: ООО «Изд.АСТ». 2003. С. 101-107
3. Э. Шредингер “Наука и гуманизм” Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2001. С.13
4. В.Ф. Вайскопф “Человеческое ли дело физика?” Проблемы преподавания физики. Серия «Физика» 1978. №2. С.45-95
5. Э. Тоффлер “Шок будущего” М.: «АСТ». 2001. 560с.
6. А.Г. Маслоу “Дальние пределы человеческой психики” «Евразия», С-П. 1999. С.108-113.
7. Бор Нильс “О понятиях причинности и дополнительности. Избранные научные труды в двух томах” М.: Наука. 1971. Т.2. С.391-398.
8. Фейерабенд Пол “Против метода. Очерк анархистской теории познания” М.: АСТ МОСКВА: ХРАНИТЕЛЬ. 2007. С.295.
9. Пригожин Илья “Определено ли будущее?” Москва – Ижевск: Институт комплексных исследований. 2005. С.126.
10. Силбер Ли “Карьера для творческого человека. Курс выживания в джунглях современного бизнеса” М.: ООО «Добрая книга». 2002. 384с.
11. Boris A. Medvedev and Karine R. Babayan // Proc. SPIE. 2007. Vol. 6535. 653525.
12. Б.А. Медведев // Проблемы и перспективы развития непрерывного профессионального образования в эпоху социальных реформ. Сб.научных трудов Третьей Международной.заочной научно-методической конф Издательство «Научная книга». 2006. Ч.2ю С.79-88.
13. Котлер Филипп “Основы маркетинга” М.: Изд. «Прогресс». 1990.
14. Шмит Бернд “Эмпирический маркетинг. Как заставить клиента чувствовать, думать, действовать, а также соотносить себя с вашей компанией” М.: ФАИР-ПРЕСС. 2001. 400с.
15. Общий менеджмент. Ред. А.К. Казанцев. // М.: «Инфра-М». 1999
16. Розин Вадим “Мышление и творчество” М.: ПЕР СЭ. 2006. 360с
17. Е.Л. Фейнберг “Две культуры. Интуиция и логика в искусстве и науке” Фрязино: «Век 2». 2004. 288с.
18. А. Эйнштейн “Автобиографические заметки. Собрание научных трудов в четырёх томах” М.: Наука. 1967. Т.4. С.261.
19. Л.Г. Бергер “Эпистемология искусства” М.: Информ. – изд. агентство «Русский мир». 1997. С.45.
20. Н.В. Омельченко “Экзистенциальное поле личности” Человек в современных философских концепциях. Материалы 4-ой международ. конф., г. Волгоград 28-31 мая 2007г., Изд-во ВолГУ 2007. Т. 1. С.26-35.
21. Шестов Лев “Potestas clavium (Власть ключей)” М.:АСТ МОСКВА:ХРАНИТЕЛЬ. 2007. С.64.
22. В. Паули “Физические очерки” М.: Наука. 1975. С.146.
23. В. Гейзенберг “Значение красоты в точной науке. В сб.Шаги за горизонт” М.: Прогресс. 1987. С.268-282.
24. Бор Нильс “Единство знаний Избранные научные труды в двух томах” М.: Наука. 1971. Т.2. С.493.
25. Бор Нильс “Философия естествознания и культуры народов. Избранные научные труды в двух томах” М.: Наука. 1971. Т. 2. С.280-287.
26. В. Паули “Физические очерки” М.: Наука. 1975. С.172
27. А.Г. Роках “От физики к психике” Саратов: Изд. ГосУНЦ «Колледж». 2003. 197С.
28. Е.Ю. Завершнева //Вестник МГУ, сер. «Психология». 2001. №4. С.67-77.
29. М.Б. Менский // Вопросы философии. 2004. №6. С.64-74.
30. Э. Шредингер “Наука и гуманизм” Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2001. С.15-17.
31. А.А. Меньшиков //Научный журнал «Фундаментальные исследования».2007. №4.
32. К.Г. Юнг “Очерки по аналитической психологии” Мн. ООО «Харвест». 2003. С.280.
33. З. Фрейд “Психология бессознательного” М.: Мир. 1990.
34. К.Г. Юнг “Архетип и символ” М.: Ренессанс. 1991. 304С.
35. К. Левин “Теория поля в социальных науках” СПб. 2002.
36. Ч. Тарт “Изменённые состояния сознания” Мн.: ЭКСМО. 2003. 288С.

ПЕРСОНАЛИИ



К 70-ти летию
Заслуженного работника высшей школы РФ,
заведующего кафедрой прикладной оптики и спектроскопии
физического факультета СГУ,
профессора, доктора физико-математических наук
Валентина Ивановича Березина

Березин В.И. родился 27.12.1937г. в г. Саратове. Закончил 19 среднюю школу с золотой медалью в 1955 году, а затем кафедру теоретической физики физического факультета СГУ в 1960 году. Имеет педагогический стаж работы в СГУ 45 лет, заведует кафедрой 25 лет, имеет стаж профессора 22 года.

Подготовил 10 кандидатов наук и был научным консультантом по 2-м докторским диссертациям, участвует в работе диссертационных советов СГУ более 30 лет, в одном из которых в настоящее время является заместителем председателя совета.

В течение 10 лет был членом УМО “Физика”, возглавлял секцию молекулярной физики Поволжского методического совета АН СССР.

За последние 10 лет опубликовал монографию и 2 учебных пособия, участвует в работе ГЭК СГУ, является председателем ГАК Астраханского госуниверситета по специальности “Физика”.

Избран академиком Международной академии наук высшей школы, академиком Академии проблем качества РФ, действительным членом Нью-Йоркской академии наук.

В 1998 году присвоено почетное звание “Заслуженный работник высшей школы РФ”.

Принимает активное участие в общественной жизни факультета и университета- 5 лет был председателем профбюро физического факультета, 18 лет являлся членом Ученого совета СГУ. Награжден грамотой губернатора Саратовской области.

10 лет был деканом физического факультета (1989-1999г.г.). Большой практический опыт позволил ему создать на факультете творческую атмосферу. Были расширены связи факультета с промышленными предприятиями, академическими институтами, школами и лицеями путем создания 13-ти филиалов кафедр, два из которых созданы в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна). При непосредственном участии Березина В.И. на факультете была открыта новая специальность “Биофизика” и созданы 2 новых кафедры- кафедра теоретической и математической физики и кафедра лазерной и компьютерной физики.

Организаторские способности Березина В.И. в области научно-педагогической деятельности проявились на ранней стадии его творческой карьеры, когда в период 1967-69 г.г. он заведовал кафедрой физики Конакрыйского университета (Гвинея). Он свободно владеет французским языком. В этот период им с успехом были прочитаны на французском языке курсы лекций по физической оптике, атомной физике и спектроскопии. Дипломные работы, выполненные под руководством Березина В.И., позволили выпускникам Конакрыйского университета поступить в аспирантуру в российские вузы. На физическом и химическом факультетах СГУ им прочитано 3 общих курса и 10 спецкурсов.

Круг научных интересов Березина В.И. широк, начиная от задач, связанных с проблемами ресурсосбережения, экологии, применения жидких кристаллов в устройствах отображения информации, и заканчивая работами по разработке математических методов и алгоритмов решения обратных спектральных задач, которые широко используются в физике, химии, биологии и биофизике. Общий список его научных публикаций содержит более 200 работ.

Кафедра, руководимая Березиным В.И., поддерживает тесные научные связи с ведущими научными центрами и университетами России, ближнего и дальнего зарубежья. Она выступает в качестве ведущей организации при защитах кандидатских и докторских организаций, а ее руководитель - в качестве официального оппонента на защитах диссертаций разного уровня. Только в 2007 году кафедра выступила в качестве ведущей организации при защитах двух кандидатских диссертаций для Томского университета, Уфимского научного центра РАН и одной докторской диссертации для Казанского университета.

Березин В.И. создал в 2002 году межкафедральную лабораторию “Квантовых моделей и молекулярного моделирования”, в которой только за 3 года (2004-2006г.г.) было защищено 7 кандидатских и 1 докторская диссертация.

Он вошел в список выдающихся людей XX-го столетия в области образования и науки, опубликованный Английским биографическим обществом в честь Миллениума.

Березин В.И., как признанный специалист в области молекулярной спектроскопии, объединяет вокруг себя молодежь и научные кадры г. Саратова, работающие в области оптики и спектроскопии. Являясь в настоящее время лидером признанной в мире саратовской школы спектроскопистов, Березин В.И. достойно укрепляет научные традиции, созданные основоположниками этой школы профессорами Ковнером М.А., Свердловым Л.М., Ковалевым И.Ф.

Физический факультет СГУ представил Березина В.И. к присвоению звания “Почетный профессор СГУ”.

Сотрудники физического факультета СГУ, коллеги и ученики сердечно поздравляют Березина Валентина Ивановича с 70-ти летним юбилеем и желают многих лет жизни, здоровья, семейного благополучия и творческих успехов на благо России.